

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：13601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06838

研究課題名(和文) めっき法による三次元多孔質構造を有する集電体一体型ナトリウム二次電池負極の創製

研究課題名(英文) Development of roughened current collector by an electroplating method

研究代表者

清水 雅裕 (SHIMIZU, Masahiro)

信州大学・学術研究院工学系・助教

研究者番号：90780601

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：典型的な硫酸Cuめっき浴に対してポリアクリル酸(PAA)を添加した系で電析を行った結果、基板上にCuがシート状に成長することを見出した。電気化学的測定および電子線後方散乱回折による種々解析から、めっき浴中のPAA分子が表面エネルギーの大きいCu(110)や(100)に優先的に吸着し、これらの方向へのCu析出が抑制された結果として[111]方向にのみCuが析出・成長しシートを形成したものと推察できる。このシート状成長を利用し、粗面化Cu基板を作製しナトリウムイオン電池用高容量Sn負極の集電体に適用した。その結果、従来の平滑基板と比較して電極性能を大きく向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The use of high capacity electrode materials based on alloying and dealloying reactions with Na is very effective for improving energy density of batteries. However, their application brings on electrical isolation such as detachment of the electrode mixture layer from a current collector, causing rapid capacity fading. We found that Cu electrochemically grows in sheet form by electroplating in a CuSO₄-based aqueous solution with polyacrylic acid (PAA). The STEM images and EBSD maps revealed that the Cu sheet was a single crystal, and the results obtained from XRD and the cathodic polarization behavior of Cu electrodeposition in PAA-containing solutions suggested that PAA molecules adsorbed onto Cu(100) to suppress the Cu growth on the plane, resulting in the formation of Cu sheets. The roughened-Cu substrate suppressed the detachment of the active material layer to maintain a high capacity of 685 mA h g⁻¹ with good capacity retention of more than 90% by the anchor effect.

研究分野：電気化学・材料化学

キーワード：ナトリウムイオン電池 Sn負極 粗面化基板 ポリアクリル酸 集電体 アンカー効果

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現に向けて再生可能エネルギーの有効活用が求められるなか蓄電池の重要性は日々増してきている。リチウムイオン電池 (LIB) は現行の二次電池のなかで最も大きいエネルギー密度を有することから車載用電源などの大規模デバイスに幅広く利用されている。一方、LIB の需要増大にともないリチウム (Li) の資源問題もその深刻さを増してきており、その資源の偏在性により今後の安定な原料供給および生産会社の寡占化による価格高騰が懸念されている。このような背景の下、海水中に無尽蔵に存在し資源量の心配がないナトリウム (Na) イオンを電荷移動担体とする蓄電池 (ナトリウムイオン電池: NIB) の開発が急務となっている。しかしながら、Na イオンは Li イオンのそれと比較して 2.4 倍もの体積をもつことから、LIB 負極として使用されてきた黒鉛をそのまま NIB 負極に適用しても、その層間への Na イオンの電気化学的挿入は起きず充放電反応は進行しない。このため多くの Na イオンを可逆的に吸蔵・放出可能な負極材料の開発が強く求められている。これに対し、その層間距離を拡張したハードカーボンなどの炭素系材料が盛んに研究され始めてきたが、その容量は 250 mA h g^{-1} 程度しか示さないことに加え現状以上の飛躍的な高容量化は望めない。他方、スズ (Sn) は Na と合金化することで炭素系材料の 3 倍以上の極めて高い理論容量を有するため、有望な活物質となり得る (表 1)。ところが、Sn はその大きな容量を発現する反面、Na 吸蔵・放出 (充放電) 時の激しい体積変化により集電体基板から剥離するため、その性能は乏しいものとなる。この課題解決のためには活物質・集電体間の密着性の改善に加え、電極構造に Sn の体積変化を収容する空間を設計・導入することが必要となる。

Element	Composition after sodiation	Theoretical capacity / mA h g^{-1}	Volume expansion	Abundance in Earth's crust / ppm	Cost of metal / USD kg^{-1}
P	Na_3P	2596	290%	1,000	43
Si	NaSi	954	143%	280,000	2.1
Sn	$\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$	847	420%	2.2	22
Sb	Na_3Sb	660	290%	0.2	11
Pb	$\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$	485	365%	14	1.7
Ge	NaGe	369	205%	1.8	1,100
Bi	Na_3Bi	385	250%	0.048	2.86

