

令和元年5月16日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06770

研究課題名(和文) ニッケルフリーステンレス鋼の高耐食化：リチウムイオン二次電池材料への展開

研究課題名(英文) High corrosion resistance of Ni-free stainless steel: Application for Li-ion secondary battery materials

研究代表者

白仁田 沙代子 (Shironita, Sayoko)

長岡技術科学大学・産学融合トップランナー養成センター・特任准教授

研究者番号：90580994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：5V級リチウムイオン二次電池に用いる正極の集電体材料として、高耐食性を有するNiフリーステンレス鋼の開発を目指した。所定の温度と時間が窒素熱処理を施し、 $1\text{ mol dm}^{-3}$  LiPF<sub>6</sub>/EC:DMC(1:1 v/v%)を用いて、電気化学的に耐食性の評価を行った。その結果、窒素熱処理ステンレス鋼は従来のAl箔よりも高い電位まで安定であることがわかった。つまり、今回作製した窒素熱処理ステンレス鋼は5V級のリチウムイオン二次電池用正極集電体材料としての展開が期待できる材料である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン二次電池(LIB)は、エネルギー密度が高く、モバイル機器用の電源として、広く普及している。また近年、次世代自動車分野への適用が加速しており、大型化・高電圧化に伴い、安全性の確保が重要になっている。現行のLIBには可燃性電解液が用いられており、容器や集電体には融点が低く発熱量の大きいAlが用いられている。さらなる高電圧化に対しては、電解液の難燃化およびAlに代わる集電体材料の開発が必要である。今回作製した窒素熱処理ステンレス鋼は従来のAl箔よりも高い電位まで安定であることが見出された。今後の5V級リチウムイオン二次電池の研究において貢献できる成果が得られたといえる。

研究成果の概要(英文)：Nitrided Ni-free stainless steel was prepared and evaluated electrochemically in a non-aqueous solution for use as a current collector for a positive electrode for 5 V-class Li-ion secondary battery. The nitrided stainless steel was characterized by cyclic voltammetry. The cyclic voltammogram was obtained in  $1\text{ mol dm}^{-3}$  LiPF<sub>6</sub> / EC: DMC (1:1 vol%). The untreated stainless steel brought about slight anode dissolution in a non-aqueous solution. In contrast, it was found that the nitrided stainless steel hardly occur anodic dissolution at 1.5-5.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, and has a wide electrochemical window for use in a positive electrode of a 5 V-class Li-ion secondary battery.

研究分野：電気化学

キーワード：エネルギー材料 リチウムイオン二次電池 集電体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池(LIB)は、エネルギー密度が高く、モバイル機器用の電源として、広く普及している。また近年、次世代自動車分野への適用が加速しており、大型化・高電圧化に伴い、安全性の確保が重要になっている。現行の LIB には可燃性電解液が用いられており、容器や集電体には融点が低く発熱量の大きい Al が用いられている。さらなる高電圧化に対しては、電解液の難燃化および Al に代わる集電体材料の開発が必要である。一方で、レアメタルの一つである Ni は我が国ではすべて輸入に頼っている。さらに、2014 年 1 月より最大輸入国であるインドネシアが禁輸を行っており、Ni の高騰は今後さらに続く予想される。そこで、本研究課題では Al に代わる集電体材料として耐食性に優れているステンレス鋼に注目した。中でも、Ni フリーステンレス鋼はこれまで生体用の金属材料として開発が進められている。今後、開発されていく LIB の公称電圧は 5 V 近くになる。そのため、5 V という高電圧に対しても安定性と高耐食性を有し、かつ高導電性がある集電体材料を作製することを目指す。

### 2. 研究の目的

5 V 級リチウムイオン二次電池に用いる正極集電体材料として、高耐食性を有する Ni フリーステンレス鋼を開発する。これまで、Ni フリーステンレス鋼を用いた材料開発を行ってきた。固体高分子形燃料電池用のセパレータ材料として優れた耐食特性を有することを見出してきた。そこで、本研究課題ではこれまでの研究を進展させ、大型化および高電圧化が求められてきているリチウムイオン二次電池の正極集電体の開発を行うことが目的である。

