

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 11 月 15 日現在

機関番号：84421

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820362

研究課題名(和文)モノリス型NiSn合金多孔体の創製とリチウムイオン二次電池負極への応用

研究課題名(英文)Preparation of monolithic NiSn alloy and its application to negative electrode of lithium ion battery

研究代表者

御田村 紘志(Mitamura, Koji)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究員

研究者番号：90437054

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)：共連続ミクロン孔をもつ金属多孔体である「モノリス型金属多孔体」をリチウムイオン2次電池用の負極材として応用し、この構造体が当該電極のサイクル特性の向上に有効であることを示した。

ここでは、ニッケル-リン(NiP)系のモノリス型金属多孔体を集電体として用い、ここにリチウムイオン2次電池用の負極材料を担持・複合化することで電極とした。この多孔質構造により充放電時にかかる電池活物質層の負荷を緩和することで、優れたサイクル特性が発現したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：A metallic monolith electrode with bicontinuous micron pores has been applied to a negative electrode of lithium ion battery. The microstructure contributed the improvement of charge/discharge (CD) cycle characteristic.

In this work, a nickel-phosphide (NiP) monolith was used as a current collector and a carrier of a negative-electrode active material. The monolithic porous structure should reduce the stress on the electrode which was caused by the volumetric change of the electrode during the CD processes.

研究分野：ハイブリッド材料工学

キーワード：モノリス型多孔体 リチウムイオン2次電池 合金負極

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン2次電池は携帯電話やノートパソコンなどのバッテリー等に広く使用される2次電池である。特徴として、他の2次電池に比べ高エネルギー密度であること、メモリー効果がないことなどが挙げられる。従来、この2次電池には正極として金属の酸化物やリン酸化合物などが、負極には黒鉛などの炭素材料が使用されている。現在、当該電池の高容量化・軽量化に向けて上記以外の種々の電極材料が提案されており、中でも負極では黒鉛(理論容量: 372 mAh/g)に代わる材料として、金属・合金系や遷移金属酸化物系の電極材料が注目されている。例えば、金属系ではスズ(Sn)およびシリコン(Si)は理論容量がそれぞれ 994 mAh/g、4200 mAh/g であり、酸化物系ではニッケルコバルタイト(NiCo_2O_4)が 1500 mAh/g 以上の高い比容量を示し(G. Chen et al., RSC Adv., 2015, 5, 23067-23072)、炭素系の材料よりも比容量の観点からアドバンテージがある。

しかしながら、これらこれらの負極活物質は繰り返しの使用に非常に脆弱であり、特にスズの場合は 10 サイクル程度で比容量が初期容量の 10%以下に低下してしまうことが知られている。これは充放電時に起こる電極材の膨潤・収縮により電極の破壊や欠落が発生するためである。このような問題を解決する手段として、他種の金属との合金化する方法が知られている。例えば、スズとニッケル(Ni)を合金化した材料はスズ単体に比べ良好なサイクル特性を示すことが、逢坂らによって報告されている。また、電極を多孔質構造とすることで上記の体積変化を緩和することができ、サイクル特性の向上に寄与していることがわかっている。現在、このような多孔質構造として逆オパール型の多孔体電極が提案されているが、導電層の肉厚が薄く必ずしも機械的強度が十分ではない。

このように当該電池のさらなる高容量化およびサイクル特性の向上に向けた取り組みが望まれている。

2. 研究の目的

我々は本研究に先駆けて、ニッケル系の金属からなる“モノリス型多孔体”の作製に成功している。このモノリス型多孔体とは3次元に共連続なミクロン孔をもつ多孔体のことであり、ランダムに広がる共連続孔に起因する高い機械的強度や微粒子/バインダー系の電極材に比べて高い導電性を有する。

