

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810139

研究課題名(和文) エレクトロスピンニング法によるNaイオン電池用正極材料のナノ構造制御

研究課題名(英文) Nanostructural control of positive materials for Na ion battery by electrospinning method

研究代表者

細野 英司 (Hosono, Eiji)

独立行政法人産業技術総合研究所・省エネルギー研究部門・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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：日本における二酸化炭素排出量の約20%が運輸部門からの排出であり、その排出量削減のためにプラグインハイブリッド自動車や電気自動車の普及が必須となっている。これらの普及のためには、高容量かつ高出力型の二次電池開発が必要であり、そのためにはナノ構造制御に基づいた材料開発が重要であると考えている。簡易なナノ構造制御法であるエレクトロスピンニング法を用いて、低コスト化が期待されるNaイオン電池についてナノ構造化による特性向上を行った。

研究成果の概要(英文)： Transportation sector emits around 20% of CO2 emission in Japan. Popularization of plug-in hybrid electric vehicles and electric vehicles are needed to decrease the CO2 emission. Therefore, development of high performance secondary batteries with high capacity and high power is important. The nanostructural control is important to improve the battery performances. In this theme, electrospinning method, which is easy method to control the nanostructure, is used for the improvement of performances of Na ion batteries, which is expected as the low cost batteries.

研究分野：材料化学

キーワード：エレクトロスピンニング ナノ材料 二次電池

1. 研究開始当初の背景

現在、二酸化炭素ガス排出量に大きな影響を持つ自動車のエネルギー源をガソリンや軽油から電気エネルギーに転換していくことが重要であり、そのためには高性能二次電池の開発が必須であり、Li イオン電池に注目が集まっている。

高容量負極材料として、Si を利用した合金系負極材料の理論容量は約 4000mAh/g と極めて高く、その研究が盛んに行われているが、大きな体積変化による充放電サイクルでの容量劣化が未だ大きな問題として残されている。更に、正極材料においては、高容量正極材料の決め手となる材料自身が未発見とも言える状況であり、更なる研究開発と革新的材料開発が必須となっている。

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。

これまで、我々は高出力型 Li イオン電池へのナノ構造電極材料の利用を研究してきた。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、電解液との界面反応場が広がり、大きな電流密度での動作を必要とする電気自動車用の蓄電池に適しているためである。さらに、高い結晶性を有するナノ材料開発に注目した研究を行ってきた。正極材料にとって、安定な充放電電位を維持するためには、高い結晶性を有することが必要とされるためであるが、一般のナノ粒子を用いる場合は、結晶性の低さや容易に凝集する点が懸念されたり、結晶性を向上させるための高温熱処理によって大きく粒成長してナノ材料ではなくなってしまう問題がある。

我々は、高い結晶性を有するナノ材料開発としてナノワイヤーに注目して研究を行ってきた。水溶液中での結晶成長に基づくナノワイヤー材料の合成手法であり、高い高出力型特性を示すことに成功していたが、水熱反応を用いたり、複数のプロセスを経るなど、大量合成が容易ではないことから、簡易なナノワイヤーの合成手法を検討する必要があった。そのため、簡易にナノワイヤーを得ることができる手法としてエレクトロスピンニング法を選択して電極材料開発に取り組んできた背景がある。

2. 研究の目的

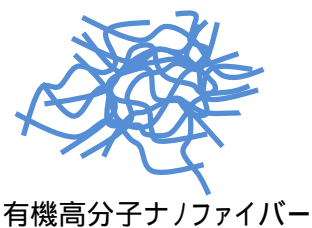
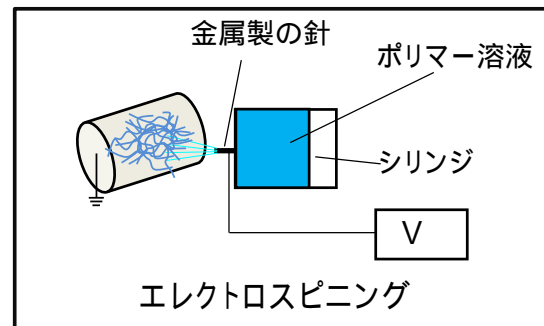
二酸化炭素の排出量削減のためにプラグインハイブリッド自動車や電気自動車の普及が必須となっている。これらの普及のためには、高容量かつ高出力型の二次電池開発が

必要であり、そのためにはナノ構造制御に基づいた材料開発が重要であると考えている。簡易なナノ構造制御法であるエレクトロスピンニング法を用いて、低コスト化が期待される Na イオン電池材料の開発を行い、次世代蓄電池材料開発を達成することで、地球温暖化防止、持続的発展可能な社会の構築へ貢献することを目的とする。

