

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620196

研究課題名(和文) ナノ空間を利用した高容量可逆コンバージョン反応系の構築

研究課題名(英文) Development of high capacity and reversible conversion reaction system by the assistance of nanospace

研究代表者

森口 勇 (MORIGUCHI, Isamu)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：40210158

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)： SnCl₂の気相導入により、シリカオパール鑄型法で得た多孔カーボンのナノ細孔内のみ、優先的にSnO₂ナノ結晶を析出させることに成功した。同試料において、SnO₂-Snのコンバージョン反応や引き続いて起こるSn-Liの合金・脱合金化反応の可逆性が大幅に向上した。さらに、カーボン細孔径やSnO₂充填率を系統的に変化させサイクル特性との相関性を調べ、コンバージョン反応や合金・脱合金化反応に伴う体積変化に必要な空間を確保することが高容量発現やサイクル安定性に必要であることを見出した。さらに、FeF₃についても、多孔カーボンとのナノ複合体を合成することに成功した。

研究成果の概要(英文)： Almost perfect embedding of SnO₂ nanocrystallites in carbon nanopores was achieved by in situ synthesis using vaporized SnCl₂ and silica opal-derived nanoporous carbons. It was found that the reversibility of electrochemical reactions of SnO₂ is enhanced by the confinement in carbon nanopores and excellent charge-discharge cycleability is achieved by the regulation of carbon nanospace. The detailed investigations on the SnO₂/nanoporous carbon composites with systematically controlled pore size and SnO₂-loading amount disclosed that the capacity retention was extremely enhanced at lower pore volume filling fraction of SnO₂ than the theoretical value taking into account of full volume expansion for conversion and alloying reactions.

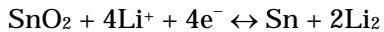
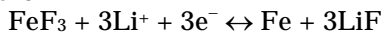
We also succeeded to synthesize a FeF₃/nanoporous carbon.

研究分野：電気化学，コロイド界面化学

キーワード：ナノ多孔体 コンバージョン反応 酸化スズ フッ化鉄 Liイオン電池

1. 研究開始当初の背景

近年、電気自動車用動力源や自然エネルギー負荷平準システム等へ応用可能な高性能蓄電デバイスの開発が望まれているが、そのためにはエネルギー密度等の性能を既往デバイスより格段に向上させる必要がある。しかし、エネルギー密度に直結する充放電容量の大幅な向上のためには、これまで利用されてきた Li イオン挿入・脱離反応系では限界に近づいており、新しい Li イオン反応系の開発が必要である。本研究では、Li イオンと電子が関与する大容量反応系として、例えば下記に示す反応式で示されるようなコンバージョン反応に焦点を当てる。既存の Li 挿入脱離系正極材料の 5 倍程度の大きな理論容量が期待され、このような反応を可逆的に利用できれば、Li イオン二次電池の限界性能を大幅に向上させ、次世代蓄電デバイス開発の画期的なブレイクスルーとなるであろう。



しかしながら、既往研究において、コンバージョン反応は不可逆であり、安定な充放電サイクルは達成されていない。近年では、 Fe_2O_3 や SnO_2 のナノ粒子において、バルク材料より可逆性が向上した例が報告されているが、数十サイクル程度の安定性とどまり、数千サイクル以上の安定性を必要とする蓄電デバイスへの応用が期待できるレベルにはない。

2. 研究の目的

本研究では、コンバージョン反応の可逆性向上のためには、LiF や Li_2O 等の Li 化合物相と金属相の固相 - 固相反応を高速で効率的に行わせるための構造制御が不可欠であると考え、電子供給が可能なカーボンナノ空間を反応場にした可逆反応系の構築を着想した。すなわち、カーボンナノ空間の規制された反応場を利用して Li 化合物相と金属相の空間的分離を抑制し、大きな反応ナノ界面を形成させるために、カーボン系ナノ多孔体細孔空間に活物質を析出させたナノ複合構造体の創製を目的とした。ナノ構造と充放電特性の関連性を明らかにするとともに、反応メカニズムを詳細に追跡し、可逆的かつ大容量のコンバージョン反応を可能にするナノ構造の最適化を図り、大容量材料の創出を目指した。

3. 研究の方法

まず SnO_2 や FeF_3 を活物質対象として、下記の方法により研究を遂行した。

(1) ナノ多孔カーボン細孔内のみならず SnO_2 ナノ結晶を析出させる方法の開発とナノ複合構造のキャラクタリゼーションを行うとともに、細孔サイズや担持量を系統的に制御した材料を合成した。

