

令和元年6月21日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17973

研究課題名(和文) 傾斜Snめっき法によるナトリウムイオン二次電池用負極材・集電体複合電極の作製

研究課題名(英文) Synthesize of negative electrode inclined Sn-Cu based material for sodium ion secondary battery

研究代表者

岡本 尚樹 (Okamoto, Naoki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：80405349

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：レアメタルフリーの二次電池であるNaイオン二次電池用負極材として、新規Snめっきと集電体のCuからなるSn-Cu傾斜材料からなる電極の作製を検討した。この特徴は、通常の合金めっきでは、負極全体がSn-Cu合金となることで、導電性が低くなっていた欠点を、純Snを負極材側に、純Cuを集電体側に配することで、SnとCuがそれぞれ持つ放電容量と導電性を失うことなく、負極を構成できた。また、傾斜材料により構成される負極では、SnとCuの組成が連続的に変化するため、明確なSnとCuとの界面が存在せず、界面に起因するサイクル特性の低下を大幅に抑制することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

わが国におけるエネルギーおよび元素戦略の観点から、レアメタルを用いない新規二次電池の開発は重要な課題である。中でもNaイオン二次電池は定置用大型蓄電池としての応用が期待されている。本件においては、Naイオン二次電池用負極材として、新規Snめっきと集電体のCuからなるSn-Cu傾斜材料からなる電極の作製を検討した。本研究で開発された電極は従来の合金電極のように放電容量や充放電速度を大きく損なうことなく、繰り返し充放電回数(サイクル特性)を向上させることに成功しており、レアメタルを用いない新規二次電池の実用化に大きく寄与するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Na-ion batteries have much attention as a replacement of Li-ion batteries. They have relatively low redox potential (0.3 V larger than that of Li/Li+), and use miner metal free members. We focused Sn has high theoretical capacity (847 mAh/g) which is more than three times larger than hard carbon.

There still remains the issue as regards the discharge capacity is decreased with increasing the number of charge-discharge cycles by volume expansion of electrode due to the formation of Sn-Na alloy. In case of using Sn electrode as negative electrode, Na⁺ is intercalated in Sn and form Na-Sn alloy in charging process. We made inclined Sn-Cu alloy which has nano-sized or amorphous grain to alleviation volume expansion with using electrodeposition and pulse deposition method. Sn-Cu electrode showed good cycle characteristic (>50 cycles) and discharge capacity (> 120 mAh/g) at a SOC of 50 %.

研究分野：電気化学，材料化学，化学工学

キーワード：ナトリウムイオン二次電池 スズ スズ-銅合金 二次電池 ナトリウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は様々なポータブル電子機器に使用されている。今後は電気自動車のバッテリーや再生可能エネルギー貯蔵装置への転用も本格的なものになると考えられている 1)。しかしそのためには、材料となるレアメタルの供給不安やコストの削減といった問題に対処しなければならない 1,2)。

そこで注目を集めているのがナトリウムイオン電池である。これは豊富な資源であるナトリウムを電荷担体としており、電極にレアメタルフリーな材料を用いることで大幅なコストダウンが可能な電池として位置づけられている。現在、この電池の負極材としては炭素系材料(容量約 300 mAh/g)³⁾が主流となっているが、Sn を用いると 2.5 倍以上の容量 (847 mAh/g)³⁾を得られることが知られている。しかし、Sn を負極材として用いる際、充放電時の体積変化により負極材が集電体から剥離することでサイクル特性が低下することが問題となっている 2)。この対策としては Cu や Ni といった不活性物質と Sn を合金化させ体積膨張の影響を緩和する負極が報告されている 4)が、不活性物質が単純に混在するのみでは、不活性物質が混入することによって容量が減少するというデメリットが大きく成り、Sn が持つ高い容量を十分に発揮することができない。

参考文献

- [1] DOE Advanced Battery R&D Program (2014)
- [2] Do-Hwan Nam et al. Phys.Chem.C, 118 20086-20093 (2014)
- [3] N.Yabuuchi et al. Chem. Rev. 114 11636-11682 (2014)
- [4] Min Gyu Kim et al. Adv. Mater. 22 5154-5158 (2010)