一方で、学術的な目的も有する。Li イオン電池用の活物質 (LiFePO₄) において、Maierらは (Maier et.al., Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 6278–6282) 単結晶性のワイヤーの作製に成功している。ゾルーゲル法由来により、基本的には多結晶ワイヤーが形成されると考えられるが、単結晶が作製されることは、学術的にも非常に興味を持たれ、応用的にも単結晶は重要である。したがって、Na イオン電池用の材料作製においても同様の単結晶性ワイヤー等の作製の可能性と生成のメカニズムについても、明らかにしていくことも大きな目的の一つであった。

3. 研究の方法

エレクトロスピンニング法を用いて、Na イオン電池の次世代材料の開発を行い、蓄電池として充放電試験等の電気化学測定を行うこと



焼成



Na₃V₂(PO₄)₃ ナノワイヤー

図 1. 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

で、高性能電極材料の開発を行う。

前駆体溶液の詳細な調整を行いつつ、多種多様な元素を均一に混合しエレクトロスピンニングにより前駆体ファイバーを得る。これらを熱処理することで活物質材料を作製した。

XRD によって目的材料の合成を確認し、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡を用いて形態観察や電子線回折等のナノワイヤー材料についての評価を行い、ナノ構造化のメカニズム等を検討した。また、得られた材料を用いて Na イオン電池特性を評価し、ナノ構造化による特性の向上を行うと共に放射光軟 X 線吸収分光等も行った。

4. 研究成果

NASICON 型の結晶構造は、結晶構造内にイオン拡散パスを有しており、高いイオン伝導性とそれに付随する高いレート特性や高サイクル特性が期待されている。そのような NASICON 型構造を有する材料に一次元構造を付与することによって、高性能な Na イオン電池正極材料の作製を目指した。

各金属塩を所定濃度溶解した溶液を作成し、そこに有機高分子を溶解させて、エレクトロスピンニング溶液を作成した。この溶液をエレクトロスピンニング装置にセットし、高電圧を印加することによって、アルミニウム箔に前駆体ナノファイバーを形成させた(図1)。前駆体ナノファイバーは真空乾燥したのち、Ar 雰囲気下、800 °C、10 時間で焼成することによって NASICON ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) ナノワイヤーの作製を行った。焼成前後におけるファイバーの形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) によって観察し、焼成後得られたナノワイヤーについては、X 線回折測定(XRD)によってその結晶構造を同定した。電気化学特性については、得られたナノワイヤーとアセチレンブラックおよびポリテトラフルオロエチレンを 85:10:5 の質量比で混合してペーストを作成し、三極式ガラスセルで参照極と対極に金属ナトリウムを用い、電解液としては 1 M の過塩素酸ナトリウム/プロピレンカーボネート溶液を用いて、測定を行った。

800 °C で焼成後のサンプルの XRD を測定し、リートベルト解析を行った結果、報告されている $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ と同様の空間群および格子定数を示し、合成した材料を同定することができた。

また、焼成前後における一次元構造体の SEM 観察を行った。エレクトロスピンニング法により太さが 500 nm の有機高分子ナノファイバーが形成している様子が観察された。焼成後も一次元構造が保持されており、およそ太さが 300 nm 程度のナノワイヤー構造が観察された。焼成により一部の有機高分子が分解することで、より細いナノワイヤーが形成したものと考えられる。また、不活性雰囲気下で焼成することにより有機高分子からア

モルファスカーボンが生成し、ナノワイヤーと複合構造を形成しているものと考えられる。

微細構造の詳細な解析のために TEM 観察および制限視野電子線回折 (SAED) を行った。まず、TEM 像からは、合成されたナノワイヤーがアモルファスカーボンによって覆われた芯鞘構造であることが分かった。また、アモルファスカーボンの厚みは 50nm 程度であった。芯鞘構造の芯の部分としては、20-50nm 程度のナノ粒子が凝集することによって構成されていることが分かった。(合成されたサンプルのラマン測定の結果、アモルファスカーボンに由来するブロードな G バンドと D バンドを確認することができた。)

熱重量分析によってこのカーボンの重量を見積もったところ重量比で 12%程度のカーボンが含まれていることが分かった。

SAED の結果、興味深い結果を得ることができた。SAED パターンは、芯を構成する凝集したナノ結晶が方位をそろえて集積していることを示した。この結晶はメソクリスタルとも呼ばれ、単結晶と多結晶の中間的な結晶である。このユニークな結晶が作製されたメカニズムの解明のために、焼成(焼きなまし)時間を短縮し、800 °C 0 時間、3 時間として XRD を測定した。0 時間のサンプルからは回折ピークを得ることはできなかったが、3 時間のサンプルからは回折ピークを得ることができ、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の合成が確認できた。このサンプルの TEM 像からはナノ粒子の凝集体が確認でき、SAED からは部分的に結晶が方位をそろえて集積しているパターンを得ることができた。10 時間の焼きなまし処理のサンプルよりも集積の度合いが低いことが分かった。これらの結果から、カーボンの鞘の中で核生成したナノ粒子が、焼きなまし過程において結晶が方位をそろえて集積していったと考えられる。これらは、我々が以前に報告したオリビン型の $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ ナノワイヤーと同様である。オリビン型の場合は、ナノ粒子の集積を経て単結晶ナノワイヤーとなったが、これは、結晶化の速度が今回の $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ よりも速いためであると考えられる。

