

カーボンナノチューブを添加した Sn/C 負極のナトリウムイオン電池性能

丸林良嗣*, 村山正樹*, 廣田充弘**, 久納和也**

Effect of Adding Carbon Nanotubes to Sn/C Negative Electrode Material for Sodium-Ion Batteries

Ryoji MARUBAYASHI, Masaki MURAYAMA, Mitsuhiro HIROTA and Kazuya KUNOH

We aimed to improve the cycle and rate characteristics of Sn/C composites, which are candidate materials for the negative electrode of sodium-ion batteries. Carbon nanotubes (CNTs) were added in two ways. The CNTs were added by dry mechanical milling and in the wet ink state. As a result, the addition of CNTs to the ink caused them to disperse uniformly and formed conductive paths, which was effective in improving cycle characteristics and rate characteristics of batteries.

Keywords: Sodium-Ion Battery, Tin/Carbon, Carbon Nanotube, Cycle Characteristics, Rate Characteristics

1. はじめに

近年、電気自動車や電力貯蔵用などに用いる大型二次電池市場の拡大を受け、より高性能、低価格な次世代二次電池に対する社会の要求が高まっている。その中の一つの候補として、資源面、コスト面、低温特性等で優位性を有するナトリウムイオン電池（SIB）が注目されている^{1, 2)}。

SIB の負極材料には、主に炭素材料であるハードカーボンが使用されることが多く^{3, 4)}、その容量は最大で約 500 mAh/g である⁵⁾。一方、より高容量を有する材料としては Sn があり、その理論容量は 847 mAh/g と炭素材料に比べて 2 倍弱大きいが、充放電過程での Sn と Na の合金化・脱合金化反応にて電極材料の膨張・収縮が発生し、充放電サイクルを重ねると集電体から活物質が剥離することにより激しく容量が減少し、繰り返しの充放電寿命（サイクル特性）が短くなるという課題を

抱えている⁶⁻⁸⁾。また、抵抗が高く、高速充放電に対する追従性（レート特性）が悪いという課題も抱えている。

これらの課題に対し、我々は、充放電過程での電極の膨張収縮の応力緩和にカーボンを利用し、Sn/C 複合体を作製し、50 サイクルの充放電後に 635 mAh/g の高容量を有する電池特性を得ている^{9, 10)}。しかし、電池容量の更なる向上や急速充放電に対応するためのレート特性の向上が必要であり、電極材料の抵抗を低減する必要がある。

そこで、本研究では、一次元ナノ構造で高表面積、高導電性、伸縮性、かつ化学的安定性を有しているカーボンナノチューブ（CNT）に着目し^{11, 12)}、Sn/C 複合体に対しメカニカルミリング時とインク作製時の 2 種類の方法で CNT を添加し、容量、サイクル特性、レート特性といった電池性能に及ぼす影響を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 原料調整

* エネルギー技術研究課

** トライス株式会社

2.1.1 原材料

負極材料には、スズ (Sn) 粉末（特級、ナカライトスク）とカーボン (C) 材料であるアセチレンブラック (AB, デンカブラック, 電気化学工業) を用いた。そこに添加するカーボンナノチューブには、多層 CNT (NC7000, ナノクレイ) を用いた。

2.1.2 CNT の添加

CNT は、Fig. 1 の電極材料の構成図のようにメカニカルミリング時とインク作製時の 2 種類の方法で、Sn/C 複合体へ添加した。

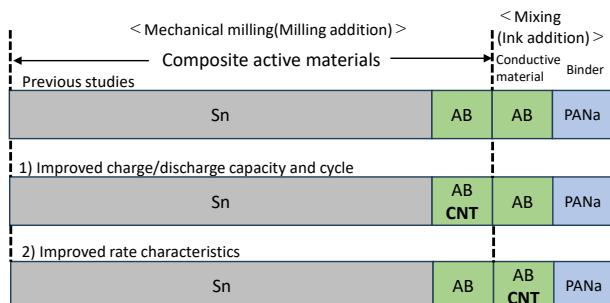


Fig. 1 Electrode materials and method of CNT addition.

