

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18252

研究課題名(和文) ソフト化学法による高アモルファス型高密度Na吸蔵放出材料の開拓

研究課題名(英文) Development of highly Na storage material with highly amorphous structure by soft chemical synthesis

研究代表者

梶田 徹也 (Kajita, Tetsuya)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：50729233

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題の目的は、ソフト化学法を用いて高度にアモルファス化した材料を創製し、新たなNa二次電池用電極材料群を開拓することにある。ソフト化学法により Si, Geにてアモルファス構造をとりえる材料を創製できることを確認した。しかし、アモルファスGe系材料のみ、Na二次電池特性を示した。ソフト化学合成を行う際、Zintl相NaMを酸化するためのアルコール種に2級アルコールである2-プロパノールを用いる事で、数ミクロンの微粒子を持つ材料の合成が可能になった。また、エーテル系溶媒をNa二次電池電解液に用いることで、アモルファスGe材料の電気化学的特性が大幅に向上した。

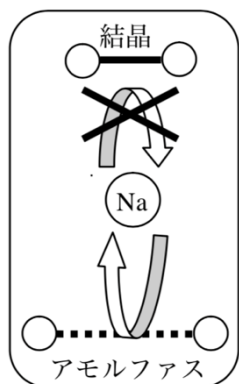
研究成果の概要(英文)：The aim of this research project is to create a highly amorphized material using soft chemistry method and develop new electrode material group for Na-ion battery. We synthesized highly amorphous Si and Ge oxide powders by soft chemistry method. However, only the amorphous Ge oxide powder showed the electrochemical performance for the Na-ion battery. In the soft chemical synthesis, fine particles of several microns was observed by using 2-propanol, a secondary alcohol, as the alcohol species for oxidizing Zintl phase NaM. Using an ether solvent for the Na-ion battery electrolyte solution, the electrochemical performances of the amorphous Ge oxide material were greatly improved.

研究分野：二次電池

キーワード：二次電池 負極 アモルファス ナトリウム

### 1. 研究開始当初の背景

アルカリイオンを電気化学的に脱挿入可能な材料は、その脱挿入反応を通して電気エネルギーを化学エネルギーとして貯蔵できる点で盛んに研究がなされている。特に、一部の材料では、1990年代にLi二次電池の形で実用化され、今なお研究開発が進行中である。近年、特異的な埋蔵形態を持つLiではなく、多様な埋蔵形態を持つアルカリ金属、アルカリ土類金属を用いた二次電池が注目されている。特に、埋蔵量が豊富であるNaを用いた二次電池用電極材料の研究が盛んに行われている。正極材料では、Li二次電池用正極材料のLiサイトをNaに置換した材料が良好な特性を示すことが報告されている。一方、負極材料ではハードカーボンで良好な特性(~300mAh/g)を示すが、より高密度にNaを吸蔵する材料が求められている。Naとの合金化反応を利用すると、より高密度にNaを吸蔵できることが報告されているが、合金化反応を示す元素は、理論的な予想より、限定的である。<sup>1,2</sup> また、Naの吸蔵時と放出時で材料の体積変化が大きく、材料の微細化により不活化してしまう問題点がある。広範囲の元素において、高密度にNaとの合金化反応を実現すること、Na吸蔵放出において、体積変化が小さい材料を創製することが必要である。本研究では、原子間距離が大きい高度にアモルファス化した材料に着目した。合金化反応を示すアモルファス材料におけるNaイオンの吸蔵放出が報告されているが、その性能は十分ではない。原因としてアモルファス構造を創製する過程において、メカニカルミリングを用いられており、熱エネルギーが加えられるため、創製した材料のアモルファス化度が十分でないことが原因と考えられる。<sup>3</sup> 本研究で用いるソフト化学合成は、全て室温以下で行うため、高度にアモルファス化した材料の合成が可能となる。その結果、Naとの反応性を向上させることができ、より広範囲の元素とNaを反応させることが期待できる。



[1] V. L. Chevirier et al., *Journal of the Electrochem. Society*, 158(9), A1011-A1014 (2014).

[2] L.D. Ellis et al *Journal of the*

*Electrochem. Society*, 161(3), A416-421 (2014).

[3] W. Li et al., *Advanced Materials*, 26, 4037-4042 (2014).

### 2. 研究の目的

ソフト化学法により、高度にアモルファス化した化合物材料を創製し、新たなNa二次電池用電極材料を開拓することが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

Zintl相NaM(M = 14族元素、15族元素)からの直接アルコール酸化によるソフト化学合成法で、通常の方法で得られないほど高度にアモルファス化した材料を合成し、Na二次電池電極評価を行った。アモルファス合成法に関しては、酸化アルコール種をパラメータに、Na二次電池用アモルファス材料の電池性能と比較して最適化を行った。電池評価には、CR2032型コインセルを用いて、評価を行った。電解液と反応性も考慮し、電極表面分析等も行い、最適な電解液の検討も行った。

### 4. 研究成果

#### 4-1. アモルファス化した元素

本研究で用いたソフト化学法でアモルファス化した14族、15族元素は、SiとGeであった。その中でもNa二次電池用材料として機能したのは、アモルファスなGe系材料のみであった。アモルファスSiでは、Si-Si結合が強く、過電圧が高く、Na二次電池材料として機能しないことが考えられた。