本研究では、当該電池の高容量化およびサイクル特性の向上を目指し、新たな多孔質電極構造として上記の“モノリス型多孔体”を当該電池負極に適用することを提案した。これにより、充放電時の体積変化に対して強い耐久性を有し、サイクル特性の優れた電極となることが期待できる。本研究ではさらにこのニッケル系のモノリス型多孔体とスズを合金化してニッケルスズ(NiSn)合金モノ

リスとすることで電極の耐久性をさらに向上させることを目指すとともに(図1)、遷移金属酸化物系負極活物質として NiCo_2O_4 (以下 NCO)ナノ構造体の利用も試みた。

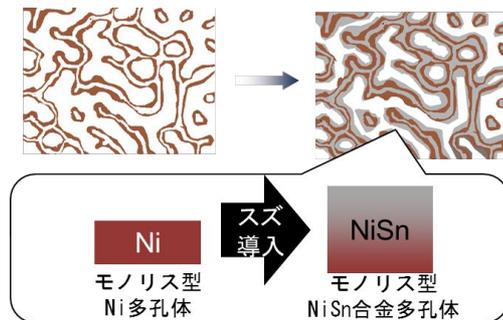


図1. NiSn 合金化の概念図

3. 研究の方法

(1) ニッケル系モノリス型多孔体の作製

本研究ではニッケルリン(NiP)系のモノリス型多孔体(NiP モノリス)を電極基材として使用する。その作製スキームを図2に示した。ここでは、エポキシからなるモノリス型多孔体(エポキシモノリス)をテンプレートとして用いた。このエポキシモノリスにパラジウム(Pd)を担持し、続いて Pd を触媒とする NiP の無電解めっきにより NiP 金属骨格を形成した。最後に、不活性雰囲気下 600 で焼成することで有機物を除去することで NiP モノリスを作製した。当該モノリスは膜厚約 70-120 μm のシート状として以下の実験に使用した。

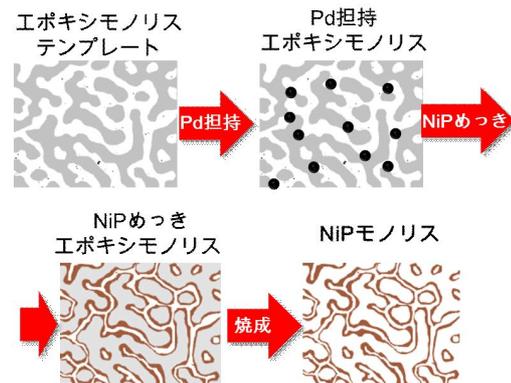


図2. NiP モノリスの作製スキーム

(2) モノリス型 NiSn 合金多孔体の作製

120 μm 厚の NiP モノリス上にニッケルスズ(NiSn)合金を電気めっきにより導入した。

NiSn 合金の担持は、T. Osaka らの方法に従った。めっき浴としては、0.075 M 塩化ニッケル、0.175 M 塩化スズ(II)、0.50 M ピロリン酸カリウム、0.125 M グリシン、5ml/l アンモニア水からなるものを用い、50 で定電流電解(電流値 30 mA/g~300

mA/g) により担持を行った。

(3) NiCo₂O₄ ナノワイヤーの担持

上記 NiP モノリス上への NCO の担持は、既報の水熱合成法を用いた。硝酸ニッケルおよび硝酸コバルトと尿素の水/エタノール混合溶液中に、70 μm 厚の NiP モノリスを浸漬し、密閉容器内で 80、90 分処理した。溶媒で洗浄し乾燥させた後、空气中 320 °C で処理することで NCO ナノワイヤー担持 NiP モノリスを作製した。

(4) 電池特性評価

電池特性評価にはコインセル型の 2 極式で行い、上記で作製したモノリスを作用極、リチウム箔を対極とした。電解液は 1M LiPF₆ のジエチレンカーボネート/エチレンカーボネート(1:1)溶液を用い、両極をセパレーターで仕切った。充放電容量の評価は定電流(CC)-定電圧(CV)充電および定電流(CC)放電を行うことで評価した。