一つ目のメカニカルミリング時の添加では、Sn/C 複合体の C (AB) の一部を CNT で置換することにより、主に充放電容量、サイクル特性の改善を図るものであり、これをミリング添加 CNT とした。なお、Sn/C 複合体の C は、充放電の際の Sn と Na の反応による膨張収縮の応力を緩和するために添加している。

二つ目のインク作製時の添加では、導電剤としての AB の一部を高導電性でより細長い形状をした CNT に置換することで、抵抗を低下させ、高速充放電に対する追従性を向上し、主にレート特性の改善を図るものであり、これをインク添加 CNT とした。なお、Sn と C (AB) の複合化後、電池の電極を作製する際に追加で同じ AB を添加し搅拌混合することで抵抗の低減を図っている。

2.1.3 Sn/C 複合体の作製

Sn, C 及び CNT は、混合比 $7 : 1-x : x$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$) とし、メカニカルミリングにて複合化した。メカニカルミリングは、粒子に摩擦やせん断応力などの機械的エネルギーを加えることにより、粒子を微粒子化したり、構造的に無秩序化を図ったりすることが可能な方法である。複合体の作製は、ボールミリング装置

(FRITSCH Pulverisette 6) を用い、80 mL のジルコニア容器中に 10 mm φ のジルコニアボールを 10 個、5 mm φ のボールを 20 個入れ、そこに Sn を 3.000 g, AB を 0.429 g 添加した。なお、CNT 添加時は AB を CNT で置換した。回転数は 300 rpm に固定し、熱による影響を減らす目的で 15 分稼働後、5 分間の休止時間を設けた。処理時間は稼働時間の合計で 6 h とした。

2.2 電極及び電池作製

2.2.1 インク・電極作製

ポリプロピレン (PP) 製の 10 mL の容器にバインダーであるポリアクリル酸ナトリウム (PANA, 日本触媒(株)) が 30 % 添加された水溶液を 0.0833 g 計り取り、純水を 0.75 mL 添加し脱泡混練機 (AR-100, (株) シンキー) にて混練した。次に、前項で得られた複合体 (炭素材料を含む) を 0.200 g、導電材である AB を 0.025 g 計り取り乳鉢で混合し、その全量を上述の PP 製容器に移し入れた。その後、攪拌、脱泡、攪拌を合計 3 分間行い、インクを得た。なお、Sn/C 複合体、AB、CNT、PANA の重量比は $8 : 1-x : x : 1$ とし、CNT の添加量の影響を調べるために CNT の量 x は、 $x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$ の 6 種類とした。なお、ここでは、CNT の添加量が $x = 0.01, 0.05$ を少量添加、 $x = 0.1, 0.3, 0.5$ を多量添加と定義した。得られたスラリーを卓上型自動塗工装置上に配置したアプリケーターにて厚さ 20 μm のアルミ箔製集電体に塗布し、120 °C にて 4 h 以上真空乾燥を行った後、ポンチで直径 10 mm に打ち抜き電極とした。なお、集電体への活物質の目付量は $1.0 \pm 0.2 \text{ mg/cm}^2$ の範囲となるように調整した。

なお、試料名は、CNT の添加量と添加方法で区別し、例えば CNT を 0.01 % ミリング添加したものは、CNT 0.01m とし、同じくインク添加したものは、CNT 0.01i とした。CNT が入っていないものは CNT 0 と表記した。

2.2.2 電池作製

電池作製には SUS316L 製 2032 型コインセルを用い、露点を -70 °C 以下に保ったグローブボックスの中で組立を行った。作用極には前項で作製した電極を用い、対極には金属ナトリウムを用いた。セパレータにはポリプロピレン 1 層からなる直径 16 mm のセルガード #2400 を 2 枚用いた。また、2 枚のセパレータの間には直径 14 mm のガラス織

維フィルター (GB-100R) を 1 枚挟んで使用した。また、SUS316L 製スペーサー、スプリングを対極側に配置した。電解液には、1.0 M NaPF₆ を含むエチレンカーボネート (EC)、ジエチレンカーボネート (DEC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を 49 : 49 : 2 に調製した混合溶媒を用いた。

2.3 電池評価

充放電試験は、充放電試験機 (HJ1001SD8、北斗電工 (株)) により実施した。電池作製後一昼夜、25 °C の恒温槽中にて無負荷状態にて開回路電圧の安定を図り、まず、レート試験にて、25 mA/g にて 1 サイクルを行った後、50 mA/g にて 14 サイクル、その後、5 サイクル毎に 100, 200, 400, 800, 1600, 3200, 50 mA/g の合計 50 サイクルの充放電を行い、終了後引き続き、サイクル試験として、50 mA/g にて 50 サイクルの充放電をそれぞれ定電流にて充放電を行った。カットオフ電圧は 0.005 - 0.65 V、環境温度は 25 °C とした。