(2) 電気化学充放電特性を調べ、カーボンナノ細孔内への SnO_2 ナノ結晶析出の効果を検討

した。

(3) SnO_2 ナノ結晶/ナノ多孔カーボン複合体のナノ複合構造パラメータ（担持量や細孔サイズなど）と充放電特性の相関性を調べ、充放電特性へのナノ空間の影響を検討した。

(4) FeF_3 についても、ナノ多孔カーボン細孔内への析出を検討した。

4. 研究成果

(1) SnO_2 ナノ結晶/ナノ多孔カーボン複合体の合成

既報に従い、シリカコロイド結晶を鋳型にしてナノ多孔カーボンを用意した。これに SnO_2 源や SnO_2 コロイド溶液を含浸することにより、カーボン細孔内への SnO_2 の担持を試みたが、細孔外にも析出が見られた（図 1a）。そこで、気相から SnO_2 源を導入することにより、 SnO_2 ナノ結晶（結晶サイズ約 3 nm）をカーボンナノ細孔のみに析出させることに成功した（図 1b-f）。透視型電子顕微鏡（TEM）による細孔内の観察のみならず、走査型電子顕微鏡（SEM）観察による試料全体の観察においても、気相導入による合成では細孔内に SnO_2 が析出していることを確認した。また、窒素吸着等温線測定によりナノ複合体の細孔容積を求め、多孔カーボンと SnO_2 担持量から推測される細孔容積の計算値が一致することも確認し、マクロスコピックにもカーボンナノ細孔のみに SnO_2 ナノ結晶が優先的に析出していることを明らかにした。

以下、気相導入で得たナノ複合体を $\text{SnO}_2/\text{CX-vap}$ 、X は細孔サイズ、 SnO_2 ゾルとの溶液混合により得たナノ複合体を $\text{SnO}_2/\text{CX-sol}$ で表記する。

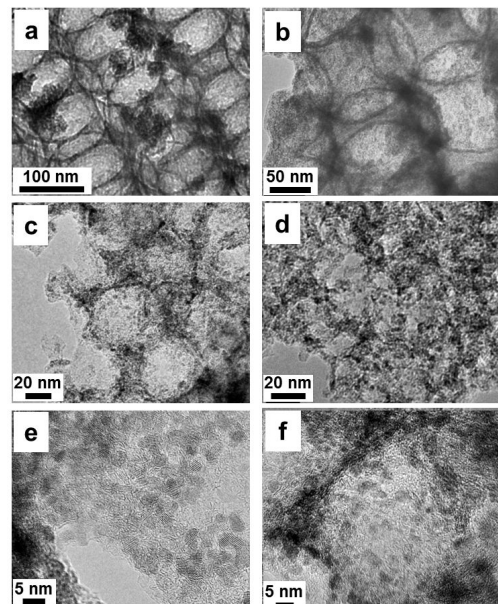


図 1 試料の TEM 像; (a) $\text{SnO}_2/\text{C120-sol}$, (b) $\text{SnO}_2/\text{C120-vap}$, (c) $\text{SnO}_2/\text{C45-vap}$, (d) $\text{SnO}_2/\text{C18-vap}$, (e) $\text{SnO}_2/\text{C120-vap}$ の細孔内拡大図, (f) $\text{SnO}_2/\text{C45-vap}$ の細孔内拡大図

(2) SnO₂ ナノ結晶/ナノ多孔カーボン複合体の充放電特性評価

SnO₂/CX-vap, SnO₂/CX-sol および SnO₂ 粒子とアセチレンブラック混合体(SnO₂・AB)について, サイクリックボルタンメトリー(CV)や定電流充放電測定を行い, 充放電特性を比較検討した。

図 2 に CV カーブを示す。SnO₂・AB は, 2 サイクル以降にレドックスピークが大きく減少し, 特に SnO₂ + 4Li⁺ + 4e⁻ ↔ Sn + 4Li₂O で示されるコンバージョン反応 (0.9 V ~ 2.5 V vs. Li/Li⁺の電位領域) に伴うピークがほとんど観察されず, 既往研究で言われているように同反応が不可逆反応であることが確認できる。これに対し, SnO₂/C120-vap は, より大きなレドックスピークを示すとともに, コンバージョン反応のピークがサイクルを繰り返しても観察され, 反応可逆性が大幅に向上していることがわかった。各試料の充放電サイクル特性を図 3 に示すが, SnO₂・AB はサイクル繰り返しに伴う容量維持率が極端に低い。また, SnO₂/C120-sol においても, サイクル安定性に乏しい結果となった。これらに対し, SnO₂/CX-vap は優れたサイクル安定性を示している。以上の結果は, カーボンナノ細孔内への SnO₂ ナノ結晶の析出が, 充放電特性の向上に極めて有効であることを示すものである。

さらに, 本系では, コンバージョン反応と $\text{Sn} + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{Sn}$ で示される合金・脱

