

## Sn めっき電極を用いたナトリウムイオン二次電池の特性評価

丸林良嗣\*, 富村哲也\*, 明石隆文\*\*

### Evaluation of Sn Plating Anode for Sodium Ion Secondary Batteries

Ryoji MARUBAYASHI, Tetsuya TOMIMURA and Takafumi AKASHI

Tin(Sn) plating materials on the copper or aluminum foil were investigated as the anode materials of sodium ion battery. Tin was plated on the copper foil after copper strike plating and tin electrode was heated at intervals of 50 °C from 100 °C to 300 °C. As a result, the highest discharge capacity of 390 mAh/g was obtained when no heat treated. Discharge capacity retention after 50 cycle was 6.2 % for that of first discharge.

Key words: Sodium Ion Batteries, Anode Material, Tin Plating, Heat Treatment, Charge-Discharge Test

#### 1. はじめに

リチウムイオン二次電池（以下、LIB という。）は、ここ数年、車載用途や工場、家庭での電力貯蔵用途などの比較的大容量を要する機器に用途が広がりつつあり、世界の LIB の販売量は 2017 年に、車載用途がその他の民生用途の販売量を超えたと言われている。そのため今後、予測される電気自動車の時代に向けて、レアメタルであるリチウムやコバルト等のリサイクルシステム制度や資源の確保が最優先の課題となっている。具体的に試算すると、現在の 40 kWh の電気自動車に現状の性能の LIB を適用すると、現在のリチウムやコバルトの年産量では、世界の自動車の年産量に対し、それぞれ約 1.4 %、1.7 %しか電気自動車を生産できないことになり資源の枯渇や価格の更なる高騰が起こることが予測される<sup>1)</sup>。これらの今後の課題、すなわち大容量電池の需要に応えるためには、高いエネルギー密度を有し、レアメタルではなく豊富な資源量を有する低コスト材料を用い

たポストリチウムイオン電池の開発が必須である。そのポストリチウムイオン電池の一つとしてナトリウムイオン電池（以下、SIB という。）が挙げられている。ナトリウムは、リチウムに比べてクラーク数が約 500 倍と存在量が多く、かつ価格は炭酸塩ベースで約 33 分の 1 と安価であるためナトリウムを用いる SIB は次世代電池として有望である<sup>2)</sup>。

SIB 負極材料においては、LIB の負極材料に用いられている黒鉛は、ナトリウムの金属間距離と黒鉛の炭素六角環中心間距離との調和が取れないために使用ができないため<sup>3)</sup>、ハードカーボンが主に検討されておりその容量は概ね 250~300 mAh/g である<sup>4-9)</sup>。

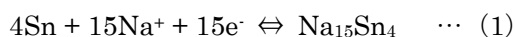
一方、高容量化が期待されているすず(Sn)系負極材料（理論容量 847 mAh/g）については、400~580 mAh/g の値が報告されている<sup>10-17)</sup>。Sn の検討として、Okamoto らは、電気 Sn めっきにより 3D 構造の電極を作製し、50 サイクル後に 424 mAh/g の容量を得ている<sup>10)</sup>。また、Datta らは Sn とカーボンとの複合化を試み 410 mAh/g の容量を得ている<sup>13)</sup>。Morita らは、アモルファス構

\* エネルギー技術研究課

\*\* 旭鍍金株式会社

造を有する Sn により 50 サイクル後に 400 mAh/g の容量を得ている<sup>17)</sup>。これ以外に、Sn の酸化物の検討として、Shimizu らは、SnO の薄膜をガスデポジション法により作製し、580 mAh/g の初期容量と 20 サイクル後に 260 mAh/g の容量を得ており、ここに添加剤として FEC を入れることにより 50 サイクル後に 250 mAh/g の容量を得ている<sup>14)</sup>。さらに Su らは、水熱合成によりナノサイズの SnO<sub>2</sub> を合成し、100 サイクル後に 432 mAh/g の容量を得ている<sup>15)</sup>。

Sn 系材料は、(1) 式のように Na と合金化し高容量を有するものの充放電に伴う合金化—脱合金化反応における電極材料の膨張・収縮が大きく(体積変化: 4.2 倍)、集電体から活物質が剥離しサイクルを重ねると容量の劣化が激しいという問題を抱えている<sup>18)</sup>。