表 1 ナトリウムイオン電池負極材料の候補。Na 吸蔵合金の組成と理論容量，体積膨張率。

2. 研究の目的

研究代表者らはこれまでに、複合めっき法によりカーボンナノチューブ (CNT) と金属が共析した膜の創製に取り組んできており、これらの熱伝導材料や電気接点部品などへの応用を模索してきた (*J. Electrochem. Soc.*, **164**(2) (2017) D72–D74., *J. Electrochem. Soc.*, **163**(14) (2016) D774–D779.)。めっき浴中の CNT は主に界面活性剤を用いて均一に分散され、その分散性は複合めっき膜の形成機構

や CNT 含有量に大きく影響を与える。これら一連の過程で、CNT を含まない浴に界面活性剤 (ここではポリアクリル酸: poly(acrylic acid) / PAA, 分子量: 5000) のみを添加した系で Cu めっきを行った結果、基板に Cu がシート状に成長することを見出した (図 1)。本研究では、PAA 添加による Cu シートの成長メカニズムを明らかにし、基板表面の面粗度を任意に制御すること、さらにはこれによる NIB 用 Sn 負極の高性能化を試みた。

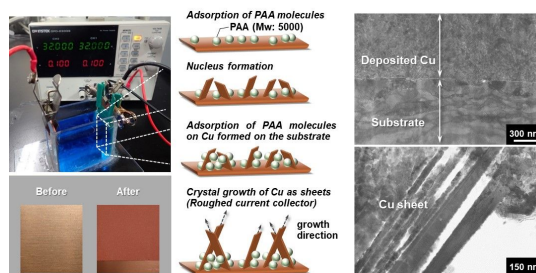


図 1 PAA 存在下における Cu の成長反応の想定メカニズムおよび透過型電子顕微鏡像。

3. 研究の方法

Cu の電析は、典型的な硫酸銅めっき浴 ($0.85 \text{ CuSO}_4 + 0.55 \text{ H}_2\text{SO}_4$) に対して PAA を種々の濃度で添加し、定電流電解により実施した。このとき、電流密度が Cu の析出形状に与える効果についても検討した。作製した粗面化 Cu 基板に対して、電子線後方散乱回折 (EBSD) を行い、成長方位を調査した。

基板の面粗度を最低化した Cu 集電体上に、Sn ナノ粒子 (粒径: 60–80 nm)、アセチレンブラック (導電助剤)、CMC (増粘剤)、SRB (結着剤) を 70/15/10/5 wt.% の割合で混合したスラリーを塗布・乾燥し、電極を得た。これを用いて 2032 タイプのコインセルを Ar 雰囲気下で構築し、0.005–2.000 V (vs. Na/Na⁺) の電圧範囲において定電流充放電試験を実施した。集電体と電極合剤層との密着性は、スタッドピン型試験機で測定した。

4. 研究成果

種々濃度で PAA を添加した硫酸銅めっき浴を用い、リニアスイープポルタンメトリー測定により Cu²⁺ の還元・析出挙動を調査した (図 2)。PAA 無添加の浴では、SCE 参照極基準 0.005 V において、Cu の析出に由来する還元電流が観測された。これに対し、PAA の添加濃度にともないその析出電位は卑な方向へシフトした。これは、PAA が Cu の析出反応を阻害することを意味するものである。次に、PAA 濃度を 0.3 mM に固定した状態で各電荷量における粗面化基板の X 線回折を行った。ここでは、下地の影響を排除することを目的として、基板に非晶質な Ni-P を予め電析した。作製した粗面化基板はいずれも、水酸化物や酸化物などの不純物を含まず、金属 Cu のみからなることが分かる。また、電荷量にともない、(111)面の回折に由来するピ

ークの強度が大きくなっていることが分かった。このことから、これ以外の結晶面に PAA が吸着し、沿面成長することでシート形状になったものと推察される。

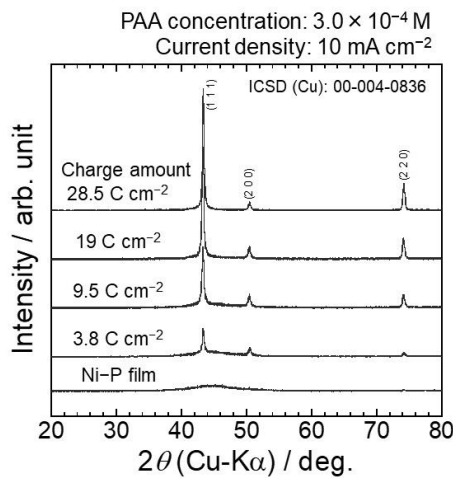
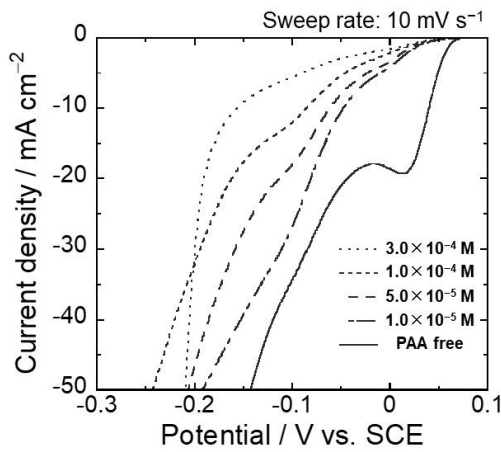