### 3. 研究の方法

Ni フリーステンレス鋼を用いて、高耐食性を示す材料開発を行う。次の 2 つが作製方法である。窒素熱処理：窒素雰囲気の高温度下で、Ni フリーステンレス鋼表面に N を導入する。反応性スパッタリング法：窒素熱処理によって、形成されると考えられる Cr-N などの窒化物を物理的な手法である反応性スパッタリング法により表面処理を行う。キャラクターゼーションは、(I)電気化学測定(サイクリックボルタモグラム・アノード分極曲線)を非水溶液である六フッ化リン酸リチウム溶液中で行う。(II)X 線回折測定による結晶構造分析。よりミクロな評価として、(III)組成分析(走査型電子顕微鏡観察・グロー放電発光分析)を行う。

### 4. 研究成果

本研究における成果の一部を次に記す。Ni フリーステンレス鋼 (SUS445) を用いて、窒素雰囲気下の所定の温度と時間において窒素熱処理を行った。処理後の試料を SUS445-N とする。そして、得られた窒素熱処理ステンレス鋼 SUS445-N を  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(1:1\text{v/v}\%)$  電解液においてサイクリックボルタメトリーを行い、Fig. 1 に示すボルタモグラムを得た。比較のために、従来の正極集電体材料である Al 箔のデータも一緒に示している。Al 箔は 4.6 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  から溶け始めていることがわかるのに対し、Ni フリーステンレス鋼 SUS445 は 5.5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  という Al 箔よりも高い電圧で溶解は始めている。さらに、窒素熱処理したステンレス鋼 SUS445-N も同電位から溶解して

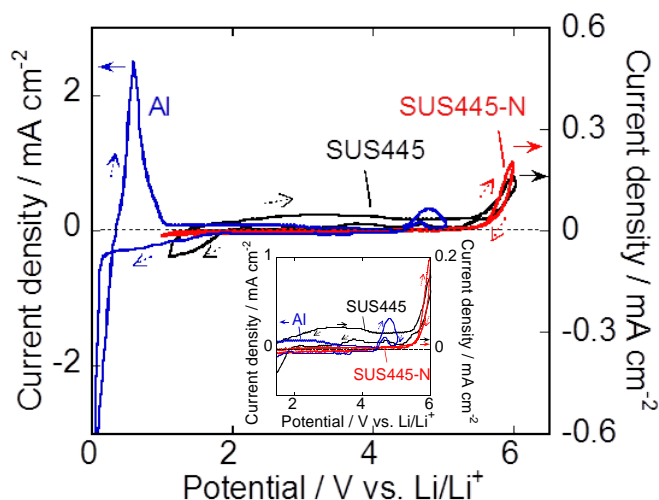


Fig. 1 Cyclic voltammograms of SUS445, SUS445-N, and Al in  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(1:1 \text{ vol}\%)$ . Dotted arrows show sweep direction. Inset figure shows enlarged one.

