

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
京都大学 エネルギー理工学研究所	助教	山本 貴之

研究テーマ

イオン液体電解質を用いた二次電池用複合負極材料の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

低炭素社会の実現を目指して、太陽光や風力など再生可能エネルギーの利用普及に向けた取り組みが盛んに行われている。その一方で、再生可能エネルギーは天候に左右されるが故に、供給安定性に乏しく、家庭や工場などに大型の蓄電池を設置する必要がある。大型蓄電池の候補として、現在小型電子機器用途で広く普及しているリチウム二次電池が挙げられる。しかし、現行のリチウム二次電池には、可燃性・揮発性を有する有機溶媒が用いられており、大型化させることで比表面積が小さくなって熱がこもりやすくなることから、熱暴走による発火事故など安全性への懸念が残っている。また、希少性・偏在性が無視できない資源（リチウム、コバルト）を使用していることから、大型蓄電池の大量普及によって、将来的な価格高騰の懸念も指摘されている。したがって、リチウム二次電池を単純に大型化するだけでなく、これらの懸念点を解消できる新たな蓄電池の開発が必要である。

我々は、高い安全性を有しており、資源的制約の無い蓄電池として、「イオン液体電解質を用いたナトリウム二次電池」に注目している。イオン液体電解質は、難燃性・難揮発性などの優れた性質を有しており、大型蓄電池の安全性を確保するために最適な電解質材料である。また、ナトリウムは地殻中および海水中にほぼ無尽蔵に存在しており、枯渇する心配が無い。したがって、このような新しい蓄電池が実用化すれば、二次電池の用途はさらに拡大し、エネルギー供給体系にも大きな変革をもたらすことが期待できる。これまでに、我々はFSAアニオン（図1）をベースとしたイオン液体に注目し、ナトリウム二次電池の検討を進めてきた。スズを負極材料に用いた研究では、初期数サイクルにおいては、高い可逆容量を得ることに成功したものの、サイクルを重ねるたびに容量劣化が顕著に現れた。一方で、ハードカーボン（難黒鉛化性炭素）を用いた研究では、可逆容量自体はそれほど高くないものの、サイクルを重ねても容量劣化がほとんど起きない優れた負極材料であることが明らかになっている。我々は、この二種の材料を複合化することで、それぞれの短所を補い合うことが出来ないかと考えた。本研究では、ナトリウム二次電池用イオン液体電解質中におけるスズ-ハードカーボン複合負極材料の充放電特性を検討した。

2. 研究成果および考察

電池特性は、二電極式2032型コインセルを用いて評価した。電解液には、 $\text{Na[FSA]-[C}_3\text{C}_1\text{pyrr][FSA]}$ （モル分率: $x(\text{Na[FSA]}) = 0.20$ ）イオン液体、対極には金属ナトリウム、作用極にはSn電極（Sn:AB:PAI = 80:10:10 wt% or Sn:AB:CMC:SBR = 75:16:6:3 wt%）もしくはSn-HC電極（Sn:HC:AB:CMC:SBR = 30:51:10:6:3 wt%）を用いた。ここで、HC = hard carbon, AB = acetylene black、PAI = poly(amide-imide)、CMC = sodium carboxymethyl cellulose、SBR = styrene-butadiene rubberである。作動温度は333 Kとした。

図2(a)および(b)にSn/AB/PAI電極の充放電特性を示す。初回放電容量は718 mAh (g-Sn)⁻¹であり、理論容量の85%に相当する高い容量が得られた。しかし、3サイクル目以降は可逆容量が急速に減少し、10サイクル目においては、初期の74%の放電容量である535 mAh (g-Sn)⁻¹まで低下した。この容量低下の原因を明らかにするため、初回充電後および初回放電（1

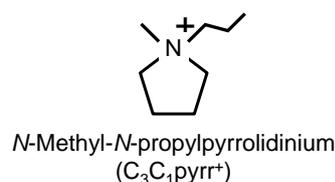
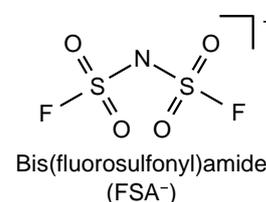