3. 結果と考察

3.1 最大容量とサイクル特性の評価

3.1.1 ミリング添加の影響

ミリング添加によって AB の一部を CNT で少量 (CNT 0.01m, CNT 0.05m) または多量 (CNT 0.1m, CNT 0.3m, CNT 0.5m) に置換した際のサイクル特性をそれぞれ Fig. 2, 3 に示す。

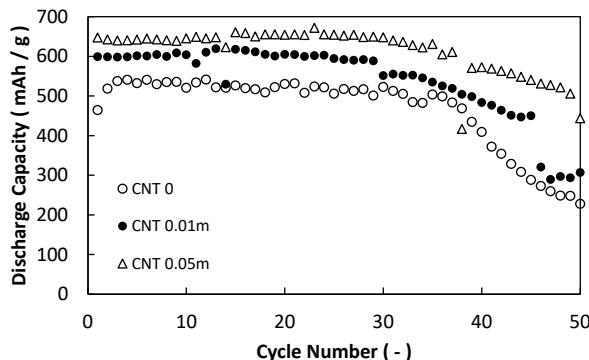


Fig. 2 Cycle characteristics of CNT 0 and milling sample of CNT 0.01m and CNT 0.05m electrodes.

Fig. 2 の少量添加では、無添加の CNT 0 の最大容量 541 mAh/g に対して、CNT 0.01m, CNT 0.05m でそれぞれ、620 mAh/g, 672 mAh/g と高い値を

示した。一方、Fig. 3 の多量添加では、無添加の CNT 0 の最大容量 541 mAh/g に対して、CNT 0.1m, CNT 0.3m 及び CNT 0.5m にて、それぞれ、524 mAh/g, 535 mAh/g, 514 mAh/g でありほぼ同程度であった。

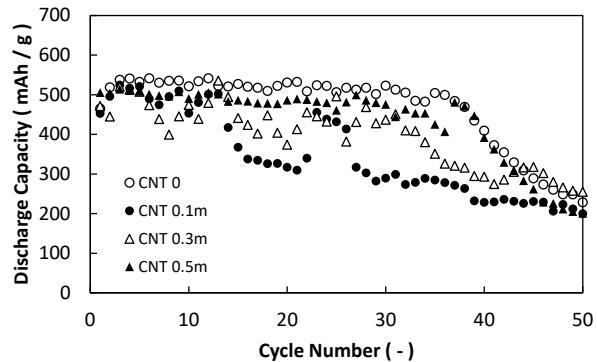


Fig. 3 Cycle characteristics of CNT 0 and milling sample of CNT 0.1m, CNT 0.3m and CNT 0.5m electrodes.

少量添加では、CNT が均一に分散していたことにより Sn/C が Na と合金化、脱合金化する際に電極の体積変化に追従できたことで構造が安定したため高い容量を示したと考えられる。

また、サイクル試験における 1 サイクル目の容量に対して、25 及び 50 サイクル目の容量の減少率を示す容量維持率を Table 1 に示す。1-25 サイクルでは少量添加でほぼ 100 %を示すが、多量添加では、83.5–95.6 %と若干低下した。また、1-50 サイクルでは、半分以上の試料で 50 %を切ったが、CNT 0.01m, CNT 0.05m, CNT 0.3m にて 50 %を超過した。したがって、添加量の差によるサイクル特性への影響は明確には見られなかった。

Table 1 Capacity retention rate of the electrode materials (milling).

	CNT 0	CNT 0.01m	CNT 0.05m	CNT 0.1m	CNT 0.3m	CNT 0.5m	(%)
1-25Cy	99.8	99.1	101	83.5	85.8	95.6	
1-50Cy	41.8	51.2	68.5	41.4	57.9	37.1	

3.1.2 インク添加の影響

インク添加によって AB の一部を CNT で少量 (CNT 0.01i, CNT 0.05i) または多量 (CNT 0.1i, CNT 0.3i, CNT 0.5i) に置換した際のサイクル特

