



坂口 応用電気化学研究室

Sakaguchi Applied Electrochemistry Laboratory



鳥取大学工学部化学バイオ系学科

坂口裕樹(教授), 薄井洋行(准教授), 道見康弘(助教)

未来の生活を支える化学電池の研究

環境に優しい電気自動車や再生可能エネルギー(太陽光・風力)の利用が世界的に進みつつあります。これにもない、化学電池(蓄電池)に求められる性能も高まっています。

現在のリチウムイオン電池の負極は黒鉛ですが、次世代の負極材料としてその10倍近くもの高い理論容量を持つケイ素(Si)に期待が寄せられています。Siは低い電子伝導性や充放電時の大きな体積変化などの欠点を抱える材料ですが、当研究室ではSiと他の材料とのコンポジット化や不純物元素の添加などの工夫により、その欠点を克服した負極を開発しています。

一方、コストと資源の面で優れるナトリウムイオン電池が次世代蓄電池として注目を集めています。当研究室が発明したスズリン化合物やルチル型酸化チタンは産業界からも強い関心が寄せられており、ナトリウムイオン電池の開発と実用化に貢献することが期待されています。

坂口研が取り組む新しい蓄電池負極材料の開発

Si
Ni-P
500 nm

蓄電池の高性能化

身近な電子機器をより便利に

人類のエネルギー問題や環境問題を解決

低炭素社会の実現に貢献

無電解めっきによりSi粒子上に斑点状にNi-Pを被覆した負極材

黒鉛負極

理論容量: 372 mA h q⁻¹

C LiC₆

層間へ挿入

高容量化

ΔV=10%

電極から取り出せる電気量 (Li放出量) / mA h g⁻¹

電極の体積変化

容量が急速に減少

現行の黒鉛負極

ケイ素負極

◎ 理論容量: 3600 mA h q⁻¹

× 電子伝導性に乏しい

× Li吸蔵-放出時に生じる激しい体積変化

Si Liと合金化

ΔV=280%

Li₁₅Si₄

Si負極の劣化

高容量化の負極材料

電極の崩壊 1 μm

	地殻存在度 / ppm	原料価格 / \$ t ⁻¹	原子量	イオン半径 / pm
Li	20	5000	6.9	76
Na	23000	150	23	102

← 負極 → ← 電解液 → → 正極 →

リチウムイオン電池 (LIB)

充電

放電

活物質

ナトリウムイオン電池 (NIB)

坂口研究室が発明した新しい負極材料

Ni-Pを斑点状に被覆したSi

特許第5755246号, 特許第6302203号

有機電解液

被覆

Si layer

Cu substrate

被覆の層の厚みからLiが吸蔵される

イオン液体電解液

負極表面の全体から、Liが吸蔵される

Siの体積変化が局所的に起こらず電極崩壊が軽減

Discharge capacity / mA h g⁻¹

5 vol% addition

vinylene carbonate

Organic electrolyte

Propylene carbonate

N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide

LITFSASolvent, 0.4C

Ni-P (Ni₂Ni₃Pの混合物)

Ni (延展性あり)

Ni₃P (高硬度, Liを伝導)

500 nm

Ni-Pの被覆がSi負極の崩壊を軽減

適切な電解液の選択により、Ni-P被覆Si負極の性能が大幅に向上

Sn₄P₃(リン化スズ)

特許第6358871号, 特願2016-036420

充放電メカニズム

Na₃P

Discharge

Charge

Matrix shielding

Sn aggregation

Sn (Amorphous-like)

Sn (Crystalline)

