

平成 30 年 6 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05659

研究課題名（和文）メソクリスタルナノワイヤーおよび単結晶ナノワイヤーの作製と高性能二次電池材料開発

研究課題名（英文）Development of high-performance secondary batteries and fabrication of mesocrystal and single crystal nanowires

研究代表者

細野 英司 (Hosono, Eiji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：80462852

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,900,000円

研究成果の概要（和文）：二酸化炭素の排出量を削減し、持続的発展可能な社会の実現するために、クリーンなエネルギーデバイスの開発が必要とされており、電気自動車やプラグインハイブリッド自動車の普及へ向けた取り組みが活発化している。本研究では、エレクトロスピンニング法を用いた多様な材料合成を行い、リチウムイオン電池等の高性能二次電池材料開発を行った。

研究成果の概要（英文）：For building of a sustainable society by reduction of CO2 emission, development of clean energy devices is needed. Therefore, research works for popularization of electric vehicles and plug-in hybrid vehicles have been become active. In this research, electrospinning methods for fabrication of various kinds of materials were studied for development of high-performance secondary batteries such as lithium ion batteries.

研究分野：材料化学

キーワード：ナノ構造制御 メソクリスタル ナノワイヤー エレクトロスピンニング Liイオン電池

1. 研究開始当初の背景

CO₂ の排出量の増加による地球温暖化等の環境・エネルギー問題が、盛んに取り上げられている。持続的発展可能な社会の実現へ向け、クリーンなエネルギーデバイスの開発が必要とされており、電気自動車やプラグインハイブリッド自動車の普及へ向けた取り組みが活発化している。そのため、高性能二次電池の開発が必須であることから、Li イオン電池等、高性能二次電池開発に注目が集まっている。さらに、Li 資源の枯渇やコストの高騰が懸念されており、二次電池の高性能化と共に、低コスト化も重要な課題である。Na はコピキタス元素であり、Li が海水中に僅かに存在するのに対し、Na は非常に高濃度で存在し、Li よりも遥かに豊富かつ容易に回収できると考えられる。したがって、Na イオン電池は、低コスト化への期待が高い二次電池である。

我々は高出力型蓄電池へのナノ構造電極材料の利用を提案してきた。電極材料のサイズがナノメートルオーダーまで小さくなると、活物質材料内でのリチウムイオンの拡散距離がナノオーダーまで減少することに加え、界面反応場が広がるため高出力化に適している。また、体積変化の大きな大容量活物質材料においては、ナノ構造化により、充放電過程における体積変化による歪みが緩和され、サイクル特性が向上するというメリットが期待される。

ゾルーゲル法は、種々の金属塩を溶媒に溶かし、その前駆体溶液を熱処理することで、種々の組成の材料を得る手法である。溶液中で混合を行うために、粉体を混合する手法に比べて均質に混合され、固相の焼結法より組成制御が容易であることが大きな特徴の一つである。さらに、焼結法よりも低温での合成が可能であるために、高温による粒成長を避け、粒子サイズを小さくし、ナノ粒子を得ることができる点がゾルーゲル法のメリットである。しかしながら、高い結晶性や欠陥の少ない安定な表面を得るために高温熱処理などを行うと大きな粒子へと成長してしまう問題がある。我々はナノワイヤーからなる不織布構造は、高温

熱処理においてもその大きな空隙によって、ナノワイヤー構造を維持できることを報告しており、優れた高出力特性を報告している (E. Hosono, et. al., Synthesis of Single Crystalline Spinel LiMn₂O₄ Nanowires for a Lithium Ion Battery with High Power Density, *Nano Lett.* 9, 3, 1045-1051, 2009)。したがって、ナノワイヤー電極は実用に理想的なナノ構造体であるといえる。しかしながら、テフロンを用いた水熱法という高コストと長時間のプロセスや、LiMn₂O₄ を得るための多段階のプロセスを必要とするため、車載用二次電池用電極材料に広く利用するためには、より簡易な手法でのナノワイヤーの合成プロセスが必要である。

近年、簡易にナノワイヤー構造を作製するプロセスとして、エレクトロスピンング法の研究開発が進んでいる(図1)。高分子を溶液に溶かし、高電圧をかけることで、ファイバー状の高分子を得る手法であるが、この手法をゾルーゲル法と組み合わせることで、種々の組成の金属酸化物やポリアニオン系のナノワイヤーを容易に得ることが可能である (K. Kagesawa, E. Hosono et. al., “Electrochemical properties of LiMn_xFe_{1-x}PO₄ (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0)/vapor grown carbon fiber core-sheath composite nanowire synthesized by electrospinning method” *J. Power Sources*, 2014, 248, 615-620.14) E. Hosono et. al., “Synthesis of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and 0.5Li₂MnO₃ - 0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ hollow nanowires by electrospinning” *Crystengcomm*, 2013, 15, 14, 2592-2597等)。

