

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390025

研究課題名(和文) 貴金属 磁性金属ナノ構造体の創製と触媒への応用

研究課題名(英文) Fabrication of alloy nanomaterials and application for active materials

研究代表者

山本 真理 (Yamamoto, Mari)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究主任

研究者番号：20416332

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：一般に還元電位差の大きい金属同士の合金化や、還元されにくい磁性金属の異方成長は困難であるが、形状異方性をもつニッケルナノ粒子、スズ 鉄ナノ粒子、スズ ニッケルナノ粒子を創製した。さらに、機能材料への応用として、スズ 鉄ナノ粒子をリチウムイオン二次電池の負極活物質に応用した。その結果、鉄マトリックスとの複合化、および空隙やくぼみをもつ構造体が、充放電における微粉化によるサイクル劣化を防止できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Although it is difficult to prepare alloy nanoparticles between the metals with the large difference of reduction potential and shape-anisotropic magnetic metal nanoparticles, we have successfully synthesized the shape-anisotropic nickel nanoparticles and tin-iron and tin-nickel alloy nanoparticles. In addition, the charge-discharge performances of Sn-based nanoparticles as anode were investigated for lithium-ion batteries. As a result, Sn<sub>2</sub>Fe nanoparticles with void showed better cycling performances rather than Sn nanoparticles.

研究分野：ナノ粒子、電気化学

キーワード：スズナノ粒子 スズ鉄合金ナノ粒子 リチウムイオン二次電池 形状異方性

## 1. 研究開始当初の背景

キューブ、オクタヘドロン、ロッドなどの形状異方性をもつ貴金属ナノ粒子が光学的、触媒的特異性を有することから研究が進められ、その合成法についての知見が蓄積されている<sup>1)</sup>。また、Agナノキューブ等をテンプレートとして、より貴な金属であるAuをガルバニ置換反応 ( $3\text{Ag}^0 + \text{Au}^{3+} \rightarrow 3\text{Ag}^+ + \text{Au}^0$ ) で析出させ、空孔をもつナノケージなどの構造体が形成されている。

一方、形状異方性をもつ磁性ナノ粒子の合成例は少ない。これは、貴金属と比較して還元電位が卑であるため、強力な還元剤や高温での熱分解が必要であることによる。特定の結晶面と保護層の結合が強いと結晶成長速度が低下し、異方成長が促進されるが、厳しい反応条件下では結晶面の成長速度差が縮小するためである。

## 2. 研究の目的

申請者は、H22-24年度の科研費研究において、Pdナノ粒子の触媒作用により、Ni錯体単独では熱分解されない温和な条件で還元され、PdNi合金ナノ粒子(モル比Pd:Ni = 1:99~100:0)が合成できることを見出した。このような温和な反応条件下では、特定の結晶面に結合する保護層存在下で結晶成長速度の差が顕著になり、異方成長が促進されることに着目した。そこで、形状異方性ナノ結晶表面には保護層の疎な角や稜線が存在すること、非貴金属と貴金属との還元電位差が大きいことを利用して、形状異方性磁性金属ナノ結晶をテンプレートとして、結晶面選択的なガルバニ置換反応で、窪みや突起、内部に空孔を持つ貴金属-磁性金属ナノ構造体を創製する。さらに、得られたナノ結晶の形状異方性を利用した機能材料への応用を検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) 形状異方性ニッケルナノ結晶の創製

Niナノキューブは、水素雰囲気(1 atm)下、ヘキサデシルアミンとトリオクチルホスフィンを保護剤としてNi(acac)<sub>2</sub>を140°Cで熱還元することにより合成できることが報告されている<sup>2)</sup>。そこで、まず上記方法を参考に、異方成長を促進することが期待される配位子として、アルキルアミン、アルキルカルボン酸、トリオクチルホスフィンオキシド、トリアルキルホスフィン等の組み合わせや比率を検討した。

### (2) 形状異方性スズ-ニッケル、スズ-鉄ナノ結晶の創製

異方成長の促進が期待されるポリビニルピロリドン(PVP)およびポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)(PEO)を保護剤に用いて、化学還元法によりスズ-ニッケル、スズ-鉄合金ナノ粒子の合成を検討した。

### (3) 機能材料への応用

(2)で合成したスズ-鉄ナノ粒子をリチウムイオン二次電池の負極活物質とした評価を行った。負極スラリーは、Sn/Sn<sub>2</sub>Fe:アセチレンブラック:SBR:CMC = 80:10:6:4の重量比で乳鉢混合して作製した。集電体の銅箔にスラリーを塗工、乾燥、ロールプレスし、負極とした。電解液LiPF<sub>6</sub> 1mol/L, EC/DEC = 1/1 vol%, 対極Li箔を用いて、リチウムイオン二次電池を作製した。充放電測定は、Cレート0.1C、定電流充放電を50~1500 mV vs. Liの電圧範囲で行い、評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 形状異方性ニッケルナノ結晶の創製