2. 研究の目的

そこで、本申請では、それらの知見を応用して、負極材の新規 Sn めっきと集電体の Cu により Sn - Cu 傾斜材料を作製することを検討した。この特徴は、通常の合金めっきでは、負極全体が Sn - Cu 合金となることで、導電性が低くなっていた欠点を、純 Sn を負極材側に、純 Cu を集電体側に配することで、Sn と Cu がそれぞれ持つ放電容量と導電性を失うことなく、負極を構成できると考えられる。加えて、従来の負極では Sn と Cu の境界が明確な界面をもつことで、充放電時に生じる Sn の体積膨張による応力が Sn 負極材と Cu 集電体の界面に集中してサイクル特性の低下を招くことが考えられるが、本申請で作製する傾斜材料により構成される負極では、Sn と Cu の組成が連続的に変化するため、明確な Sn と Cu との界面が存在せず、界面に起因するサイクル特性の低下を大幅に抑制できるものと推測される。

3. 研究の方法

本申請においては、Sn - Cu 傾斜材料によるナトリウムイオン二次電池用負極の作製を目的とし、さまざまな組成および組成変化を有する傾斜材料を作製する。その中で、

傾斜材料の構造による各種電池特性 (放電容量、サイクル特性、導電性など) の変化とそれらに影響する構造的要因の検討

傾斜材料に適した Sn めっき膜の構造の検討

充電時のナトリウムイオンの吸蔵に寄与する Sn - Cu 合金組成の調査を実施する。

それらの検討を通じて、各種電池特性に優れたナトリウムイオン二次電池用負極を作製するとともに、Sn めっき膜中に形成されるアモルファス相の各種電池特性への寄与、各種 Sn-Cu 合金に形成される各種 Sn - Cu 金属間化合物へのナトリウムイオンの吸蔵機構について明らかにすることを検討した。

4. 研究成果

Fig.1 に硫酸浴(浴S)とリン酸浴(浴P)から成る 2 種類の電解浴において、定電流電析で Sn-Cu 電析を行ったサンプルと硫酸浴で Sn 電析により作製したサンプルの充放電試験結果と各サンプルの組成分析結果を示す。

硫酸浴では電流密度 80 mA/cm² で作製したサンプルが、リン酸浴では 50 mA/cm² で作製したサンプルが良好なサイクル特性を示した。最も良好なサイクル特性を示したサンプルはリン酸浴で 50 mA/cm² で作製したサンプルで 10 サイクルにおいて 300 mAh/g 以上を、30 サイクルにおいて 50 mAh/g 以上を維持した。

また両浴とも、高電流密度にすると薄膜中の Sn の組成が増加傾向にあると分かった。

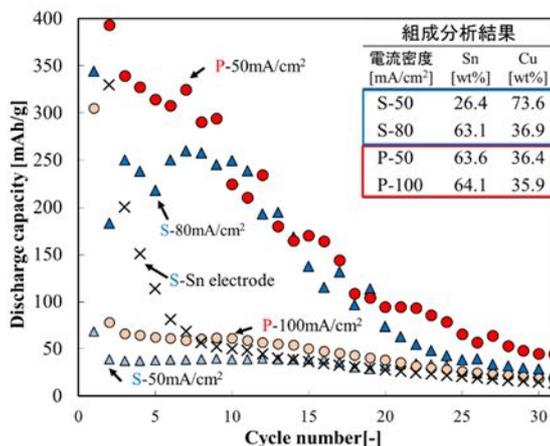


Fig. 1 Cycle performances of Sn-Cu electrodes.

次にこれらのサイクル特性の違いについて考察するため、二種の浴で作製したサンプルの表面 SEM 画像を Fig.2 に示す。硫酸浴で作製したサンプルは粗大な結晶が多く見られた。一方、リン酸浴で作製したサンプルは硫酸浴で作製したサンプルに比べ、大小の結晶が存在し結晶サイズは 0.2-1.0 μm 程で、樹状のように結晶成長をしている事がわかった。

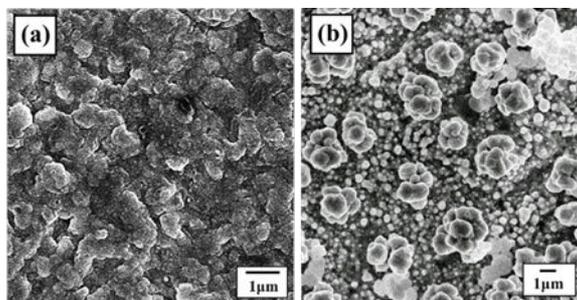


Fig.2 Surface morphology of Sn-Cu electrodes. (a) Sulfate bath (b) Pyrophosphate bath.