Conductor for Na₃P

Complete phase separation

Na₁₅Sn₄

Discharge capacity / mA h g⁻¹

800

600

400

200

0

0 50 100 150 200 250

Cycle number

NaFSAPy15P3A 50 mA g⁻¹

After capacity decay

Sn₄P₃

Hard carbon

InP

GeP

SiP

Sn₄P₃負極は炭素系負極の3倍以上の高容量を発揮

Element

Element	Formation energy of M-P / eV mol ⁻¹	Reactivity with Na (Theoretical capacity / mAh g ⁻¹)	Electronic conductivity / S cm ⁻¹	Mechanical property (Mohs hardness)
P	2586	2586	6.7 × 10 ⁻¹⁰	0.5
Sn	○ (-10)	○ (847)	○ (8.1 × 10 ¹⁰)	○ (1.5)
In	○ (-59)	○ (234)	○ (1.2 × 10 ¹¹)	○ (1.2)
Cu	○ (-43)	×	○ (5.9 × 10 ¹⁰)	○ (3.0)
Ge	○ (-18)	△ (369 ?)	△ (2.2 × 10 ¹¹)	× (6.0)
Si	○ (-38)	△ (125 ?)	× (0.6 × 10 ¹¹)	× (7.0)
La	× (>360)	×	○ (1.6 × 10 ¹⁰)	○ (2.5)

種々のリン化合物を検討し、Sn₄P₃の高性能の要因を解明

P-doped Si(リンをドープしたケイ素)

PCT/JP2013/82214 (国際出願)

SiのLi吸蔵-放出反応

相転移を抑制

c-Si

a-Li-Si

c-Li₁₅Si₄

激しい体積膨張 ΔV=280%

Pのドーピング

P-doped Si

原子半径: Si 111 pm, P 100 pm

Si負極断面の電子顕微鏡写真

Carbon layer

Si layer (P-doped Si layer) ca. 2 μm

Cu substrate 5 μm

600サイクル目 (Li吸蔵状態)

Exfoliation

Si layer 9.9 μm

P-doped Si layer 6.2 μm

Cu substrate 5 μm

Pのドーピングにより、Li吸蔵時の過度な体積膨張を抑制し、電極崩壊を軽減

Discharge capacity / mA h g⁻¹

3000

2000

1000

0

0 100 200

Cycle number

P-doped Si (50 ppm)

(124 ppm)

(624 ppm)

(1000 ppm)

Si

ルチル型Nb-doped TiO₂

特許第6364323号, 特願2018-068473

TiO₂ octahedron

Unit cell

Site of Li and Na

Na⁺挿入

Na⁺脱離

Intensity / a.u.

52 54 56 58

2θ (Cu-Kα) / deg.

Rutile TiO₂ (JSPD No. 04-021-1278)

安価で資源豊富なルチル型TiO₂がNa⁺を吸蔵できることを発見

Nbのドーピングによる導電性の向上が、高性能化に有効

研究室の一年間の様子

イベントを通して親睦を深めながら、日々、電池研究に励んでいます。



産官学と連携した材料開発

企業との連携

10社を超える企業(主に素材メーカー)と共同研究を遂行中

他大学・研究所との連携

物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点(GREEN)
京都大学 萩原研究室・野平研究室, ゼロエミッションエネルギー研究拠点
大阪大学 超高压電子顕微鏡センターなど

坂口研究室を巣立ち、活躍する卒業生

最近の主な就職先です。それぞれの分野の第一線で活躍しています。

[化学・素材] 日亜化学工業, テイカ(2名), 堺化学工業, 倉敷化工, ジャパンゴアテックス, 坂井化学工業, 上村工業, 三協化成, 大地化成, スリーボンド, [鉄鋼・非鉄] 三井金属鉱業(2名), 山陽特殊製鋼(2名), 三徳(3名), 古河電工, 太陽鋳工, タツタ電線, [自動車部品] アイシン・エィ・ダブリュ工業, オートリブ, [電気機器] 東芝, 京セラ, [電池] GSユアサ(3名), パナソニック(3名), [電子・精密部品] ソニーセミコンダクタ(3名), ネト・センサエンジニアリング(2名), 富士発條(2名), [公務員] 市役所の化学系職員(2名), [大学教職員] 信州大学(助教), 徳島大学(化学系技術職員)など