そこで本研究では、膨張収縮の低減、集電体からの剥離防止を目的に、集電体に Sn めっき(＋熱処理)処理を施し、薄膜化による膨張収縮の低減や集電体と活物質との密着性向上を図った電極を用いて SIB コインセルを組み立て、電池特性の評価を行ったので、その結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 電極作製

#### 2. 1. 1 Sn めっき電極

Sn めっき電極は、50×50 mm 角の Cu 箔集電体(18 μm)または Al 箔集電体(20 μm)の片面に密着性向上のために下地めっきとして Cu または Ni めっきを施したのち、厚さ 5 μm 程度を狙った Sn めっきを施した。Sn めっきは、硫酸第一すず(20 g/L)、硫酸(110 g/L)に添加剤を加えた硫酸浴の半光沢めっきとし、めっき処理後 12 mm φ にポンチで打ち抜き電極とした。電極は 60 °C × 5 hr 以上真空乾燥を行い秤量後、再度真空乾燥を行った後グローブボックスに入れた。なお、3 種類の電極の作製条件を表 1 に示し、以下、サンプル名は集電体\_下地めっき Sn めっきの順番で

表 1 めっき処理条件

サンプル名	下地めっき	Sn めっき
Cu_CuSn	Cu めっき 50°C 4V-30sec	20°C 0.5A-6min
Cu_NiSn	Ni めっき 50°C 0.8A-1.5min	20°C 0.5A-6min
Al_NiSn	Ni めっき 60°C 6V-3min	20°C 0.5A-6min

Cu\_CuSn のように表記した。

#### 2. 1. 2 Sn 試薬電極

Sn 試薬電極はめっき電極との比較試験のために準備した。ポリプロピレン製容器中にバインダーであるポリフッ化ビニリデン(PVDF)が 12 wt% 添加された n-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液を所定量計りとり、溶媒として NMP を数滴添加し脱泡混練機(AR-100, (株)シンキー)にて混練した。次に、Sn (STREM CHEMICALS 99.5%) または、SnO ((株)高純度化学研究所 99.5%)、あるいは、SnO<sub>2</sub>((株)高純度化学研究所 99.99%) をそれぞれ一定量計りとり、導電剤であるアセチレンブラック(AB)とともに乳鉢で再度混合し、ポリプロピレン製容器にて、攪拌、脱泡、攪拌を繰り返してスラリー状の電極材料を得た。なお、Sn 系活物質と PVDF と AB の重量比はすべて 80:10:10 とした。得られたスラリーを直径 12 mm φ、厚さ 20 μm の Al 箔上に塗布し、120 °C で 5 hr 以上、真空乾燥を行い電極とした。

#### 2. 2 Sn めっき電極の評価

Sn めっき電極の評価には、FE 型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-7001F, 日本電子(株))による表面及び断面の観察と EDS による元素マッピング、熱処理温度の違いによる Sn 系活物質の構造の変化を確認するために X 線回折装置(XRD, Ultima IV, (株)リガク)による測定を行った。

#### 2. 3 電池の作製

コインセルの作用極には 2.1 節で作製した電極を用い、対極には金属ナトリウム(オイル浸漬)を用いた。セパレーターは、ポリプロピレン製セルガード#2400 を 1 枚用いた。また、スパーサー、スプリング、正負極缶は SUS316L 製のものを使用した。電解液には 1.0 M NaPF<sub>6</sub> の電解質を含むプロピレンカーボネート(PC)、またはエチレンカーボネート(EC): ジエチレンカーボネート(DEC) (1:1)、あるいは、EC: ジメチルカーボネート(DMC)(1:1)を使用した。また、電解液の一部にはフルオロエチレンカーボネート(FEC)を添加した。なお、コインセルの組立は、露点を -70 °C 以下に保ったグローブボックス中で行った。図 1 に 2032 型コインセルの構成を示す。