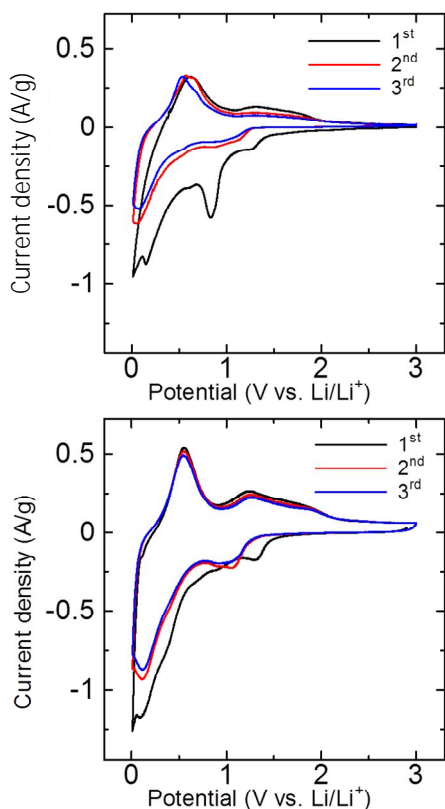


図 2 SnO₂・AB(上)および SnO₂/C120-vap (下)の 1~3 サイクルの CV カーブ

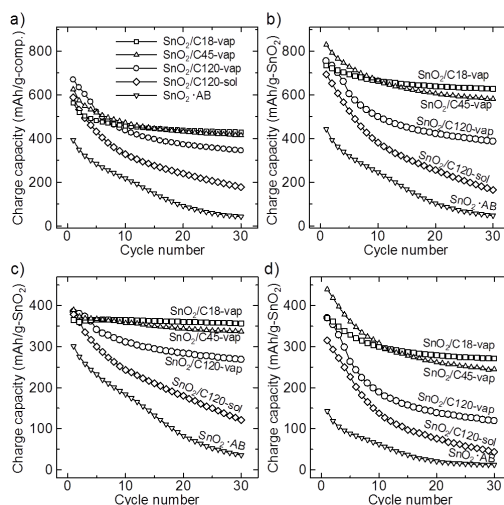


図 3 SnO₂/CX-vap, SnO₂/CX-sol, SnO₂・AB のサイクル特性; (a)複合体重量当たり, (b) SnO₂ 重量当たり, (c)合金・脱合金化反応領域, (d)コンバージョン反応領域

合金化反応の両方のレドックスが充放電容量に関与することから, それぞれの反応電位領域 (コンバージョン領域は上述の通り, 合金・脱合金化反応は 0.9 V vs. Li/Li⁺以下)でのサイクル特性を評価した。図 3c に示すように, SnO₂/CX-vap は合金・脱合金化反応に伴う容量維持率に優れ, 特に細孔サイズが小さい SnO₂/C18-vap は, ほぼ 100%の極めて優れたサイクル安定性を示した。また, 図 3d に示すように, 既往研究ではほとんど不可逆であったコンバージョン反応においても, SnO₂/CX-vap は高い可逆性を示すことがわかった。

上記の成果は, カーボンナノ細孔空間を反応場に利用する本研究の新しいコンセプトの優位性を示すものである。

(3) SnO₂ ナノ結晶/ナノ多孔カーボン複合体のナノ複合構造と充放電特性の相関性

開発したナノ複合体が優れた充放電特性を示す要因を明確にする目的で, 上述した SnO₂/CX-vap について, 合成条件を制御することにより, カーボン細孔サイズや SnO₂ 析出量等を系統的に変化させたナノ複合材料を合成し, 充放電特性とナノ構造との関連性を検討した。

図 4 に, SnO₂ 担持量と容量維持率の関係を示す。複合体重量当たりの容量は, SnO₂ 担持量がある程度を超えるとむしろ減少し, SnO₂ 重量当たりの容量も高担持量では減少した。すなわち, SnO₂ 担持量が高い試料では, 細孔内の全ての SnO₂ が必ずしも十分に充放電できていないことを示唆している。

一方, SnO₂ 重量当たりの容量は, 複合体の細孔容積の増加とともに増大する傾向が見られた。そこで, コンバージョン反応および合金・脱合金化反応に伴う体積変化に必要な理論空間体積と比較したところ, 理論体積