ヘキサデシルアミンとトリオクチルホスフィンを保護剤として、オートクレーブで水素(0.5 MPa)の加圧条件で140°Cで熱還元を行ったところ、Ni(II)が還元されず未反応であった。そこで、水素(2.4 MPa)と圧力を高めて反応させた。その結果、定量的にNi(II)が還元され、黒色粉体が得られた。生

成物の透過型電子顕微鏡像(図1)より、粒子径10 nmの粒子であることが分かった。また、形状は、立方体ではなく、球状粒子が多く、1-2箇所突起をもつポッド状の粒子が含まれていた。加圧力を高くすることで、Ni(II)が素早く還元され、球状粒子が多く生成したと考えられる。

異方成長を促進することが期待される配位子として、アルキルアミン、アルキルカルボン酸、トリオクチルホスフィンオキシド、トリアルキルホスフィン等の組み合わせや比率を検討した。その結果、図2に示すようなウニ型のNi粒子が生成する反応を見出した。

図1

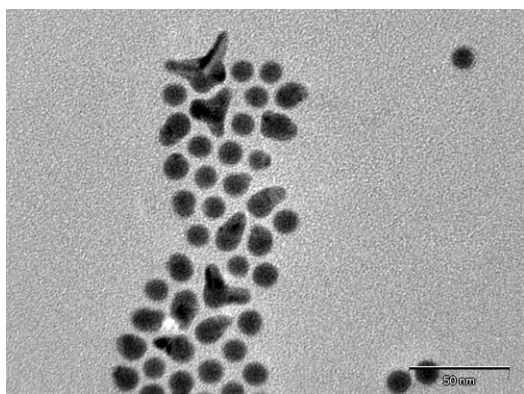
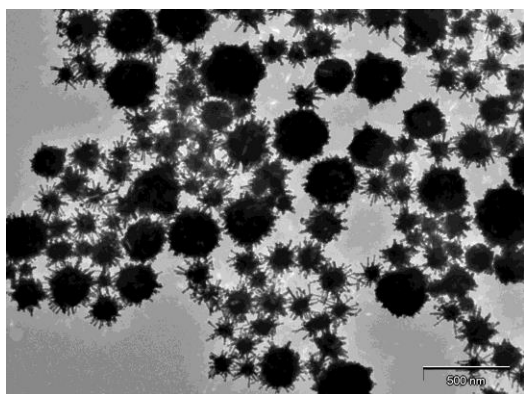


図2



(2) 形状異方性スズ-ニッケル、スズ-鉄ナノ結晶の創製

化学還元法によりポリビニルピロリドン(PVP)およびポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)(PEO)で保護された球状および立方

体の形状を有するスズナノ粒子を合成した(図3)。そこへ、鉄塩を加えて反応させることによりスズナノ粒子へ鉄が拡散し、鉄-スズ合金ナノ粒子( $\text{FeSn}_2$ )が得られた。鉄とスズの仕込み比を変化させても、 $\text{FeSn}_2$ が形成されたことから、熱力学的に安定な結晶構造であることが示唆された。透過型電子顕微鏡像(図4)より、鉄-スズ合金ナノ粒子( $\text{FeSn}_2$ )は、立方体やロッド形状であり、内部に空孔を有していた。

スズナノ粒子にニッケル塩を加えて同様に反応させたところ、立方体やロッド状、球状のナノ粒子(10-100 nm)が得られた。粉末X線回折より、種々の金属間化合物( $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ )を含有しており、スズとニッケルの仕込み比を変化させても、様々な組成の金属間化合物が混在する結果となった。

図3

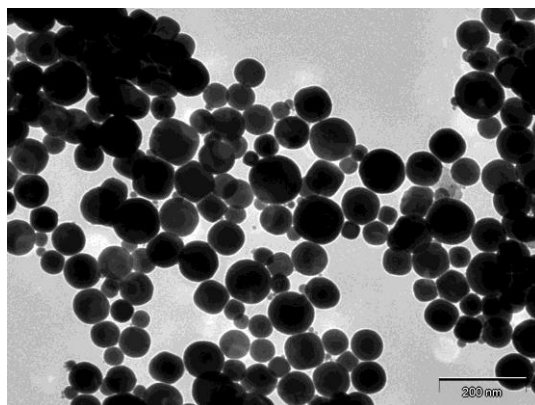
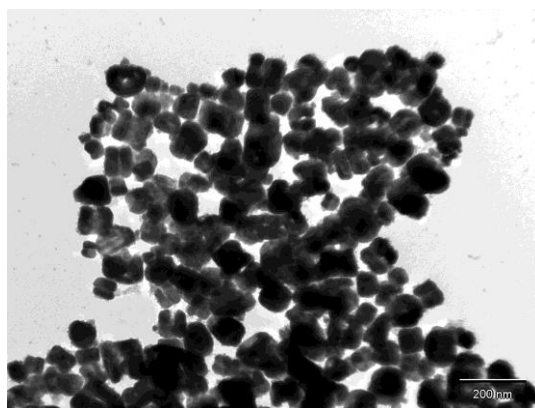