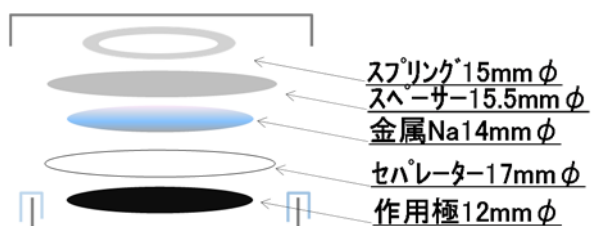


図1 作製したコインセル（ハーフセル）の構成

## 2. 4 充放電試験

作製したセルを 25 °C に保った恒温槽内に設置し、充放電試験機 (HJ1001SD8, 北斗電工) にて充放電レートを 1/10C, カットオフ電圧を 0.01 ~ 2.0 V として定電流 (CC) 条件により充放電を行った。その際、充電と放電の間にはそれぞれ 30 分の休止時間を設けた。なお、ここでは、充放電曲線での電池電圧が低下し、Sn 電極 (作用極) に Na が挿入される反応を充電とし、逆に電圧が上昇し Sn 電極から Na が脱離する反応を放電と定義した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 Sn めっき電極の観察

Sn めっきを施した 3 種類のサンプルの表面, 断面を SEM にて観察した結果を図 2 に示す。表面は、凹凸がみられおおよそ直径数  $\mu\text{m}$  から 10  $\mu\text{m}$  程度の粒径を有しており、断面は、表層 (上面) 側に凹凸がみられ、EDS のマッピングからは下地めっきと Sn めっきの層がきれいにわかれており、Sn のめっき厚さは 5  $\mu\text{m}$  程度であることが確認できた。

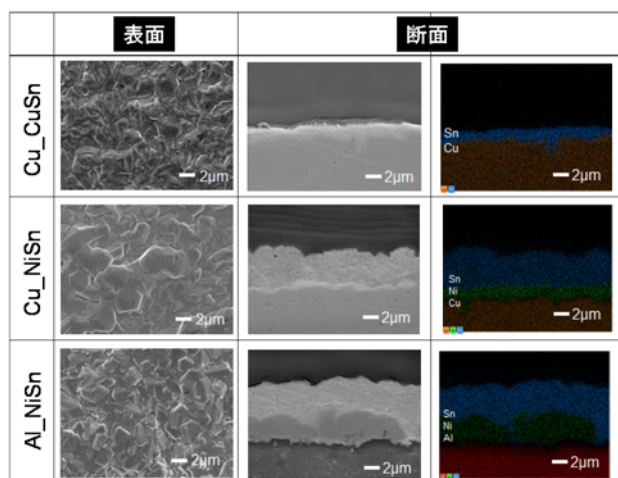


図2 3種類のサンプルのSEM観察結果

## 3. 2 充放電試験結果

### 3. 2. 1 電解液の影響

電池の充放電の際に Sn めっき電極に適した電解液を選択するために、ここでは Cu\_CuSn 電極を使用し、3 種類の電解液を用いて充放電試験を行った結果を図 3 に示す。電解液に (a)PC を用いるとほとんど充放電をせず、(b)EC:DEC, (c)EC:DMC では双方 1 サイクル目の充電容量, 放電容量はそれぞれ約 500 mAh/g, 400 mAh/g であったものの 2 サイクル目の充電過程において約 1.2 V 付近で電圧の変化が起こらなくなりその後充放電ができない状態となった。この理由としては、電解液の分解が起こっており外部電源からの電流が分解に消費されており、2 サイクル目には Sn の剥離などにより Cu 箔が露わになったことが考えられる。これを確認するために、Sn めっきを施していない Cu 箔のみを負極とし同様に充放電試験を行ったところ全く充放電反応は起こらなかった。そのため、1 回目の充放電時に形成された Cu と Sn の合金の存在下において電解液の分解が促進しているものと考えられる。