4. 研究成果

(1) ニッケル系モノリス型多孔体の作製

図 3(a)に NiP モノリスの走査型電子顕微鏡(SEM)像を示した。このモノリスは共連続構造を有しており、孔径はおよそ 2-3 μm、骨格が 1-2 μm 程度の厚みをもっていた。また、エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)により P の Ni に対する比率は 7-10 at% であった。1M 水酸化カリウム水溶液中での静電容量測定から 3-4 F/g の静電容量を持っていることがわかった。これは、1g のモノリスが 15-20 m² のニッケル平板と同等の静電容量を有していることを示している。

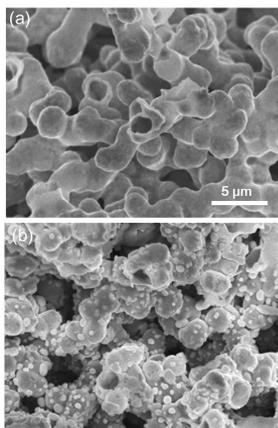


図 3. (a)NiP モノリスと(b)NiSn 合金担持 NiP モノリスの SEM 像

(2) モノリス型 NiSn 合金多孔体の作製

図 3(b)に NiSn 合金を担持した NiP モノリスの走査型電子顕微鏡像を示した。当該めっきを行うことでナノ粒子上の構造が現れた。EDS 分析によりこの構造体にスズが含まれていることがわかった。

X 線回折から NiSn₂ 合金の担持を確認した。

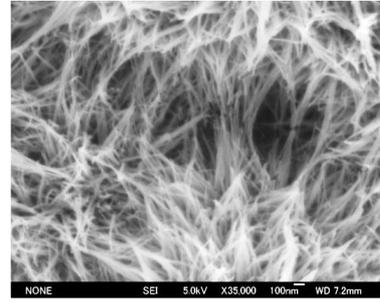


図 4. 水熱合成で得られた NiP モノリス上の NCO ナノワイヤー

(3) NiCo₂O₄ ナノワイヤーの担持

図 4 に NiP モノリス上の NCO ナノワイヤーの SEM 像を示した。TEM 観察から太さ約 10 nm、長さ約 500nm であった。XRD からモスピネル型の NCO であることが確認された。

(4) 電池特性評価

図 5 に NiSn 合金めっきを行ったモノリスおよびニッケル平板のサイクル特性結果(充放電レート 0.3C)を示した。図 5 から明らかなように、モノリス型の電極において良好なサイクル特性が得られた。これは、モノリス構造により活物質の脱落が抑えられたことによるものと考えられる。

また、NCO ナノワイヤーを担持した NiP モノリスの充放電カーブ(200 mA/g)を図 6 に示した。2 サイクル目での放電容量は 2212 mAh/g であった。これは同様の NCO ナノワイヤーを既存のニッケル発泡体に担持した場合(G. Chen et al., RSC Adv., 2015, 5, 23067-23072)の 1520 mAh/g (ただし 100mA/g)よりも 1.5 倍ほど大きな値である。また、モノリス電極の場合に、50 サイクル目

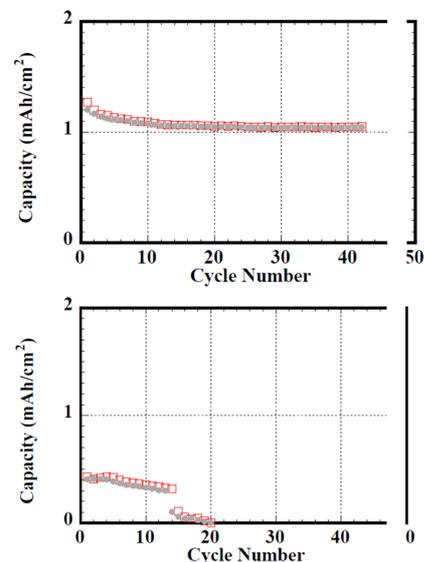


図 5. NiSn 合金を担持した NiP モノリス電極(上)の NiSn 平板電極(下)の充放電サイクル特性 (充放電レート 0.3C)

