

# 次世代ナトリウムイオン二次電池用スズ系高性能負極材料の研究開発

## 1. 背景

電気自動車・電力貯蔵用などの大型電池に対する社会の要求が高まる中、リチウムイオン電池では、レアメタルであるリチウム等の**枯渇や価格高騰が課題**となっている。

⇒今後の需要に応えるために

1. 豊富な資源量 (レアメタルを使わない)
2. 低コスト
3. 高いエネルギー密度

等の条件を満たしたナトリウム(Na)イオン電池(表1、図1)が脚光を浴びている。

表1 各種電池の特徴比較

	エネルギー密度	資源量	環境負荷	コスト
鉛蓄電池	×	○	×	◎
NiMH電池	△	△	△	○
リチウムイオン電池	◎	△	○	△
ナトリウムイオン電池	○~◎	◎	◎	○

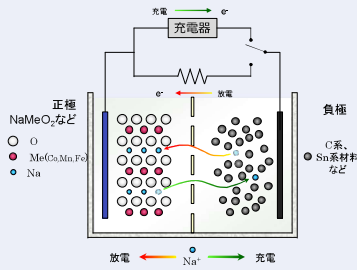


図1 Naイオン電池の動作原理

## 2. 目的

Naイオン電池のエネルギー密度の向上を目指して、**高容量を有するスズ (Sn) 系負極材料**に注目し、メカニカルミリング法を用いて良好な充放電特性を有する電池材料を開発する。

## 3. 課題

Sn系負極では、充放電サイクルの繰り返し (NaとSnの合金化反応) に伴い電極の膨張・収縮が起こり、それにより電池反応に寄与する活物質が電極表面から剥離 (図2)、容量低下を引き起こす。

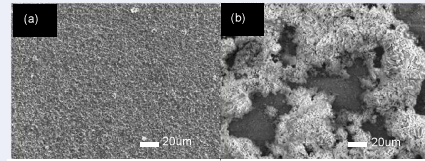


図2 充放電前後の電極表面(a)前(b)後

## 4. 実験

- ・膨張・収縮の影響を低減させるために、メカニカルミリングを用いて**Snと炭素材料であるアセチレンブラック (AB) との複合化を行い、マトリクスを強化**
- ・メカニカルミリングの時間を変化させてSnとABを機械的に粉碎・混合した粉末を用いて、コイン型のセルを作製し電池性能を評価

## 5. 結果と考察

※ 本研究の成果は、トライズ株式会社とのシーズ促進型共同研究にて得られたものです。

### (1) 粒径・比表面積測定

メカニカルミリングの時間を変化させた時の粒径( $D_{50}$ )と比表面積への影響を図3に示す。

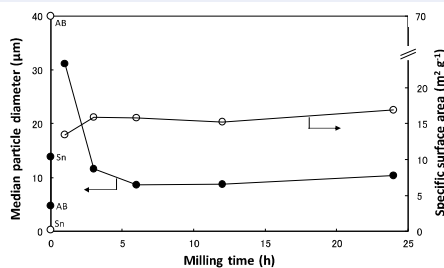


図3 ミリング時間を変えた時の粒径と比表面積の変化<sup>1)</sup>

- ・粒径はミリング時間の経過に伴って減少したが、6時間以降はほぼ一定となった
- ・比表面積は時間の経過に伴って概ね上昇する傾向が見られた
- ⇒**3hを境にして、ミリングの効果が高くなる傾向**が見られた。

### (2) サイクル特性

Sn及びミリング時間を変化させた時のSn/ABのサイクル特性を図4に示す。

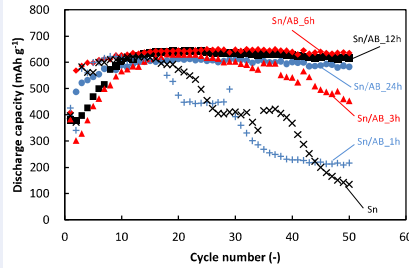


図4 ミリング時間を変えた時のサイクル特性の変化<sup>1)</sup>

- ・充放電サイクルを繰り返すとSn及びSn/AB\_1hでは、約15サイクルから放電容量の急激な低下が見られる
- ・ミリング3h以上では、50サイクル後の容量の増加が見られた
- ⇒特に**ミリング時間が6hを超えると50サイクル後に高い容量を示すことを確認した。**

### (3) 断面観察

充放電試験前のSn及びSn/AB電極の断面観察結果を図5に示す。

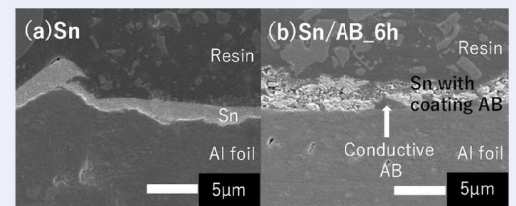


図5 SnとSn/ABの断面観察結果<sup>1)</sup>

- ・Sn電極の断面観察では単一のSn層を確認
- ・複合化を行ったSn/AB電極では、ABがマトリクスに存在
- ⇒これにより、Snの充放電の際の膨張・収縮による剥離等が抑えられ電池の**サイクル特性が向上した可能性**があると考えられる。

## 6. 今後の予定

今回の検討において、SnとABを複合化することにより電池性能が向上することが確認されたため、今後は、その詳細な要因を調査するとともに他の炭素材料の適用可能性について検討を実施する。

## 7. 参考文献

- 1) Ryoji MARUBAYASHI, Yoshitsugu YAMAMOTO, and Mitsuhiro HIROTA, Electrochemistry, 89(4), 370-376 (2021)