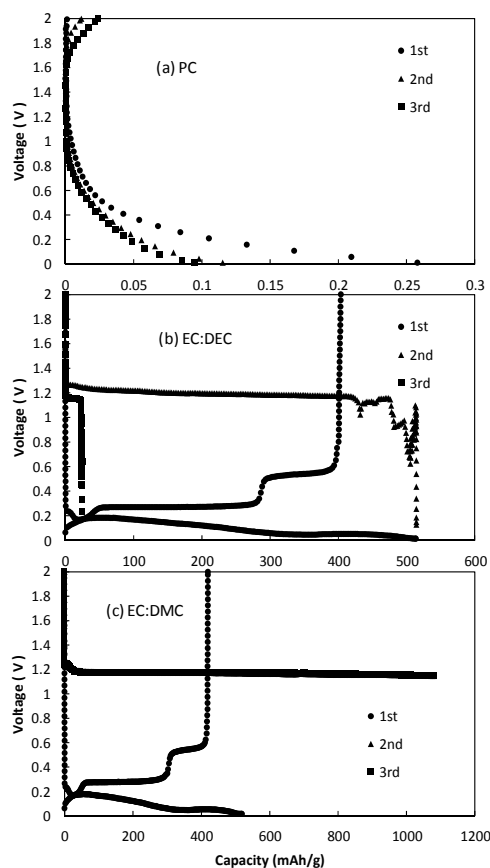


図3 電解液の違いによる充放電曲線への影響 (a) PC, (b) EC:DEC, (c) EC:DMC

### 3. 2. 2 添加剤の効果

電解液の分解抑制を目的に一般に FEC, 塩化カーボネート (VC) などが使用されている<sup>19,20)</sup>. ここでは, 電解液に EC:DEC を用い, そこに 2, 5, 10 % の FEC を添加し Cu-CuSn 電極を用い, 充放電試験を行った. 図 4(a) に FEC を 2 % 添加したときの充放電曲線を示す. また, 図 4(b) に FEC を 2, 5, 10 % 添加したときのサイクル特性を示す.

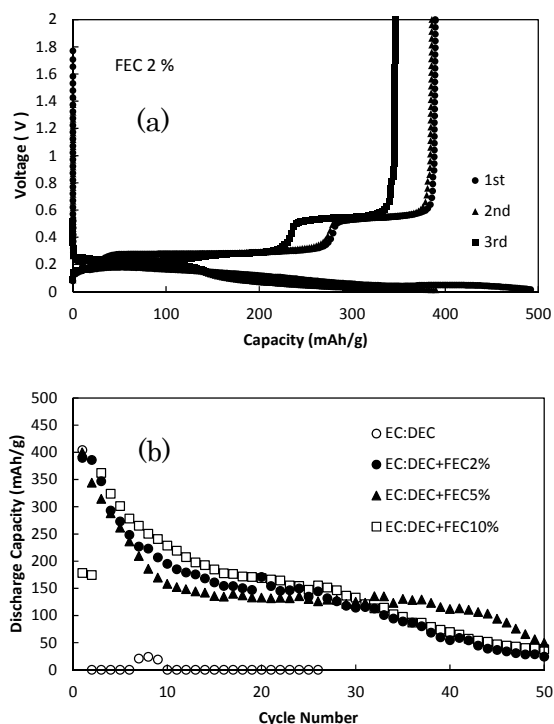


図 4 (a)FEC 2 % の時の充放電曲線  
(b)FEC 添加量を変えた時のサイクル特性

FEC の添加量に関わらずすべての電池において図 3(b)(c)で見られたような電解液の分解反応は確認されなかった. これは, 初期の充放電時に FEC が分解し電極表面に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が形成されこれが良好な被膜となって電解液の分解を抑制しサイクル特性が改善したと考えられる<sup>21)</sup>.

図 4(b)において, 最も安定した充放電曲線を示したのは FEC 2 % であり, 初期充電容量は 492 mAh/g, 放電容量は 390 mAh/g を有し, 10 サイクル後の放電容量は 195 mAh/g となった. しかし, さらにサイクルを続けると 50 サイクル後では, 24 mAh/g (1 から 50 サイクルまでの容量維持率は 6.2 %) と容量が低下したため電池を解体し Sn 電極表面の観察をしたところ, 図 5(a)の試験前に対して図 5(b)の試験後には表層での Sn の剥離が

見られ, Cu 箔表面が露出した状況であった. これによりサイクル中に容量が低下したものと考えられる.