エレクトロスピンング法は、ゾルーゲル法由来の手法であることから、得られるナノワイヤー材料は、多結晶体が通常得られる。ところが、Maier らの論文のように、

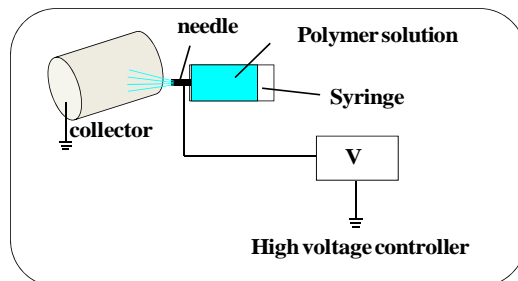


図1 エレクトロスピンング法

LiFePO₄ の単結晶ナノワイヤーはエレクトロスピンング法を用いて合成できることが報告されている(Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 6278 –6282)。エレクトロスピンング法の材料合成プロセスとしての特異な特徴が示され、新規材料合成プロセスとして更に期待が高まる報告である。我々は、LiFePO₄ よりも高電圧型でエネルギー密度のより大きな Li イオン電池正極材料であり、同様の結晶構造を有する LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄ において、エレクトロスピンング法によるナノワイヤー材料の合成を Maier らと異なるポリマーを用いて試み、LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄ の単結晶性のナノワイヤーが作製可能であることを報告している (K. Kagesawa, E. Hosono et. al., "VGCF-core@LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄-sheath heterostructure nanowire for high rate Li-ion batteries" *Crystengcomm*, 2013, 15, 34, 6638-6640.) と共に、この単結晶化の過程を検討し、ナノ粒子が方位をそろえ単結晶的な状態を経た単結晶化の挙動を透過型電子顕微鏡にて確認している (J. Kikkawa, E. Hosono et. al., "Single Crystallization of Olivine Lithium Phosphate Nanowires using Oriented Attachments" *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 14, 7678-7682.)。また、NASICON 型 Na₃V₂(PO₄)₃ の Na イオン電池正極材料について、志向性を持ったナノ粒子からなるナノワイヤーの作製を報告している (S. Kajiyama, E. Hosono et. al., "Assembly of Na₃V₂(PO₄)₃ Nanoparticles Confined in a One-Dimensional Carbon Sheath for Enhanced Sodium-Ion Cathode Properties", *Chem.-Eur. J.*, 2014, 20, 39, 12636 – 12640.)。このナノスケールの微小なユニットが結晶方位を揃えて配列集積した構造は、単結晶と多結晶の中間的な結晶であると言える特異な形態であり、メソクリスタルと呼ばれていることから、本研究において、以後メソクリスタル、メソ構造として述べる。以上のように、一般にはランダムな多結晶体からなるワイヤー構造が作製されるエレクトロスピンング法においても、目的とする正極活物質の結晶構造や熱分解過程および高温での焼結反応を検討・制御することにより、単結晶

材料やメソクリスタル材料を得ることができると考えられる。

2. 研究の目的

高性能二次電池として期待の高い、Li および Na イオン電池開発へ向けてエレクトロスピンング法を利用したナノ構造材料の開発を行った。車載用等の高出力型電池には、拡散距離の低減に加え、広い界面反応場を併せ持つナノ材料が適しているが、高い結晶性や安定な界面も必要とされる。本課題では、メソクリスタルナノワイヤーおよび単結晶ナノワイヤー等、高い結晶性と高度に制御されたナノ構造材料の作製とその合成メカニズムの解明に取り組んだ。また、高性能二次電池開発として、Li イオン電池等の電極材料開発を行い、出力特性や充放電サイクル特性の向上を目指すこととした。

3. 研究の方法

高性能二次電池材料開発へ向けて、エレクトロスピンング法によるメソクリスタルナノワイヤーと単結晶ナノワイヤーの作製を試みた。単結晶化とメソクリスタル化のメカニズムの解明に注目しつつ、金属酸化物やカーボンとの複合体、オリビン型などのポリアニオン系等、種々の遷移金属を用いて幅広い材料合成を行い、詳細な知見を得ることを目的として、材料合成を進めた。得られた材料については、XRD、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡観察などを行い、材料評価を行った。また、Li イオン電池を作成し、Li 脱挿入の電気化学的評価を行った。