#### 4-2. ソフト化学合成法の最適化

ソフト化学合成法を行う際にZintl相NaMを酸化するためのアルコール種の最適化を行なった。メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールを用いて、NaGeの酸化を行ったところ、1級アルコールであるメタノール、エタノール、1-プロパノールでは、数十μmの粒子径、2級アルコールである2-プロパノールでは、数μmの粒子径であった。Na二次電池特性に関しては、粒子系が小さいほど高性能であり、酸化アルコール種に関しては、2級アルコールが最適であることが示唆された。

#### 4-3. 電解液の検討と電極表面状態

本研究で作製したアモルファスGe酸化物材料において、電解液溶媒にエーテル系溶媒を用いることで、Na二次電池特性が大きく向上した。エーテル溶媒には、エチレングリコールジメチルエーテル(EG)とジエチレングリコールジメチルエーテル(DEG)を用いた。一般的な溶媒であるEC/DECの場合と比較すると電解液の分解が抑制され、初回充放電効率が大きく上昇した。エーテル溶媒では、還元状態で安定である為と考えられる。また、

サイクル充放電特性、レート特性においても大きく向上した。XPSによる電極表面観察から電極表面皮膜成分が異なる事、被膜の厚みがエーテル系溶媒では薄い事がわかった。

4-4. Ge含有2成分アモルファス粉子の作製  
ソフト化学法によりアモルファス化し、かつNaイオン二次電池として機能しうるGeとSn、Pb、Sbの中から1つの元素を選択して組合せて、アモルファス構造をとりえる材料を創製できることを確認した。結果GeとSnの組み合わせにてアモルファス構造になる事が得られた。まこの材料を用いて電極を作製し、Naイオン二次電池として機能する事を確認した。

#### 4-5. その他

エーテル溶媒のさらなる可能性を検討するため、エチレングリコールジメチルエーテルとジエチレングリコールジメチルエーテルを混合した(体積比で7/3, 5/5, 3/7)電解液溶媒と負極材料にグラファイトを用いて、Naイオン二次電池とし評価した。高レート特性と高サイクル特性の両立が確認できた。特に40Cで75%程度の高レート特性、10000サイクルで80%の高サイクル特性を示した。実用電池としての可能性を期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

1. T. Kajita\*, T. Itoh, "Mixed ether-based solvents provide a long cycle life with high rate capability to graphite anodes for Na-ion batteries", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有り, 20(4), 2188-22195 (2018). doi:10.1039/c7cp06998g
2. T. Kajita\*, T. Itoh, "Ether-based solvent significantly improved electrochemical performance for Na-ion battery with amorphous GeO<sub>x</sub> anode", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有り, 19(2), 1003-1009 (2017).doi:10.1039/c6cp06354c
3. T. Kajita\*, T. itoh, "Electrochemical performances of highly amorphous GeO<sub>x</sub> powders synthesized in different alcohols for use in Na<sup>-</sup> and Li-ion batteries", *RSC advances* 査読有り, 6, 102109-102115 (2016) doi:10.1039/c6ra20794d

[学会発表](計8件)

1. 梶田 徹也, 伊藤 隆, アモルファス Ge 酸化物負極のエーテル溶媒を用いた電解液での電池特性と表面状態、第58回電池討論会、福岡、2017年

2. 梶田 徹也, 伊藤 隆, Na 二次電池用アモルファス Ge 酸化物負極のエーテル溶媒中での電極特性と表面状態、第78回応用物理学会秋季学術講演会、福岡、2017年

3. 梶田 徹也, 伊藤 隆, エーテル溶媒を用いたアモルファス Ge 酸化物におけるナトリウムイオン二次電池特性の向上、電気化学会第84回大会、東京、2017年

4. 梶田 徹也, 伊藤 隆, 高アモルファス型 Ge 酸化物の合成と負極特性、第64回応用物理学会春季学術講演会、神奈川、2017年

5. 梶田 徹也, 伊藤 隆, アモルファス Ge 酸化物負極の Na イオン電池特性、第57回電池討論会、千葉、2016年

6. 梶田 徹也, 伊藤 隆, Na 二次電池用 Ge 酸化物負極、電気化学会東北支部第29回東北若手の会、青森、2016年

7. T. Kajita, T. Itoh, Electrochemical Sodium storage in amorphous Ge oxide, IUPAC 12th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), China, 2016年

8. 梶田 徹也, 伊藤 隆, アモルファス Ge 酸化物における Na イオン二次電池負極特性、第77回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2016年

[図書](計0件)

なし

[産業財産権]

なし

出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶田 徹也 (KAJITA Tetsuya)  
東北大学・学際科学フロンティア研究所・  
助教  
研究者番号：5072983

(2) 研究分担者

なし( )  
研究者番号：

(3) 連携研究者

伊藤 隆 (ITO Takashi)  
東北大学・学際科学フロンティア研究  
所・准教授  
研究者番号：40302187

(4) 研究協力者

なし( )