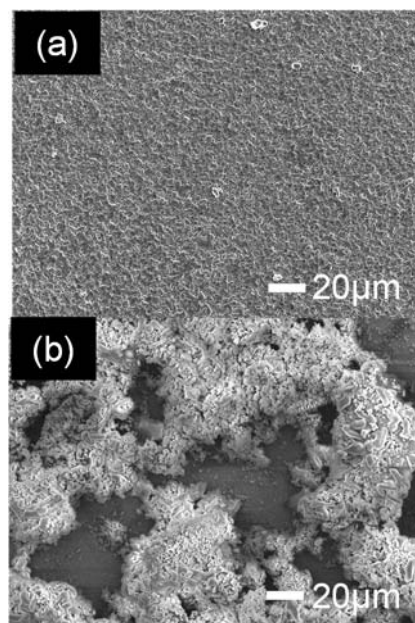


図 5 充放電試験前後の電極表面の状態  
(a)試験前, (b)試験後)

### 3. 2. 3 熱処理温度の影響

SIB 用 Sn 系負極材料では, 金属 Sn だけでなく Sn を酸化させた  $\text{SnO}$  や  $\text{SnO}_2$  の負極材料としての検討の報告がある<sup>12,14,15)</sup>. ここでは, まず, Sn,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  の試薬を用いて電極を作製し, 電池を組み立て, 熱処理温度条件を探るための予備試験として評価を行った. なお, 電極の集電体には Al 箔を用い, 電解液には EC : DEC を用いた. Sn 系電極の充放電曲線を図 6 に示す. それぞれ異なる充放電曲線を描き, Sn と  $\text{SnO}$  の初回の充放電容量はそれぞれ 512/367 mAh/g, 510/324 mAh/g とほぼ同程度であった.  $\text{SnO}_2$  の初回の充放電容量は 113/21 mAh/g と容量が低かった. サイクル特性をみると  $\text{SnO}$  のみが 20 サイクルまで充放電可能であったもののそれ以外はすぐに容量がほぼゼロとなった. なお, ここでは 3.2.1 項で見られた充電時の電解液の分解は見られなかった.  $\text{SnO}$  では初回の充電時に負極表面に  $\text{Na}_2\text{O}$  が形成され<sup>14)</sup>, これが膨張収縮時に発生する応力を緩和するバッファー層として働くことでサイクル特性が改善したと考えられる.

次に, 意図的な酸化により  $\text{SnO}$  や  $\text{SnO}_2$  を生成

させるために、Cu<sub>2</sub>CuSn 電極に対し 100 °C から 300 °C まで 50 °C 間隔で大気中にて 6 時間の熱処理を行った。その電極表面の SEM 画像を図 7 に示す。200 °C までは特に変化は見られないものの 250 °C 以上では表面が一部溶解し空隙が観察された。また、Cu<sub>2</sub>CuSn 電極を熱処理したサンプルの XRD 測定結果を図 8 に示す。温度の上昇に伴って 32 °, 45 °, 55 °, 63 °に見られる Sn のピークは減少していき、250 °C を超えると Sn のピークは完全に消失し、代わりに 30 °の SnO や 33 °, 37 °, 42 °の SnO<sub>2</sub> のピークが出現する。250 °C 以上では Cu と Sn の合金化が進行していることが確認された。

さらに、これらの熱処理を行った電極を用い、FEC を 2 % 添加した EC:DEC 電解液での電池の評価結果を図 9, 10 に示す。初期容量は熱処理なし、100 °C, 150 °C が高く 250 °C 以上ではほとんど充放電が起こらず SnO や SnO<sub>2</sub> の生成により電池として機能しないことが確認された。