性をそれぞれ Fig. 4, 5 に示す。

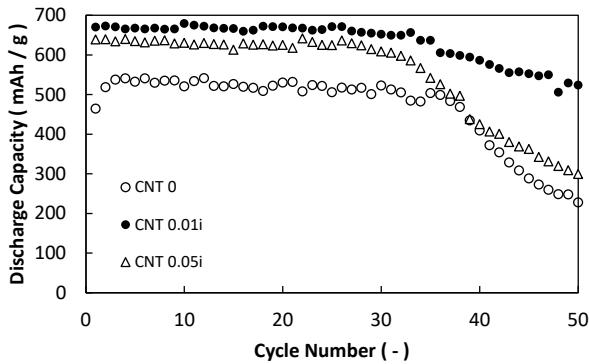


Fig. 4 Cycle characteristics of CNT 0 and ink sample of CNT 0.01i and CNT 0.05i electrodes.

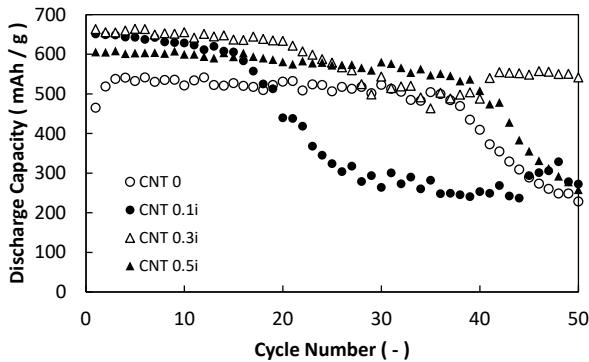


Fig. 5 Cycle characteristics of CNT 0 and ink sample of CNT 0.1i, CNT 0.3i and CNT 0.5i electrodes.

Fig. 4 の少量添加では、無添加の CNT 0 の最大容量 541 mAh/g に対して、CNT 0.01i, CNT 0.05i でそれぞれ、679 mAh/g, 642 mAh/g と高い値を示した。また、Fig. 5 の多量添加でも、無添加の CNT 0 の最大容量 541 mAh/g に対して、CNT 0.1i, CNT 0.3i, CNT 0.5i でそれぞれ、651 mAh/g, 664 mAh/g, 608 mAh/g と高い値を示した。インク添加では、少量、多量に関わらず CNT 無添加に比べて容量が上昇する傾向が見られた。これは、CNT が均一に分散でき導電性の向上や Sn に特有の充放電過程における構造変化に対して、追従するように CNT が働いた可能性がある。一方、CNT の添加量の差による性能への影響はあまり見られなかった。

また、25, 50 サイクル目の容量維持率を Table 2 に示す。1-25 サイクルでは少量添加でほぼ 100 %を示すが、多量添加では、49.7-94.5 %と低

下した。また、1-50 サイクルでは、半分以上の試料で 50 %を切ったが、CNT 0.01i, CNT 0.3i にて 75 %を超過し、添加量の差によるサイクル特性への影響は明確には見られなかった。

Table 2 Capacity retention rate of the electrode materials (ink).

	CNT 0	CNT 0.01i	CNT 0.05i	CNT 0.1i	CNT 0.3i	CNT 0.5i	(%)
1-25Cy	99.8	100	97.8	49.7	87.2	94.5	
1-50Cy	41.8	78.1	46.9	41.8	81.6	42.6	

3.2 レート特性の評価

3.2.1 ミリング添加の影響

ミリング添加によって AB の一部を CNT で少量 (CNT 0.01m, CNT 0.05m) または多量 (CNT 0.1m, CNT 0.3m, CNT 0.5m) に置換した際のレート特性をそれぞれ Fig. 6, 7 に示す。

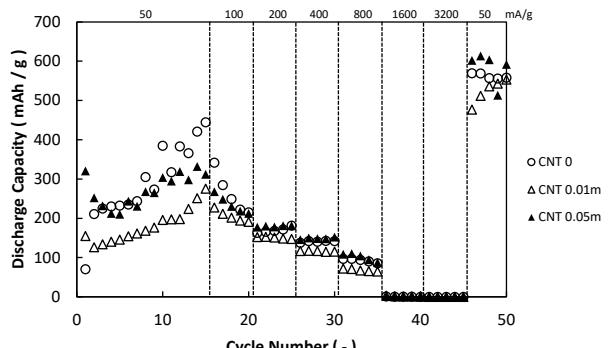


Fig. 6 Rate characteristics of CNT 0 and milling sample of CNT 0.01m and CNT 0.05m electrodes.