図1 本研究で用いたイオン液体

サイクル) 後におけるSn/AB/PAI電極の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。図 2 (c)に示すように、試験前の電極では約20 μm 厚のAl箔上に、10 μm 程度の活物質層(Sn layer)が積層されている様子が見られた。充電後の電極では、活物質層の厚みが40 μm 前後まで膨張した。スズ金属が満充電状態において $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 相を形成すると、体積が5倍程度に膨張することが知られており、この結果は妥当と言える。一方、初回放電(1サイクル)後には、ナトリウムスズ合金からナトリウムが溶出するため元の体積に戻ると考えられる。ところが、実際には活物質層厚みが約30 μm までしか減少しておらず、充放電に伴う体積膨張収縮は不可逆的であることが分かった。このような不可逆性がサイクルに伴う容量劣化を引き起こしているものと考えられる。

次に、バインダーをPAIからCMC/SBRに変更し、Sn電極の検討を行った。PAIは塗工の際に有機溶剤が必要であるのに対し、CMC/SBRでは水を溶媒にした懸濁液を用いて塗工するため、環境負荷やコストの面で有利である。図 3にSn/AB/CMC/SBR電極の充放電特性を示す。初回放電容量は、理論値の93%に相当する788 $\text{mAh}(\text{g-Sn})^{-1}$ もの高い容量が得られた。しかし、PAIバインダーを用いたときと同様に、3サイクル目以降は可逆容量が急速に減少し、10サイクル目においては、初期の68%の放電容量である533 $\text{mAh}(\text{g-Sn})^{-1}$ まで低下した。そこで、サイクル特性を向上させるために、HCとの複合電極を検討した。図 4にSn/HC/AB/CMC/SBR電極の充放電特性を示す。初回放電容量は498 $\text{mAh}(\text{g-(Sn+HC)})^{-1}$ であ

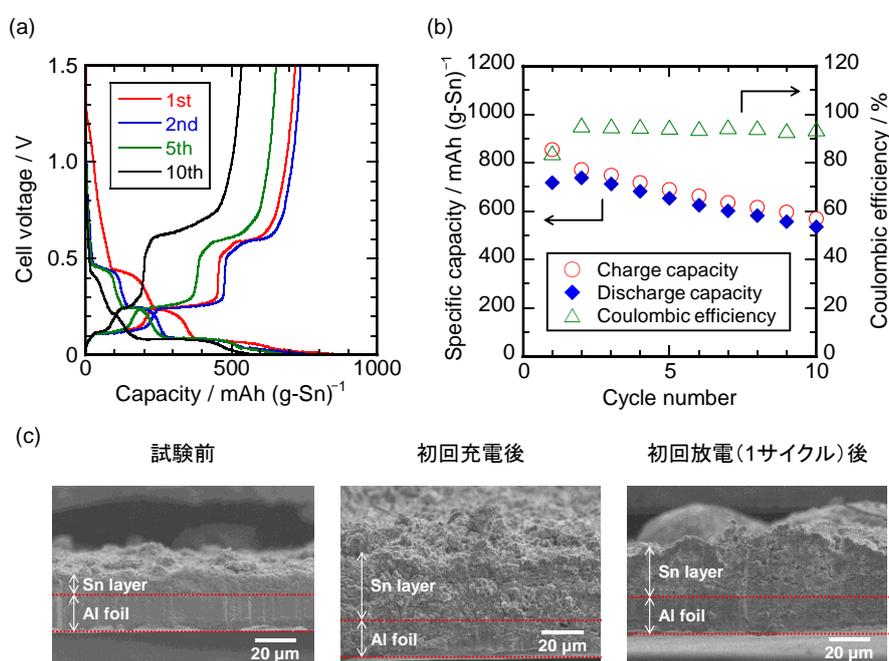


図 2 Sn/AB/PAI 電極の電池特性。(a)充放電曲線、(b)サイクル特性、(c)断面 SEM 画像。試験温度: 333 K、充放電レート: 0.1C (= 84.7 $\text{mA}(\text{g-Sn})^{-1}$)。