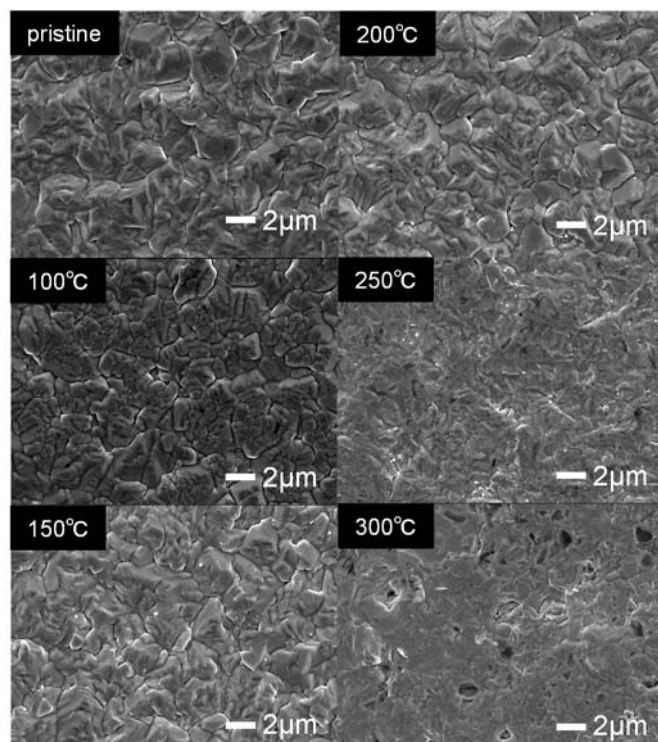


図 7 熱処理温度の表面形状への影響

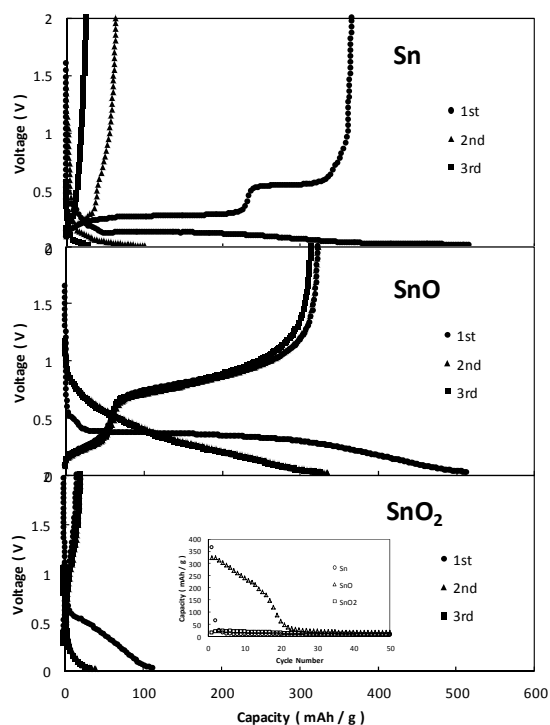


図 6 Sn 系電極の充放電曲線

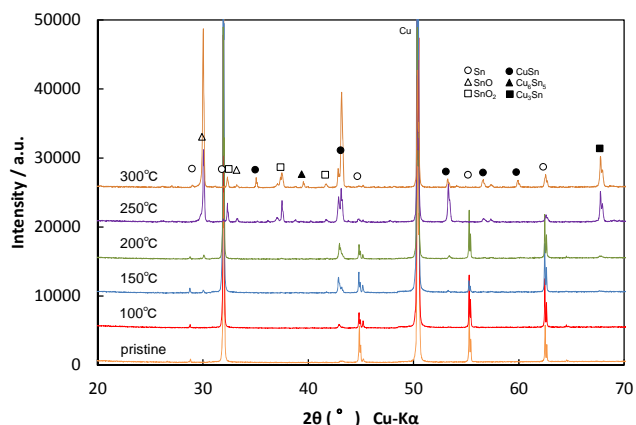


図 8 熱処理した試料の X 線回折パターン

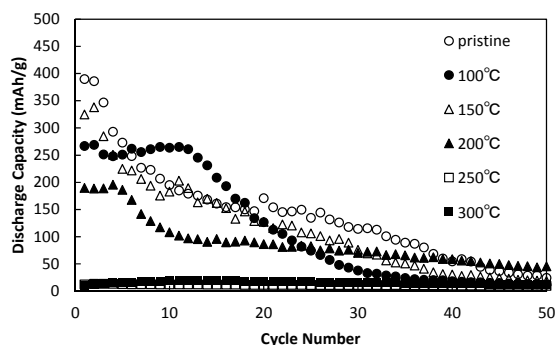


図 9 熱処理温度のサイクル特性への影響



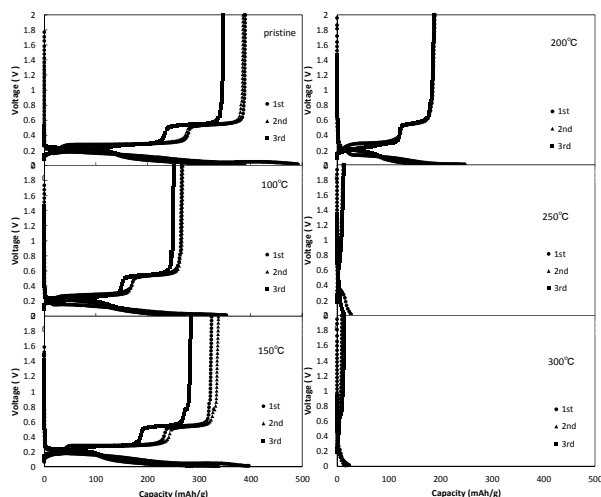


図 10 熱処理温度の充放電への影響

### 3. 2. 4 集電体及び下地めっきの影響

図 11 に集電体, 下地めっきを変えた 3 種類の Sn めっきサンプル(Cu\_CuSn, Cu\_NiSn, Al\_NiSn)の充放電試験結果を示す. 初回充電は Cu\_CuSn 電極が 500 mAh/g, Cu\_NiSn 電極が 450 mAh/g, 初回放電は Cu\_CuSn 電極と Cu\_NiSn 電極が 400 mAh/g と大きな値を示したが, Al\_NiSn 電極は 3 サイクルまでの初期の充放電容量は数 10 mAh/g と小さな値を示した. サイクル特性では, Cu\_CuSn 電極, Cu\_NiSn 電極ともに 4 