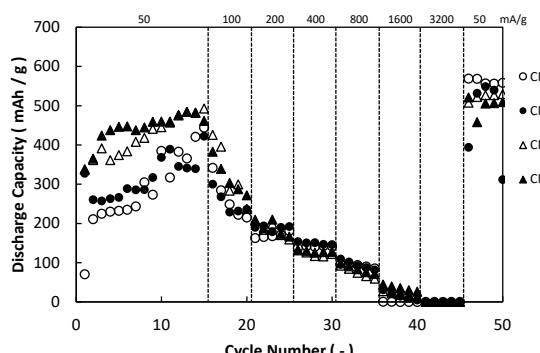


Fig. 7 Rate characteristics of CNT 0 and milling sample of CNT 0.1m, CNT 0.3m and CNT 0.5m electrodes.

Fig. 6 の少量添加の CNT 0.01m では、すべての電流値で CNT 0 の容量を下回っており、CNT 0.05m では、容量がすべての電流値で CNT 0 とほぼ同等であり、CNT 添加による効果は見られなかった。Fig. 7 の多量添加では、100 mA/g 以下において CNT 0.3m 及び CNT 0.5m にて、若干容量が高いものの 200 mA/g 以上ではほとんど差は見られなかった。添加量が少量でも多量でも CNT 添加によるレート特性の向上は見られなかった。

3.1.1 節の結果とあわせて、ミリング添加では、乾式であるため 6h 処理を行ったにも関わらず CNT の分散状態が悪く、すなわち凝集状態で存在している可能性があり、そのため適度な導電経路の形成がなされず、CNT 添加の効果が得られなかった原因と考えられる。

3.2.2 インク添加の影響

インク添加によって AB の一部を CNT で少量 (CNT 0.01i, CNT 0.05i) または多量 (CNT 0.1i, CNT 0.3i, CNT 0.5i) に置換した際のレート特性をそれぞれ Fig. 8, 9 に示す。

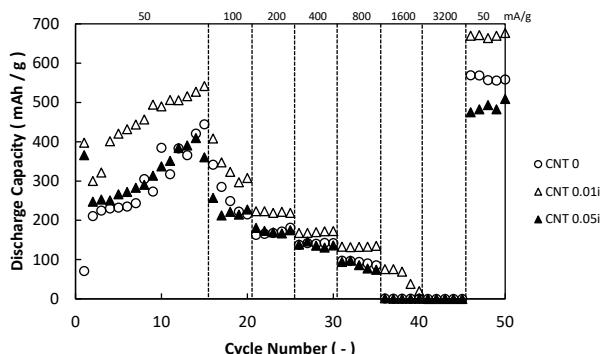


Fig. 8 Rate characteristics of CNT 0 and ink sample of CNT 0.01i and CNT 0.05i electrodes.

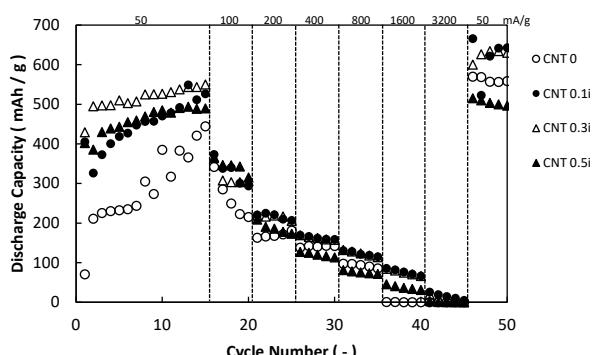


Fig. 9 Rate characteristics of CNT 0 and ink sample of CNT 0.1i, CNT 0.3i and CNT 0.5i electrodes.