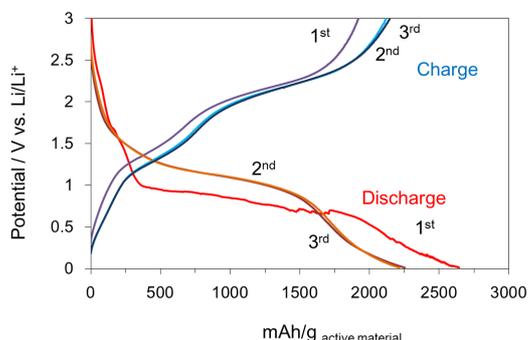


図6. NCO ナノワイヤー担持 NiP モノリスの充放電カーブ(1~3 サイクル目まで、充放電電流値: 200 mA/g)

の放電容量は 680 mAh/g まで低下するが、上記のニッケル発泡体電極の場合(50 サイクル目で 413 mAh/g)よりも依然高い値であった。この差異は微細なモノリス電極の高い集電効率(電荷移動の際の低電荷損失)によると考えらる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (ア) 松川公洋, 御田村紘志, 渡瀬星児, 石塚紀生, “ フロリアクターの現状と新規カラムリアクターの開発 ” 有機合成化学協会誌, **17**, 498-503 (2015).

〔学会発表〕(計 10 件)

御田村紘志 渡辺充、渡瀬星児、松川公洋、モノリス型金属多孔体を基盤とした蓄電デバイスの創製、電気化学会第 82 回大会、2015/3/15、横浜国立大学(神奈川県横浜市)

御田村紘志、渡辺充、渡瀬星児、松川公洋、モノリス型金属多孔体の作製と電池電極への応用 電気化学会 2014 年秋季大会 2014/9/27、北海道大学(北海道札幌市)

御田村紘志、渡辺充、渡瀬星児、松川公洋、ポリマーモノリスをベースとした導電性多孔質材料の創製と電池電極への応用、第 60 回高分子研究発表会 2014/7/24、兵庫県民会館(兵庫県神戸市)

御田村紘志、渡辺充、渡瀬星児、松川公洋、ポリマーモノリスを鋳型とした金属多孔体の作製と電池電極材料への応用 日本化学会第 94 回春季年会、2014/3/27 名古屋大学(愛知県名古屋市)

御田村紘志、渡辺充、渡瀬星児、松川公洋、ポリマーモノリスを鋳型とした金属多孔体の作製とニッケル-水素二次電池電極への応用、第 2 回 JACI/GSC シンポジウム、2013/6/7、メルパルク大阪(大阪市淀川区)

御田村紘志、渡瀬星児、石塚紀生、松川公洋、エポキシモノリスをベースにした有機・無機ハイブリッドの作製と応用

第 21 回ポリマー材料フォーラム
2012/11/1、北九州国際会議場(福岡県北九州市)

〔図書〕(計 1 件)

化学便覧 応用化学編 第 7 版, 日本化学会(編集), “ IV 有機・高分子化学品 / 材料, 18 章 高分子材料, 12 節 電気・電子機能高分子材料 ” 松川公洋、玉井聡行、渡瀬星児、渡辺充、御田村紘志

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 金属多孔体及びその製造方法、負極材料並びにリチウムイオン二次電池

発明者: 御田村紘志、渡瀬星児、松川公洋 他
権利者: 大阪市立工業研究所、大阪ガスケミカル

種類:

番号: 特願 2016-068242

出願年月日: 平成 28 年 3 月 30 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

地方独立行政法人大阪市立工業研究所 発行、平成 26 年度 工研テクノレポート, p17, タイトル「各種電池用電極に展開可能な新しい金属多孔体の作製に成功」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

御田村 紘志 (MITAMURA, Koji)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・

電子材料研究部・研究員

研究者番号: 90437054