図 2 硫酸銅めっき浴 (0.85 CuSO₄ + 0.55 H₂SO₄) に対して種々の濃度で PAA を添加した溶液を用いたリニアスイープボルタモグラム (上) および、PAA 濃度を 0.3 mM に固定した状態での各電荷量における粗面化基板の X 線回折パターン (下)。

成長した Cu シートの透過型電子顕微鏡像からは、高い結晶性が期待できる。

成長方位分析のための EBSD 解析を実施するうえで、Cu シート間に形成される空間はノイズの原因となる。そこで Ni-P 非晶質金属めっき処理およびエポキシ樹脂の埋め込みによりそれらの空間を解析前に予め埋めた。これを用いて粗面化基板の上部および側面の 2 つの角度から、解析を行った。電子顕微鏡像と得られた EBSD マッピング像を図 3 に示す。それぞれのシートにおいて、結晶配向性が完全に揃っている訳ではないものの、シート 1 枚 1 枚は同じ面を示しており、それ 1 枚は 1 つの結晶面から構成され、結晶性が高いことが窺える。

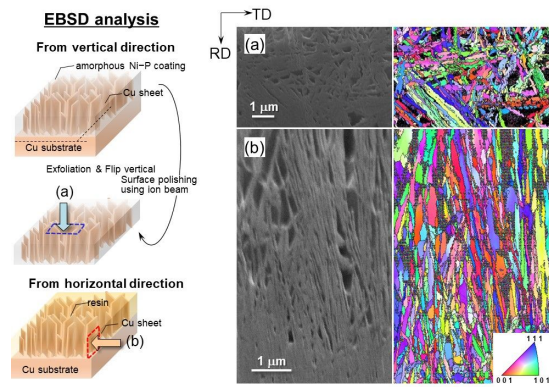


図 3 PAA 添加硫酸銅めっき浴を用いて作製したシート Cu の EBSD マッピング像。

PAA 濃度および電析電流密度が Cu の成長におよぼす影響を調査した。それぞれの析出形態を電界放出走査型電子顕微鏡により観察した。PAA 濃度の増大にともないシート厚が徐々に薄くなり、電流密度の増大とともにシート間に形成される空間が小さくなることが分かった。シート間に形成される空間が小さすぎる場合、活物質がその内部に入り込むことができず、平滑基板よりも基板 - 電極活物質層の密着性が低下することが懸念される。そこで先の結果をもとに、PAA 濃度を 0.01, 0.05, 0.1 M に設定し、面粗度の異なる 3 種類の粗面化基板を作製した。表面粗さを示す Rms (共焦点走査型レーザー顕微鏡により測定) が PAA 濃度とともに増大することを確認した。0.01 M では、ほとんど表面形態が平滑基板と変化しないのに対し、0.05 M では粒状の Cu が基板に析出し、わずかに表面が粗面化された。他方、0.1 M 添加したものでは、厚さ 1 μm のシートが 3 μm の高さまで成長した基板を得た。これに合剤層を塗布したものでは、Cu シートが活物質層内部に突き刺さった状態であり、アンカー効果による密着性の向上が期待できる。しかしながら、密着性は向上したものの、実際に充放電試験を行ったところほとんどサイクル安定性に改善は見られなかった。Sn は Na を吸蔵する際にその体積が 420% も変化する。粗面化集電体を用いてもその極めて大きな体積変化に耐えることができなかったものと推察される。そこで、Na の放出電位を制御することで、その過度な体積変化を抑制し、サイクル安定性のさらなる向上を試みた (上限電圧を 2.0 V から 0.65 V に変更)。その結果、10 サイクルまでの間、容量衰減はほとんど見られず、サイクル安定性が大きく改善された。ここで、重要なことは、粗面化基板を用いたものでは、1 サイクル目から 2 サイクル目にかけてその容量が大きく増大したことである。平滑基板では、2 サイクル目にかけて、その容量が 100 mA h g⁻¹ 程度大きくなったのに対し、粗面化度が最も大きい基板では、210 mA h g⁻¹ も増大した。これは、基板上に成長した Cu シー