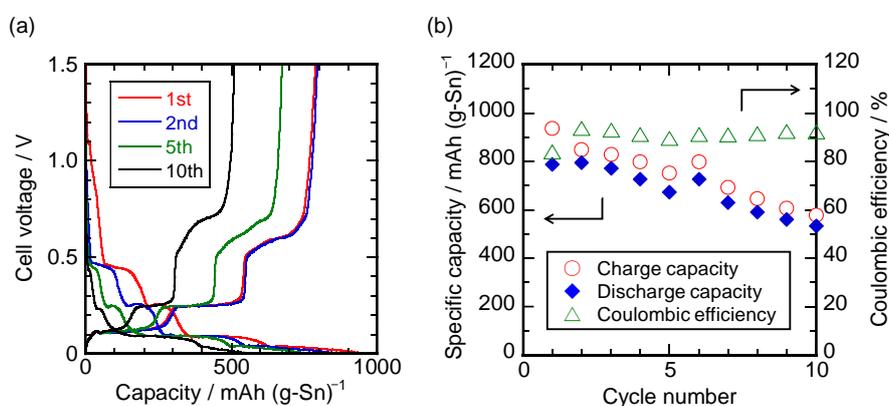


図 3 Sn/AB/CMC/SBR 電極の電池特性。(a)充放電曲線、(b)サイクル特性。試験温度: 333 K、充放電レート: 0.05C (= 84.7 $\text{mA}(\text{g-Sn})^{-1}$)。

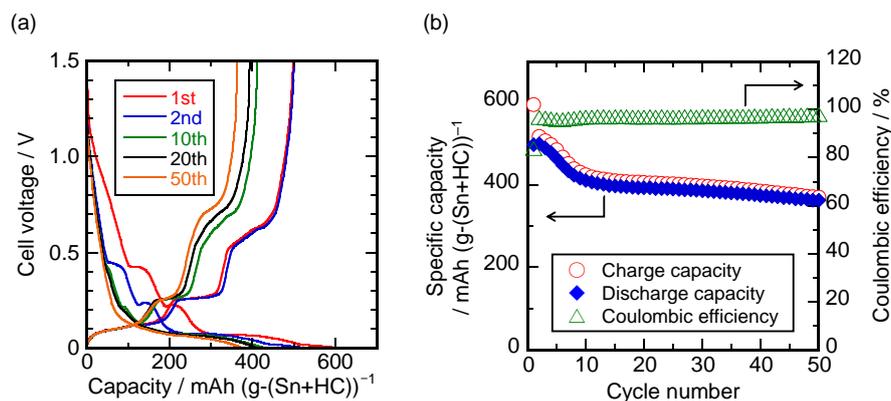


図4 Sn/HC/AB/CMC/SBR 電極の電池特性。(a)充放電曲線、(b)サイクル特性。試験温度: 333 K、充放電レート: 50 mA (g-(Sn+HC))⁻¹。

り、HCと複合化させない電極と比較した場合、低い容量となった。これは、HCの実容量が250 mAh (g-HC)⁻¹とスズに比べて低いためである。一方で、10サイクル後における放電容量および放電容量維持率は、それぞれ412 mAh (g-(Sn+HC))⁻¹および83%であり、HCと複合化させない電極に比べて、容量維持率が大きく改善された。その後も、50サイクルにわたって、安定した充放電挙動が得られ、50サイクル後においても73%の放電容量維持率を示した。

3. 将来展望

本研究で開発したナトリウム二次電池用Sn/HC複合電極は、スズとHCの長所を生かしつつ、比較的高容量が得られる負極材料として有望と考えられる。今後は、断面SEMなどを利用した劣化解析により、スズとHCの混合比の最適化を図ることや、カリウム二次電池についても同様の手法で新規負極材料の開発を行っていきたいと考えている。

4. 研究発表

本研究で得られた成果は未発表であるが、研究成果がまとまり次第、学会発表および論文発表を行う予定である。

以上