Fig. 8 の少量添加の CNT 0.01i では、すべての電流値で CNT 0 よりも容量が上回っており、CNT 0.05i では、すべての電流値で CNT 0 とほぼ同等であった。Fig. 9 の多量添加では、100 mA/g 以下において CNT 0.1i, 0.3i 及び CNT 0.5i にて、若干容量が高いものの 200 mA/g 以上では、CNT 0.1i, 0.3i において CNT 0 よりも若干容量が高かった。添加量が少量でも多量でも CNT 添加の効果が若干みられた。

3.1.2 節の結果とあわせて、インク添加では、3 分の処理にも関わらず水とバインダーなどと湿潤状態で混合することにより分散性が向上し、均一に CNT が分散することで Sn/C 中の導電経路の形成に有利に働いたと考えられる。

なお、ミリング添加、インク添加の双方のレート試験における 45~50 サイクルにおける 50 mA/g での容量は、15 サイクルのそれに対して同等以上に回復していることから、1,600 や 3,200 mA/g などのハイレートでの充放電後も電極内部の構造自体は破壊されていないと考えられる。

4. 結論

ナトリウムイオン電池用負極の候補材料である Sn/C 複合体のサイクル特性やレート特性の向上のために、カーボンナノチューブ (CNT) を 2 種類の方法にて添加したところ、以下のことが確認された。

ミリング添加は、乾式での CNT 添加であるため CNT の分散状態が悪く、サイクル特性やレート特性の低下につながったと考えられる。

一方、インク添加は、湿式であるためインク状態で CNT の分散が均一となり導電パスが形成されたことが、サイクル特性やレート特性の向上に一定の効果があったと考えられる。

謝辞

本研究は、岡三加藤文化振興財団の令和 6 年度助成により実施されました。付記して謝意を表します。

参考文献

- Q. Liu, Z. Hu, C. Zou, H. Jin, S. Wang and L. Li: “Structural engineering of electrode materials to boost high-performance sodium-ion batteries”.

- Cell Reports Physical Science, 2, 100551 (2021)
- 2) T. Perveen, M. Siddiq, N. Shahzad, R. Ihsan, A. Ahmad and M. I. Shahzad: “Prospects in anode materials for sodium ion batteries – A review”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 119, 109549 (2020)
- 3) H. Yamamoto, S. Muratsubaki, K. Kubota, M. Fukunishi, H. Watanabe, J. Kim and S. Komaba: “Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na- and K-ion batteries” J. Mater. Chem. A, 6, 16844 (2018).
- 4) S. Iqbal, H. Khatoon, A. H. Pandit and S. Ahmad: “Recent development of carbon based materials for energy storage devices” Materials Science for Energy Technologies 2, 417–428 (2019)
- 5) A. Kamiyama, K. Kubota, D. Igarashi, Y. Youn, Y. Tateyama, H. Ando, K. Gotoh and S. Komaba: “MgO-template synthesis of extremely high capacity hard carbon for Na-ion battery” Angew. Chem. Int. Ed. 60, 5114-5120 (2021)
- 6) C. Wu, G. Zhu, Q. Wang, M. Wu and H. Zhang: “Sn-based nanomaterials: From composition and structural design to their electrochemical performances for Li- and Na-ion batteries”. Energy Storage Materials, 43, p430-462 (2021)
- 7) H. Mou, W. Xiao, C. Miao, R. Li and L. Yu: “Tin and tin compound materials as anodes in Lithium-ion and Sodium-ion batteries: A review”. Frontiers in Chemistry, 8, 141 (2020)
- 8) M. Fukunishi, T. Horiba, M. Dahbi, K. Kubota, S. Yasuno and S. Komaba: “Optimizing micrometer-sized Sn powder composite electrodes for Sodium-ion batteries” Electrochemistry, 87, 70 (2019).
- 9) R. Marubayashi, Y. Yamamoto and M. Hirota: “Electrochemical characteristics of micrometer-sized Sn and Acetylene Black composites prepared by mechanical milling for Sodium-ion battery anodes” Electrochemistry, 89(4), 370-376 (2021)
- 10) R. Marubayashi, T. Tomimura, M. Hirota and K. Kunoh: “Electrochemical evaluation of Sn/C composites as high-performance anodes for sodium-ion batteries” Carbon Reports, 2, p214-220 (2023)
- 11) F. Tao, Y. Liu, X. Ren, A. Jiang, H. Wei, X. Zhai, F. Wang, H-R. Stock, S. Wen and F. Ren: “Carbon nanotube-based nanomaterials for high-performance sodium-ion batteries: Recent advances and perspectives”. J. Alloys and Compounds, 873, 159742 (2021)
- 12) M. C. Schulze, R. M. Belson, L. A. Kraynak and A. L. Prieto: “Electrodeposition of Sb/CNT composite films as anodes for Li- and Na-ion batteries”. Energy Storage Materials, 25, p572-584 (2020)