トが合剤層内部まで突き刺さった状態であるために、集電性が改善され活物質の利用率が向上したためであると考えられる。実際に交流インピーダンス測定から、Na と Sn との合金化反応に起因する電荷移動抵抗が小さくなることを確認した。



図 4 平滑および粗面化基板を集電体に用いた Sn 負極の交流インピーダンス測定結果。Na 金属の影響を無視するために、充電状態の等価な Sn 電極を 2 つ対向させ、対称セルを構築し、測定を実施した。

図 4 に示されるように、粗面化基板を用いたものでは、平滑基板と比較して Na と Sn との合金化反応に由来する電荷移動反応抵抗が小さくなっており、Cu シートが電極活物質の利用率向上に貢献していることが明らかとなった。さらに、粗面化基板を用いたものでは、80 回の比較的長い充放電サイクル後においても従来の炭素系材料の 2 倍を超える容量を維持する優れた電極性能をもたらした。充放電サイクル試験後の断面像から、平滑基板を用いたものでは、電極合剤層に激しい亀裂崩壊が見られたのに対し、粗面化基板を使用したものではそのような劣化は認められなかった(図 5)。このことは、粗面化基板が高容量系金属・合金負極の集電体として有効に機能することを示すものである。

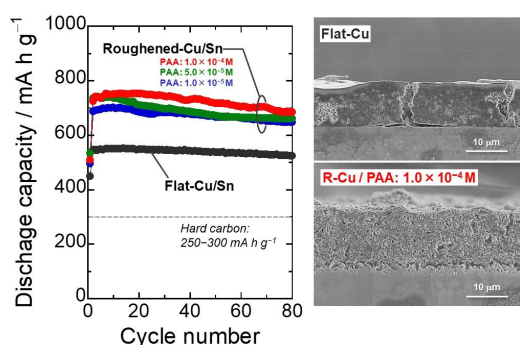


図 5 粗面化基板を用いた Sn 負極の充放電サイクルにともなう放電容量の推移および試験サイクル後の電極断面電子顕微鏡像。

5. 主な発表論文等
〔雑誌論文〕(計 8 件)
全て査読有

1. **M. Shimizu**, S. Shimizu, A. Katada, M. Uejima, S. Arai, Electrochemical preparation of free-standing carbon-nanotube/Sn composite paper, *Mater. Lett.*, **220** (2018) 182–185.
2. **M. Shimizu**, M. Umeki, S. Arai, Suppressing the Effect of Lithium Dendritic Growth by the Addition of Magnesium Bis(trifluoromethanesulfonyl)Amide, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (2018)1127–1133
3. **M. Shimizu**, R. Yatsuzuka, M. Horita, T. Yamamoto, S. Arai, Design of Roughened Current Collector by Bottom-Up Approach Using Electroplating Technique: Charge–Discharge Performance of Sn Negative-Electrode for Na-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 27285–27294.
4. S. Arai, K. Kirihata, **M. Shimizu**, M. Ueda, A. Katada, M. Uejima, Fabrication of Copper/Single-Walled Carbon Nanotube Composites by Electrodeposition using Free-Standing Nanotube Film, *J Electrochem. Soc.*, **164**(13) (2017) D922–D929.
5. **M. Shimizu**, Y. Tsushima, S. Arai, Electrochemical Na-Insertion/Extraction Property of Ni-Coated Black Phosphorus Prepared by an Electroless Deposition Method, *ACS Omega*, **2** (2017) 4306–4315.
6. **M. Shimizu**, M. Munkhbat, S. Arai, Li-insertion/extraction properties of three-dimensional Sn electrode prepared by facile electrodeposition method, *J. Appl. Electrochem.*, **47** (2017) 727–734.
7. S. Arai, M. Ozawa, **M. Shimizu**, Micro-Scale Columnar Architecture Composed of Copper Nano Sheets by Electrodeposition Technique, *J Electrochem. Soc.*, **164**(2) (2017) D72–D74.
8. S. Arai, M. Ozawa, M. Shimizu, Fabrication of Three-Dimensional (3D) Copper/Carbon Nanotube Composite Film by One-Step Electrodeposition, *J Electrochem. Soc.*, **163**(14) (2016) D774–D779.