図4



(3) 機能材料への応用

リチウムイオン二次電池用の負極活物質として高容量をもつスズは、体積膨張・収縮

が激しくスズが微粉化されることでサイクル劣化起こる。4-2 で創製したスズ-鉄二元金属ナノ構造体は空孔など形状異方性をもち、充放電に寄与しない鉄が骨格となるナノ構造体を活物質とすれば、膨張・収縮を緩和することができ、サイクル特性の向上が期待される。そこで、スズ-鉄二元金属ナノ構造体、および、比較としてスズナノ粒子をリチウムイオン電池の負極活物質として評価した。

スズナノ粒子を負極活物質として用いた場合、35サイクル目で放電容量が急激に低下した(図5)が、スズ-鉄二元金属ナノ構造体を用いると、35サイクル目でも高い放電容量を示した(図6)。初期充電で形成される鉄マトリックスによって微粉化が防止されたと推察される。一方、初期クーロン効率(CE)と初期放電容量は、スズナノ粒子を用いた方が良好であった。透過型電子顕微鏡観察より、ナノ粒子表面に膜厚10nm程度の酸化被膜が観察されたことから、初期クーロン効率の低下は、ナノ粒子表面の酸化被膜の還元起因すると考えられた。スズ-鉄ナノ構造体の方が、比表面積が高く酸化被膜の割合が高いため、初期クーロン効率が低下したと考えられる。

以上のように、鉄マトリックスとの複合化、および空孔やくぼみをもつ構造体にするこ  
とで、充放電における微粉化によるサイクル劣化を防止できることを見出した。

図5

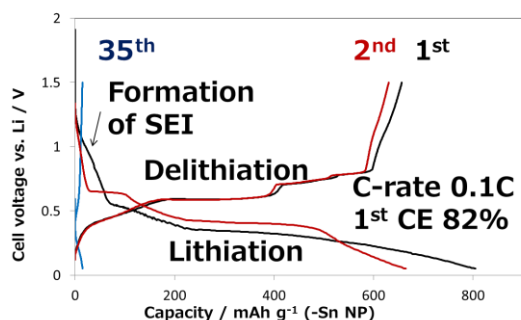
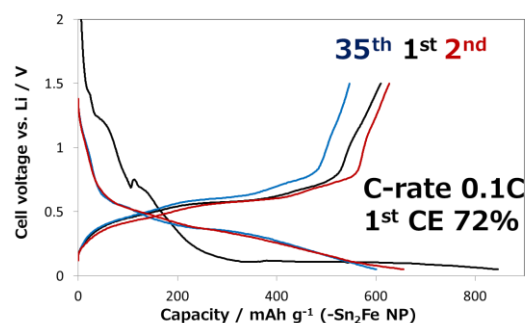


図6



<引用文献>

- 1) M. B. Cortie, *et al.* *Chem. Rev.* 2011, *111*, 3713.
- 2) A. P. LaGrow, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 855.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計4件)

- ① 山本真理 他「スズ系ナノ粒子負極を用いたリチウムイオン電池および硫化物系全固体電池の充放電特性」日本セラミックス協会2016年年会、早稲田大学 2016年3月14日
- ② 山本真理 他「耐イオンマイグレーション性と耐酸化性を両立するAg-Cu複合ナノ粒子ペースト」日本化学会第95春季年会、日本大学、2015年3月26~29日
- ③ 山本真理 他「プリントドエレクトロニクス用ナノ粒子ペーストの耐イオンマイグレーション性と耐酸化性評価」、日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014年3月27日
- ④ Mari Yamamoto, *et al.*, "Ag-Cu bimetallic nanoparticles pastes applicable for printing of conductive pattern with ionic migration- and oxidation-resistance", 第23回日本MRS年次大会、2013年12月9日、横浜市開港記念会館

[図書] (計1件)

- ① 山本真理 他、(株)情報技術協会、薄膜塗布技術と乾燥トラブル対策、2014、11

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：複合微粒子及びその製造方法  
 発明者：山本真理、柏木、斉藤、高橋、垣内、大野、中許  
 権利者：大阪市立工業研究所、大研化学工業(株)  
 種類：特許

番号：特願 2013-118666  
出願年月日：2013年6月5日  
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 真理 (YAMAMOTO Mari)  
大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究主任  
研究者番号：20416332