サイクル以降減少し, 双方 20 サイクルで 150 mAh/g となった. また, Al\_NiSn 電極が 4 サイクル目から 300 mAh/g まで上昇し, その後 15 サイクルまで一定であったがその後減少した.

### 4. まとめ

ナトリウムイオン電池の負極材料として, Sn めっきを施した電極を用いてコインセルを作製したところ, 以下のことが判明した.

- ・ PC, EC:DEC, EC:DMC の 3 種類の電解液で試験を行った結果, PC ではほとんど充放電をせず, それ以外では電解液の分解が起こり継続した充放電ができなかった.
- ・ EC:DEC に FEC を添加することでサイクル特性が向上することが確認できたが, 添加量とサイクル特性との相関は見られなかった.
- ・ Sn めっき電極にて熱処理を行うことにより SnO や SnO<sub>2</sub> の生成が確認できたが, 酸化されていない系の方が電池特性は良好であった.

- ・ Cu 集電体では初期の容量が高かったが, サイクルを繰り返すと Al 集電体との差は見られなくなった.
- ・ 既存の報告では 580 mAh/g の容量を示すものがあるが, 本研究では, 容量は 386 mAh/g と低いものの充放電が可能であることが確認できた.
- ・ Cu\_CuSn 電極において, 1 サイクルから 50 サイクルまでの容量維持率は 6.2 %であった.