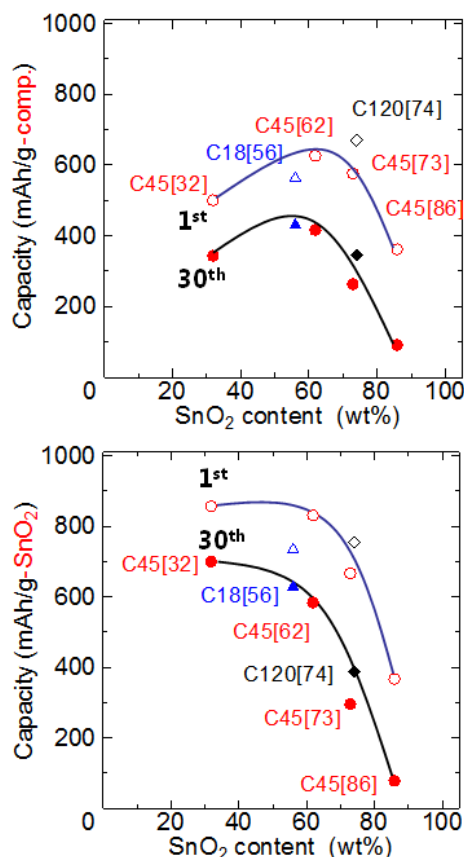


図 4 SnO₂/CX-vap 試料における初期および 30 サイクル時の SnO₂ 担持量と容量維持率の関係 (左) 複合体重量当りの容量の維持率 (右) SnO₂ 担持量当りの容量の維持率。各試料は X 及び Y 記号で、Y は SnO₂ 担持割合、X は CX の種類を示す。ナノ細孔の反応空間においては、反応に伴う大きな体積変化のためのバッファ空間が必要であり、その最適化が高性能化に不可欠であることが明らかとなった。

(4) FeF₃/ナノ多孔カーボン複合体の合成

FeF₃ は、コンバージョン反応による 711 mAh/g の大きな理論容量が期待される活物質であるが、不可逆反応であるため、既往研究での実際に報告されている容量は小さく、サイクル安定性は極端に低い。そこで、上述したカーボンナノ反応空間のコンセプトを本系にも応用することを目的に、FeF₃/ナノ多孔カーボン複合体の合成を検討した。

予め用意したナノ多孔カーボンに塩化鉄をまず気相導入し、次いでフッ化水素蒸気に曝すことで、FeF₃ をナノ多孔カーボン細孔内析出させることに成功した。

今後において、電気化学特性の評価等について継続して進める予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, Enhanced charge-discharge properties of SnO₂ nanocrystallites in confined carbon nanospace, *Chem. Commun.*, **50** (54), pp.7143-7146 (2014). 査読有 DOI: 10.1039/C4CC02716G

〔学会発表〕(計 8 件)

森口 勇, 蓄電デバイスの高性能化に向けた電極材料ナノ構造制御, 第 54 回セラミックス基礎科学討論会, 2016 年 1 月 8 日, 「アバンセ(佐賀県・佐賀市)」, 招待講演

小路慎二, 瓜田幸幾, 森口 勇, カーボンナノ空間における SnO₂ 充放電反応挙動の解明, 第 56 回電池討論会, 2015 年 11 月 12 日, 「愛知県産業労働センター(愛知県・名古屋市)」

I. Moriguchi, NANOSCALE STRUCTURE CONTROL OF ELECTRODE MATERIALS FOR ENERGY STORAGE DEVICES, Chikushi Forum of Environmental and Energy Science, 2015 年 10 月 9 日, 「九州大学(福岡県・春日市)」, 招待講演

森口 勇, ナノ物質空間制御と電気化学機能, 触媒学会西日本支部第 53 回触媒研究懇談会, 2015 年 7 月 25 日, 「ANA グランドホテル長崎グラバーヒル(長崎県・長崎市)」, 招待講演

森口 勇, ナノ物質空間制御による充放電機能の向上, 第 52 回化学関連支部合同九州大会, 2015 年 6 月 27 日, 「北九州国際会議場(福岡県・北九州市)」, 招待講演

小路慎二, 瓜田幸幾, 森口 勇, カーボンナノ空間における SnO₂ のコンバージョンおよび合金・脱合金化反応特性, 電気化学会第 82 回大会, 2015 年 3 月 15 日, 「横浜国立大学(神奈川県・横浜市)」
小路慎二, 瓜田幸幾, 森口 勇, SnO₂ 充放電反応へのカーボンナノ空間閉じ込め効果, 第 55 回電池討論会, 2014 年 11 月 19 日, 「国立京都国際会館(京都府・左京区)」

S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, Carbon Nanospace-Confinement Effect on Charge-Discharge Properties of SnO₂, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2014 年 9 月 9 日, 「Lausanne (Switzerland)」

〔その他〕

長崎大学学術研究リポジトリ

<http://naosite.lb.nagasaki-u.ac.jp/dspace/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

森口 勇 (MORIGUCHI, Isamu)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：40210158

(2)研究分担者

瓜田 幸幾 (URITA, Koki)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：40567666