次に、硫酸浴において作製したサンプルの X 線回折測定を行った際の回折パターンを Fig.3 にリン酸浴において作製したサンプル

の回折パターンを Fig.4 に示す。Fig.3 より硫酸浴で作製したサンプルは、電流密度が高くなるにつれて Sn と Cu_6Sn_5 の各面のピークがシャープになり低電流では観察されなかった Sn(301)(321)のピークも観察されるようになった。一方、Fig.4 を見ると、リン酸浴において作製したサンプルでは、 Cu_6Sn_5 (211)のピークに対する Sn(200)のピークの強度が硫酸浴の各サンプルに比べて強くなっている事が分かった。50 mA/cm^2 で作製したサンプルは Sn の(400)面と Cu_6Sn_5 の(422)面のピークが新たに観察されている事が分かった。以上より Fig.1 の結果と併せると Sn 相と Cu_6Sn_5 相が共存し、かつ Cu_6Sn_5 ピークに対する Sn のピーク強度が強いサンプルで良好なサイクル特性が得られることが分かった。

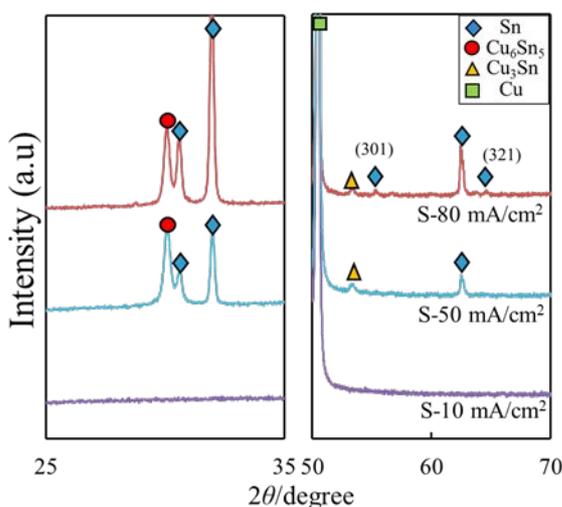


Fig.3 XRD pattern of Sn-Cu electrodes made from sulfate bath.

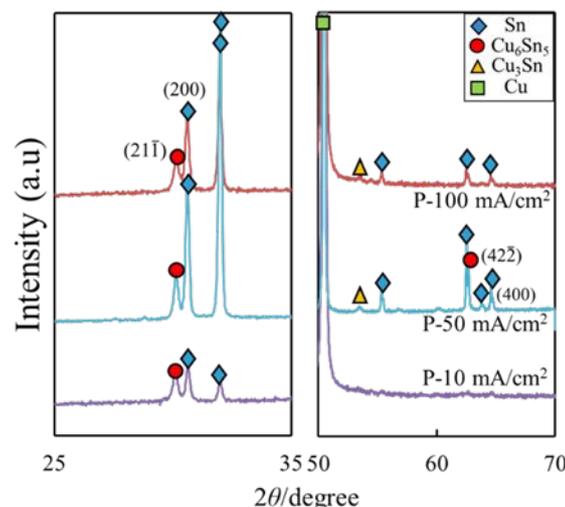


Fig.4 XRD pattern of Sn-Cu electrodes made from Pyrophosphate bath.

これら Sn-Cu 合金を用いた検討において、浴種および結晶構造の違いとサイクル特性との相関性を詳細に検討した研究例は他に無く、極めてユニークな成果を得ることが出来た。

次に材料の傾斜化および層状構造を有する合金電極の作製と評価を行った。作製した電極構造の模式図を Fig.5 に示す。

まず、リン酸浴を用いて、電析時の電流密度を電極下部から上部にかけて電流密度に傾斜をかけて電析を行う傾斜電流電析で傾斜構造電極を作製した (Fig. 5 左)。次に、リン酸浴を用いて Sn-Cu 合金を成膜した後、Sn 膜を成膜し、Sn 層と Sn-Cu 合金層の二層構造を持つ電極 (Fig. 5 右) を作製した。傾斜電流電析で作製したサンプルと定電流電析で作製したサンプルの断面 SEM 画像の比較と EDX による組成分析結果の比較を Fig.6 (a)(b), Table 1 に、二層構造を持つ電極の断面 SEM 画像の比較と EDX による組成分析結果の比較を Fig.6 (c), Table 1 にそれぞれ示す。

組成分析結果を見ると、定電流電析で作製したサンプルは断面の組成が均一に近く、傾斜電流電析によって作製したサンプルは銅箔との界面付近は比較的銅の含有



Fig. 5 Schematic model of Sn-Cu inclined/double layer electrode.

Table 1 Cross section EDS analysis of Sn-Cu electrodes.