作製された芯鞘構造を有する $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のメソクリスタルナノワイヤーについて Na イオン電池の電極活物質としての評価を行うために、セルを作成し、充放電試験を行った。また、比較のために、ボールミルによって作製したバルクの $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ についてもセルを作製して充放電試験を行った。

1C レートの電流密度での充放電曲線において、3.37V(vs. Na/Na^+)にバナジウムの 3 価/4 価に由来する平らなプラトーを確認することができた。ナノワイヤーのサンプルのセルは初期放電容量として 94mAh/g を示し、バルクの 56mAh/g よりも大きな値を示した。また、メソ構造体による電気化学特性の向上として、充放電サイクル試験の結果が明確にその

差を示した。50 サイクル後においてナノワイヤーのサンプルは初期の 74%を維持するのに対して、バルクのサンプルは数回で大きく容量劣化した。ナノ粒子化、メソ構造化、カーボンコートが特性の向上に貢献したと考えられる。

また、0.1C レートの容量から 2C レートでの電流密度での充放電試験について、86%の容量を維持し、芯鞘構造のメソ構造体は高出力型特性についても良好な特性を示した。

電池特性の向上へ向けて、放射光施設において Na の種々の脱挿入状態での軟 X 線吸収分光によるバナジウムの L 吸収端測定を行い、電子状態についての検討も行った。

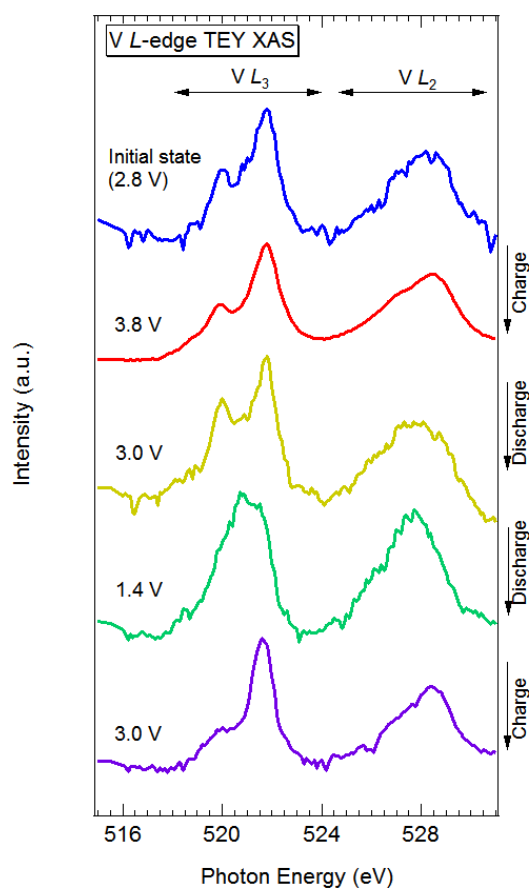


図2 軟 X 線吸収スペクトル

本研究に置いて、エレクトロスピンング法を用いることで Na イオン電池正極材料のナノワイヤーを作製することができ、Na 電池特性の向上について検討することができた。

今後様々な材料について、この手法を用いた材料開発と電池特性の向上が期待される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

“Assembly of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Nanoparticles Confined in a One-Dimensional Carbon Sheath for Enhanced Sodium-Ion Cathode Properties”, S. Kajiyama, J. Kikkawa, J. Hoshino, M. Okubo, E. Hosono, *Chem.-Eur. J.*, 2014, 20, 39, 12636 – 12640. 10.1002/chem.201403126

〔学会発表〕(計 4 件)

“One-dimensional Structure Comprising Oriented $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Nanoparticles in a Carbon Sheath for a Na Cathode Material”, S. Kajiyama, J. Kikkawa, J. Hoshino, M. Okubo, H. S. Zhou, E. Hosono, 17th International Meeting on Lithium Batteries, 2014 年 6 月 10 日, Como, Italy.

“二次電池正極材料のメソクリスタルナノワイヤーの作製”, 細野 英司、梶山 智司、大久保 将史、星野 純一、影澤 幸一、周 豪慎、長井 拓郎、木本 浩司、吉川純、日本ゾルゲル学会第 12 回討論会、2014 年 8 月 8 日、つくば

“Core-Sheath Nanowires Comprising Oriented $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Nanoparticles and Carbon Sheath”, E. Hosono, S. Kajiyama, J. Hoshino, M. Okubo, H. S. Zhou, J. Kikkawa, 65th Annual ISE Meeting, 2014 年 9 月 2 日, Lausanne, Switzerland

“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の作製”, 細野 英司、梶山 智司、大久保 将史、星野 純一、影澤 幸一、周 豪慎、長井 拓郎、木本 浩司、吉川純、公益社団法人日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム、2014 年 9 月 11 日、鹿児島

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・省エネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号 : 80462852