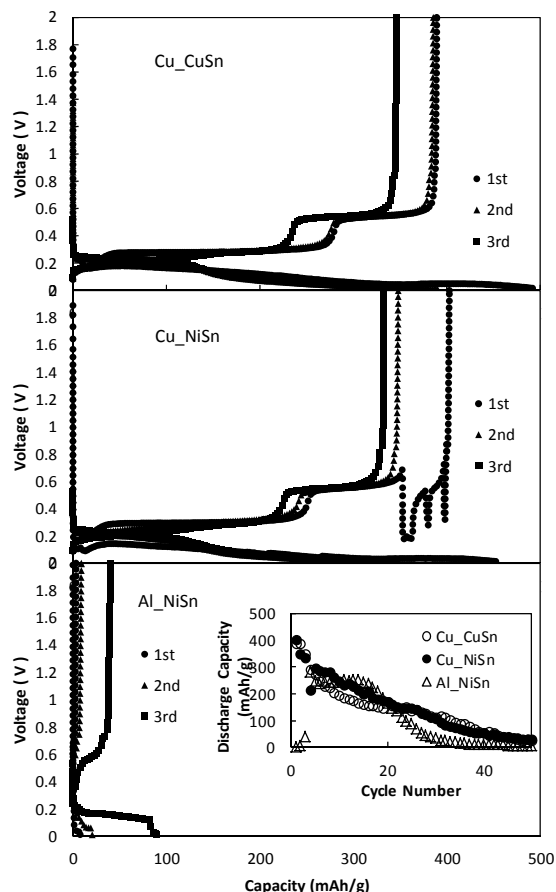


図 11 集電体, 下地めっきを変えた 3 種類の Sn めっきサンプルの充放電曲線及びサイクル特性

### 参考文献

- 1) 岡田重人ほか: “ナトリウムイオン二次電池への期待と展望”. *Electrochemistry*, 79, p470-476 (2011)
- 2) M.D. Slater et al.: “Sodium-Ion Batteries”. *Adv. Funct. Mater.*, 23, p947-958 (2013)
- 3) M.S.Dresselhaus et al.: “G. Intercalation compounds of graphite”. *Advances in Physics*, 30, 139-326 (1981)

- 4) 駒場慎一ほか：“ナトリウムイオン電池負極と表面科学”. 表面科学, 34, p303-308 (2013)
- 5) K. Kubota et al.: “Review-Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries”. J. Electrochem. Soc., 162, pA2538-A2550 (2015)
- 6) 久世 智ほか：“ナトリウムイオン二次電池の開発”. 住友化学, p20-30 (2013)
- 7) 駒場慎一ほか：“ナトリウムイオン二次電池－新しい電池反応系への挑戦－”. Electrochemistry, 80, p93-97 (2012)
- 8) 山本 聖ほか：“セルロースを原料とした難黒鉛化性炭素の合成とナトリウムイオン電池負極特性”. 第 42 回炭素材料学会年会要旨集, 1A12 (2015)
- 9) D.Chung et al.: “The effects of pre-heat treatment of biomass-derived hard carbon on the electrochemical properties in sodium-ion batteries”. 第 57 回電池討論会, 3H27 (2016)
- 10) N.Okamoto et al.: “Sn Negative Electrode Consists of Flexible 3D Structures for Sodium Ion Secondary Batteries”. ECS Transactions, 75(22), p59-66 (2017)
- 11) Y.Matsuura et al.: “Electrochemical Properties of Sn-Based Electrodes for Na-Ion Batteries”. Honolulu PRiME 2012, Abstract #1849 (2012)
- 12) D.Su et al.: “Hierarchical Mesoporous SnO Microspheres as High Capacity Anode Materials for Sodium-ion Batteries”. Chem. Eur. J. ,20,p3192-3197 (2014)
- 13) M.K.Datta et al.: “Tin and graphite based nanocomposites: Potential anode for sodium ion batteries”. Journal of Power Sources, 225,p316-322 (2013)
- 14) M.Shimizu et al.: “Electrochemical Na-insertion/extraction properties of SnO thick-film electrodes prepared by gas-deposition”. Journal of Power Sources, 248, p378-382 (2014)
- 15) D.Su et al.: “Octahedral tin dioxide nanocrystals as high capacity anode materials for Na-ion batteries”. Phys. Chem.Chem.Phys.,15, p12543-12550(2013)
- 16) M.Fukunishi et al.: “Impact of the Cut-Off Voltage on Cyclability and Passive Interphase of Sn-Polyacrylate Composite Electrodes for Sodium-Ion Batteries”. J. Phys. Chem. , 120, p15017-15026 (2016)
- 17) K.Morita et al.: “Sn Negative Electrode Consists of Amorphous Structures for Sodium ion Secondary Batteries”. Materials Research Society, 1, p409-414 (2016)
- 18) V.L.Chevrier et al.: “Challenges for Na-ion Negative Electrodes”. J. Electrochem. Soc. , 158, pA1011-A1014 (2011)
- 19) R.Dugas et al.: “Na Reactivity toward Carbonate-Based Electrolytes: The Effect of FEC as Additive”. J. Electrochem. Soc., 163, pA2333-A2339 (2016)
- 20) S.Park et al.: “Passivating Ability of Surface Film Derived from Vinylene Carbonate on Tin Negative Electrode”. J. Electrochem. Soc.,158, pA498-A503 (2011)
- 21) 岡田重人ほか：“ナトリウムイオン二次電池の開発と最新技術” p93 (2015)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源として  
います.)