4. 研究成果

ここでは、エレクトロスピンング法による SnO₂ とカーボンの複合体について報告する。

塩化スズ(II)およびポリアクリル酸と、イオン交換水、硝酸およびメタノールの混合溶液を作製した。この溶液に高電圧を印

加することによって電界紡糸を行った。得られた前駆体ナノワイヤーはアルミニウム箔上に収集し、一晚 100°C にて真空乾燥した。その後、大気雰囲気にて一次焼成、Ar 雰囲気にて二次焼成した。得られた SnO₂、導電助剤、結着材を混合したペーストを用いて作用極を作成し、参照極および対極に金属リチウムを用いた 3 極セルにて充放電特性試験を行った。

図 2(a)にエレクトロスピンニング法によって作製した前駆体試料の SEM 像を示す。エレクトロスピンニング法によって、ワイヤー状の前駆体が不織布構造を形成していることが分かる。前駆体田ファイバーの一次焼成によって得られた試料において、SnO₂の生成を XRD 測定によって確認した。また、Ar 雰囲気での二次焼成後においても、図 2(b)に示すように、ナノワイヤー形態を維持していることが分かった。また、“Synthesis of core-sheath structured fibers of SnO₂/carbon composites by electrospinning”, J. Ceram. Soc. Jpn. (accepted.) では VGCF フ

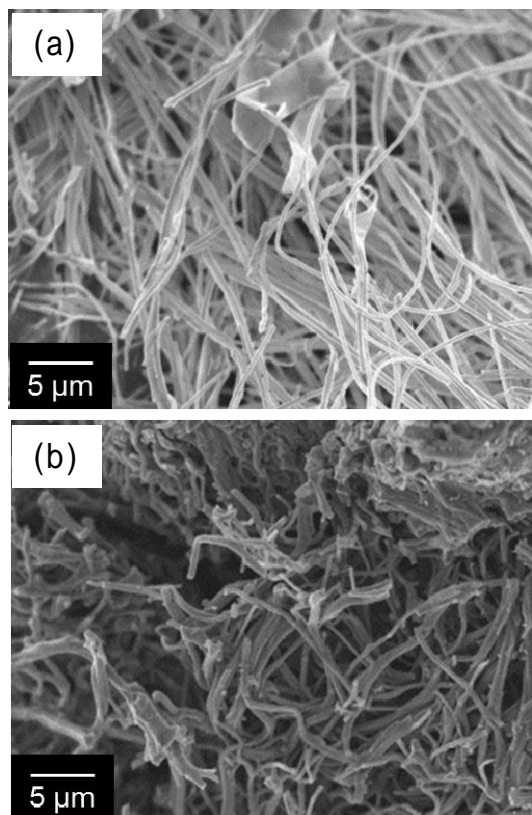


図 2 (a)前駆体ナノワイヤーおよび(b)二次焼成後のナノワイヤーの SEM 像

ファイバーとの SnO₂ の複合化についてを報告した。

本研究実施期間においては、その他の金属酸化物やポリアニオン材料についても幅広く実施し、様々な材料合成に取り組み、多くの知見を得ることができた。

5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yuki Makinose, Daisuke Asakura, Hirofumi Matsuda, Eiji Hosono, “Synthesis of core-sheath structured fibers of SnO₂/carbon composites by electrospinning”, J. Ceram. Soc. Jpn., accepted.

〔学会発表〕(計 4 件)

エレクトロスピンニング法を用いた Li イオン電池負極ナノワイヤー材料開発, 牧之瀬 佑旗、朝倉 大輔、松田 弘文、細野 英司, 第 18 回化学電池材料研究会ミーティング, 東京、2016/06/15

エレクトロスピンニング法によるリチウムイオン電池用負極材料の作製, 牧之瀬 佑旗、朝倉 大輔、松田 弘文、細野 英司, 日本ゾルーゲル学会 第 14 回討論会, 早稲田、2016/08/08

エレクトロスピンニング法による SnO₂ ナノワイヤーの作製, 牧之瀬 佑旗、朝倉 大輔、松田 弘文、細野 英司, 第 55 回セラミックス基礎科学討論会, 岡山、2017/01/13

エレクトロスピンニング法によるナノワイヤー電極材料の作製と走査型透過 X 線顕微鏡分析, 細野 英司、朝倉 大輔、赤田圭史、牧之瀬 佑旗、浜根大輔、Hendrik Ohldag、小笠原寛人、原田慈久、松田 弘文, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 東北大、2018/03/16

6 . 研究組織

(1)研究代表者

細野英司 (HOSONO, Eiji)

産業技術総合研究所・エネルギー・環境領
域・主任研究員

研究者番号：80462852