Point	1	2	3	4	5	6	7	8
Sn [wt%]	55.6	61.8	66.6	64.1	62.9	65.0	63.3	87.4
Cu [wt%]	44.4	38.2	33.4	35.9	37.1	35.0	33.7	12.6

率が高く、電極表面付近はスズの含有率が高く断面の組成に傾斜のある電極が作製できた事がわかった。一方、二層構造を持つ電極では、Fig.6 (c)と組成分析結果を見ると、下層部はSn-Cu合金膜と同等の組成を示し、上層部はSnの含有率が大きいといった二層の膜が形成できている事が確認できた。これらのサンプルの充放電試験結果をFig.7に示す。Fig.7より傾斜構造、二層構造を持つサンプルは定電流電析で作製したサンプルよりも良好なサイクル特性を示す事がわかった。最も良好なサイクル特性を示すサンプルはSn層とSn-Cu合金層の二層構造を持つサンプルであり、50サイクルにおいて約120 mAh/gの放電容量を維持した。

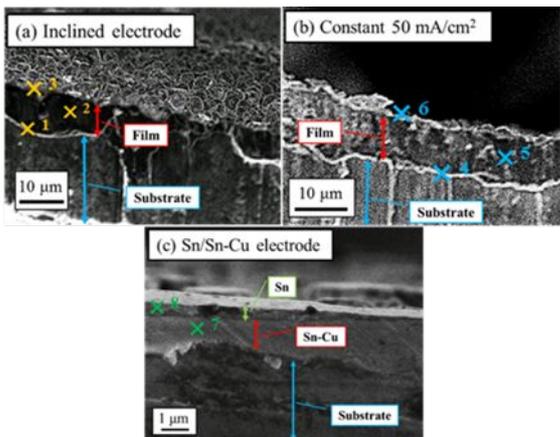


Fig.6 Cross section morphology of (a) Inclined electrode (b) Constant 50 mA/cm² (c) Sn/Sn-Cu electrode.

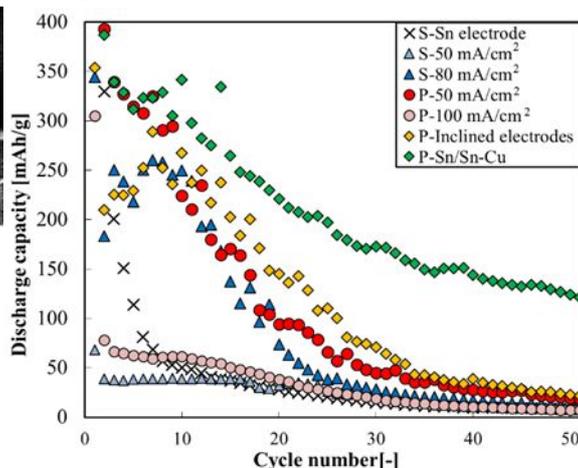


Fig. 7 Cycle performances of Sn-Cu electrodes.

次に、リン酸浴(50 mA/cm²)で作製したサンプルと二層構造電極(Sn/Sn-Cu)の充放電曲線をFig.8,9に示す。右下がり放電曲線、右上がり充電曲線であり、それぞれ充放電サイクルの4、15サイクル目のグラフを示している。図中に破線(実線)で示すように充放電曲線には電位が平坦になる領域(プラトー)が存在し、プラトーが形成される電位よりNa-Sn合金形成過程を考察することができる。両グラフのプラトー形成電位よりTable 3に示すような反応機構を想定した。5)

リン酸浴(50 mA/cm²)で作製したサンプルも二層構造電極も4サイクル目も15サイクル目も4段階のプラトーを形成している事が分かる。

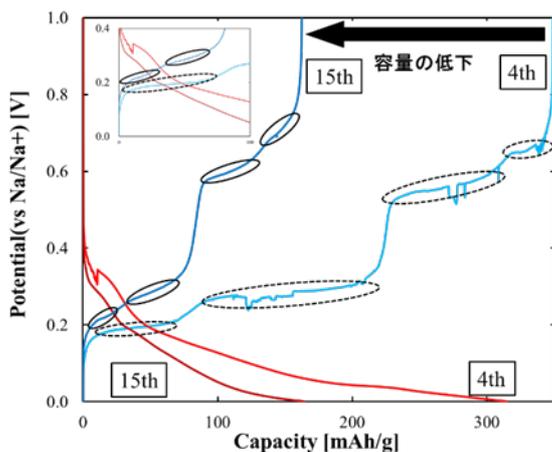


Fig.8 Charge-Discharge curves of Sn-Cu inclined electrode made from pyrophosphate bath.