〔学会発表〕(計 18 件)

1. **清水雅裕**, 八塚涼輔, 新井進, 粗面化集電体の電気化学的創製およびナトリウムイオン電池用 Sn 負極への適用, 第 58 回電池討論会, 2017
2. **清水雅裕**, 八塚涼輔, 新井進, 粗面化集電体の電気化学的創製とナトリウムイオン電池用 Sn 負極への応用, 第 48 回中部化学関係学協会, 2017
3. **M. Shimizu**, T. Ogasawara, S. Arai, Effect of Various Surfactants on Morphology of Cu/SWCNT Electroplating films, The 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2017), 2017

4. 八塚涼輔, **清水雅裕**, 新井 進, 電析法により作製した粗面化集電体のナトリウムイオン電池用 Sn 負極への適用, 第 136 回表面技術協会講演大会, 2017
 5. 清水俊也, **清水雅裕**, 上島 貢, 新井 進, CNT/Sn 自立膜複合体の電気化学的創製およびそのリチウムイオン電池負極特性, 2017 年電気化学会秋季大会, 2017
 6. 梅木 誠, **清水雅裕**, 新井 進, 多価金属塩含有電解液中におけるリチウムの析出挙動, 2017 年電気化学会秋季大会, 2017
 7. 津島湧使, **清水雅裕**, 新井 進, 無電解析出法により作製した Ni 被覆黒リン電極の電気化学的 Na 吸蔵 - 放出特性, 2017 年電気化学会秋季大会, 2017
 8. 八塚涼輔, **清水雅裕**, 新井 進, 電析法により作製した銅三次元構造体を集電体に用いた Sn 負極の電気化学的 Na 挿入 - 脱離特性, 電気化学会第 84 回大会, 2017
 9. 梅木 誠, **清水雅裕**, 新井 進, 多価金属塩含有電解液中におけるリチウム金属負極の電気化学的挙動, 電気化学会第 84 回大会, 2017
 10. 津島湧使, **清水雅裕**, 新井 進, 無電解めっき法によるナトリウムイオン電池負極用ニッケル被覆黒リンの創製, 電気化学会第 84 回大会, 2017
 11. 山本貴大, **清水雅裕**, 新井 進, めっき法により作製した三次元銅構造体の形成メカニズム解析, 第 135 回表面技術協会, 2017
 12. 伊藤達哉, **清水雅裕**, 植田美代加, 新井 進, 無電解めっき法によるリチウムイオン電池用 Cu-Sn 三次元構造体負極の創製, 日本化学会秋季事業 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016
 13. (招待講演) **清水雅裕**, 次世代リチウム二次電池用高容量負極材料の創成, 表面技術協会 関東支部 第 92 回講演会 & 日本材料学会 北陸信越支部 特別講演会, 2016
 14. M. Munkhbat, **M. Shimizu**, S. Arai, Fabrication and Electrochemical Evaluation of Tin Plated Three-dimensional Copper Nanostructured Anode for Lithium Ion Battery, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2016), 2016
 15. T. Itoh, **M. Shimizu**, S. Arai, Fabrication of Tin-Plated Three-Dimensional Copper Nanostructure Using Electroless Plating and Its Anode Performance in Lithium-Ion Battery, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2016), 2016
 16. (Invited) **M. Shimizu**, H. Usui, Y. Domi, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, Development of Na-Storage Inorganic Compounds and their Anode Properties for Rechargeable Battery, The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, 2016
 17. 小澤雅也, **清水雅裕**, 植田美代加, 新井 進, 各種 CNT が三次元 Cu/CNT 複合めっき膜の構造に与える影響, 第 134 回表面技術協会講演大会, 2016
 18. 伊藤達哉, **清水雅裕**, 植田美代加, 新井 進, 置換めっき法を用いた Cu-Sn 三次元構造体の作製, 第 134 回表面技術協会講演大会, 2016
- 〔図書〕(計 2 件)
1. **清水雅裕**, 新井 進, 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 - リチウム過剰系正極、三元系正極、シリコン系負極、ポストリチウムイオン電池 - , “第 10 章第 3 節 集電体一体型ナトリウムイオン二次電池負極の創製”, 2017, 602 頁
 2. 新井 進, **清水雅裕**, CMC 出版, 最新フォトレジスト材料開発とプロセス最適化技術セス最適化技術, “第 V 編第 1 章 フォトレジストを用いた電気めっき法による微細プロセス最適化技術”, 2017, 320 頁
- 〔その他〕
- 信州大学 工学部 物質化学科
 新井・清水研究室 (応用電気化学研究室)
<http://masahiros0310.wix.com/masahiro-shimizu>
<http://arai-shimizu-lab.org/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
 清水 雅裕 (SHIMIZU Masahiro)
 信州大学・学術研究院工学系・助教
 研究者番号: 90780601