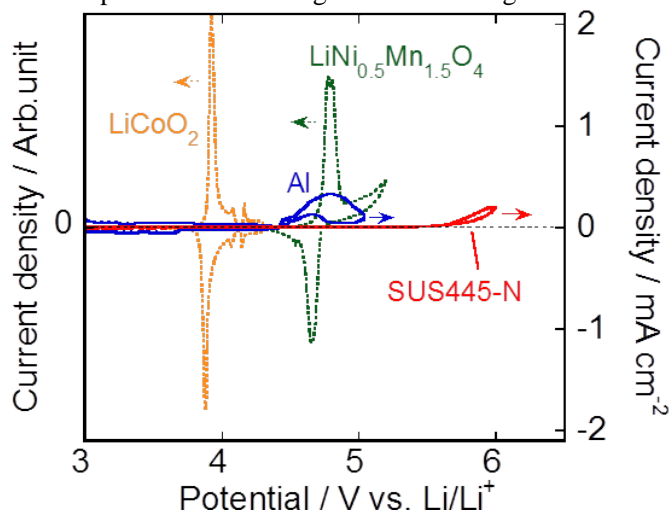


Fig. 2 Cyclic voltammograms of SUS445-N, Al,  $\text{LiCoO}_2$  [K. Dokko et al., *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A422–A426.], and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  [K. Dokko et al., *Electrochemistry*, 71 (2003) 1061–1063.] in  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(1:1 \text{ vol}\%)$ .

いることがわかる。Al は 0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>近傍に Li イオンがドーブするが、この現象は Ni フリーステンレス鋼には観察されなかった。また、Ni フリーステンレス鋼 SUS445 のアノード電流密度は Al の 10 分の 1 である。窒素熱処理ステンレス鋼 SUS445-N は SUS445 よりもさらに約 2 分の 1 にアノード電流値が抑制されている。

次に、市販品の正極活物質である LiCoO<sub>2</sub> と 5V 級の正極活物質である LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> のボルタモグラムと今回測定した窒素熱処理したステンレス鋼 SUS445-N と Al 箔のボルタモグラムを重ね書きしたものを図 2 に示す。この図から、Al 箔のアノード電流が流れ始める電位では、LiCoO<sub>2</sub> の内の Li<sup>+</sup>の脱挿入反応は起こっていないが、5V 級の正極活物質 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> では、Li<sup>+</sup>の脱挿入反応と同じ電位範囲になっており、Al 箔が正極集電体として使用できないことがわかる。一方、窒素熱処理ステンレス鋼 SUS445-N のボルタモグラムは上述した通り、5.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>まで安定であり、この電位は LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> の Li<sup>+</sup>の脱挿入反応よりも高い。よって、今回作製した窒素熱処理ステンレス鋼 SUS445-N は、リチウムイオン二次電池の正極集電体材料として使用でき得る可能性を有していることがわかった。

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 2 件)

[1] Sayoko Shironita, Neil Ihsan, Kotaro Konakawa, Kenichi Souma, and Minoru Umeda, "Investigation of nitriding treated Ni-free stainless steel as current collector for 5 V-class Li-ion secondary cell", *Electrochim. Acta*, 295(2019) 1052-1056.

[2] Yang Yu, Sayoko Shironita, Kenichi Souma, and Minoru Umeda, "Effect of chromium content on the corrosion resistance of ferric stainless steels in sulfuric acid solution, *Heliyon*, 4 (2018) e00958.

### 〔学会発表〕(計 4 件)

[1] 白仁田沙代子, 山田さくらこ, 田中正治, 相馬憲一, 梅田実, "Cr-N 表面処理した Ni フリーステンレス鋼の電気化学測定による耐食性評価", 電気化学第 86 回大会, 2019 年 3 月 29 日, 京都.

[2] Sayoko Shironita, Neil Ihsan, Kotaro Konakawa, Kenichi Souma, and Minoru Umeda, "Investigation of nitriding treated Ni-free stainless steel as current collector for 5 V-class Li-ion secondary cell", 22nd Topical Meeting of ISE, 17th April 2018, Tokyo, Japan.

[3] Ihsan Neil, 粉川航太郎, 白仁田沙代子, 相馬憲一, 梅田実, "窒素熱処理した Ni-フリーステンレス鋼を用いた LIB 用集電体の電気化学的評価", 第 58 回電池討論会, 2017 年 11 月 16 日, 福岡.

[4] Corrosion investigation of Ni-free nitrided stainless steel material as bipolar plate for polymer electrolyte fuel cell

Sayoko Shironita, Yang Yu, Kunio Nakatsuyama, Kenichi Souma, and Minoru Umeda, PRiME2016, 5th Oct., 2016.

### 〔図書〕(計 0 件)

### 〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：

取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。