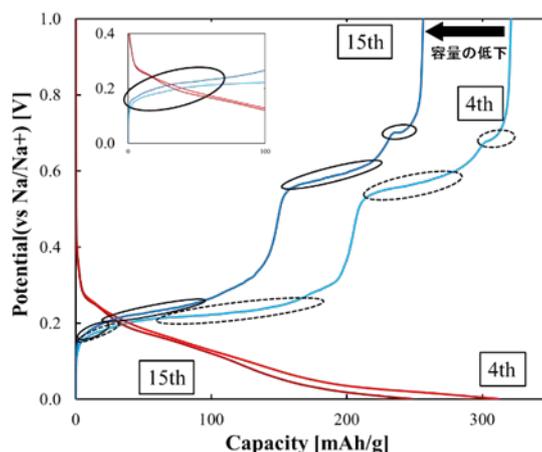


Fig.9 Charge-Discharge curves of Sn/Sn-Cu double layer electrode made from pyrophosphate bath.

Fig.8,9の充放電曲線から、サイクル特性の低下は負極の劣化によるものが大きく寄与しており、Sn層とSn-Cu合金層の二層の電極構造を持つ電極を作製する事で負極劣化を緩和できたのではないかと考えられる。浴変更や傾斜電流電析、Sn層とSn-Cu合金層の二層構造を作製する事によって、SnとCuの利点を最大限に活かすことのできる電極構造を作製し、サイクル特性を改善することができた。最も良好な特性を示したのは、二層構造(Sn/Sn-Cu)を持つサンプルであり、50サイクル、約120 mAh/gの放電容量を維持した。

浴種の違いによりサイクル特性に違いが見られるという結果は当初予測していなかった結果であり、画期的な事実であった。また、単純な傾斜構造よりも二層構造が、サイクル特性の向上において有効であるという新たな事実を示すことが出来た。これらは、今後の二次電池用負極材料の開発において極めて有効な知見と考えられる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

N. Okamoto, K. Kikuchi, K. Morita, T. Saito
Synthesize of Negative Electrode Composed 3D Nano-Structures and Sn Based Material for Sodium Ion Secondary Battery 査読有り
Proc. of 2018 International Conference on Electronics Packaging and iMAPS All Asia Conference, Vol. 1, 234-237(2018)

N. Okamoto, K. Kataoka and T. Saito
Sulfide Semiconductor Materials Prepared by High-Speed Electrodeposition and Discussion of Electrochemical Reaction Mechanism 査読有り
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 56, 07KC01-1-3 (2017)
<https://doi.org/10.7567/JJAP.56.07KC01>

N. Okamoto, K. Morita, T. Saito
Sn Negative Electrode Consists of Flexible 3D Structures for Sodium Ion Secondary Batteries 査読有り
ECS Trans., Vol. 75, 59-66 (2017)
10.1149/07522.0059ecst

K. Morita, N. Okamoto, T. Fujiyama, T. Saito. K. Kondo
Sn Negative Electrode Consists of Amorphous Structures for Sodium ion Secondary Batteries 査読有り
MRS Advances, Vol. 1, 409-414 (2016)
10.1557/adv.2016.117

〔学会発表〕(計 28 件)

N. Okamoto, K. Kikuchi, K. Morita, T. Saito
Synthesize of negative electrode composed 3D nano-structures and Sn based material for sodium ion secondary battery
ICEP-IAAA2018 (国際学会)(2018)

岡本尚樹

電析を用いた 3次元ナノ構造体を集電体とする Na イオン二次電池用 Sn 系負極材の開発
JIEP 2018 ワークショップ (招待講演) (2018)

N. Okamoto, H. Tamura, and T. Saito
Synthesizing Sulfide Semiconductor Materials by using High-speed Electrodeposition and its applications
ADMETA サテライトワークショップ (招待講演) (2018)

N. Okamoto, H. Yukawa, H. Tamura, and T. Saito
Sulfide Semiconductor Materials prepared by High-speed Electrodeposition and Discussion of Photoelectrochemical Reaction
ADMETA Plus 2017 (国際学会) (2017)

N. Okamoto, K. Morita, T. Saito
Sn Negative Electrode Consists of Flexible 3D Structures for Sodium Ion Secondary Batteries
PRiME 2016/230th ECS Meeting (国際学会) (2016)

N. Okamoto, K. Kataoka and T. Saito
Sulfide Semiconductor Materials prepared by High-speed Electrodeposition and Discussion of Electrochemical Reaction Mechanism
ADMETA PLUS 2016 (国際学会) (2016)
1名のみにも与えられる ADMETA Poster Award 2016 を受賞

〔図書〕(計 1 件)

岡本 尚樹(分担執筆) 他 103名

情報技術協会

次世代電池用電極材料の高エネルギー密度、高出力化

2017年、総ページ数：602(357-363)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当無し

(2) 研究協力者

該当無し

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。