

研究成果報告書

所属機関
北海道大学大学院工学研究院

職名
特任助教

氏名
朱 春宇

研究テーマ
コットンテンプレート法を利用した酸化物ナノ粒子/炭素複合体の合成及びそのリチウム電池負極への応用

研究報告

1. 研究の背景と目的

近年、変動する太陽光や風力等の再生可能な自然エネルギーの安定かつ有効活用のために、リチウムイオン電池などの優れた蓄電池の開発が不可欠となっており、特に安価で大容量の電極材料の開発が求められている。金属酸化物 MO_x (Fe, Mn, Ni, Cu等の遷移金属酸化物)はリチウムイオンと反応し、金属Mと Li_2O を可逆的に生成する $[MO_x + 2xLi^+ + 2xe^- \rightleftharpoons M + xLi_2O]$ (コンバージョン反応)。 MO_x はLi金属に対して約1Vの電位、600~1200 mAh g^{-1} の高い理論容量を有しているため(従来のグラファイトの2倍以上)、リチウムイオン電池の負極材料として極めて有望である。しかし、 MO_x を負極材料に適用する際の問題は、充放電に伴う体積膨張・収縮や低い導電性であり、このため良好な出力およびサイクル特性が得られない。上記問題点の解決策として、酸化物活物質のナノ構造化及び炭素材料との複合化が挙げられる。これにより、応力緩和、粉化抑制、導電性の向上が期待できる。そこで本研究の目的は、炭素源となるコットンファイバーをテンプレートとして利用して酸化物ナノ粒子/炭素複合体を直接合成し、リチウムイオン電池負極の出力特性及びサイクル寿命の改善である。

従来の複合体合成は、酸化物粉体を(噴霧熱分解法や水熱合成法等)で合成した後、化学蒸着法や水熱処理法等の炭素コーティング処理が必要であり、複数のプロセスを必要とし、大がかりな装置が必要であった。また、これまでに数ナノの酸化物粒子を制御して製造することが困難で、酸化物粉体を合成後に炭素との複合化を行うため、均一な複合化が難しいことも問題である。本研究では、炭素源となるコットンファイバーをテンプレートとして利用し、金属硝酸塩等の水溶性原料をファイバーに浸み込ませ、不活性雰囲気下での熱分解により、酸化物ナノ粒子の生成とコットンファイバーの炭化が同時に生じる。このため、ナノ粒子は炭素母材中に均一に分散され、炭素のバッファー効果によりナノ酸化物の結晶成長が抑制される。

2. 研究成果及び考察

図1はコットンテンプレート法による複合体製造のフロー図を示す。具体的な実験では、下記二種類のサンプルを準備した。(1)酸化マンガン/炭素複合体(MnO/C)の合成:硝酸マンガン水溶液を脱脂綿(コットン)に浸み込ませ、80度程度の温度で乾燥した後、管状炉にてアルゴンガス雰囲気下での熱分解により、MnO ナノ粒子/炭素複合体を作製した。(2)酸化マンガン/窒素含有炭素複合体(MnO/N-C)の合成:上記硝酸マンガン水溶液にさらにモル量2倍のグリシンを加え、同様な熱処理によって、MnO ナノ粒子/窒素含有炭素複合体を作製した。得られた複合体をXRD、SEM、TEM、XPS等の分析技術を利用して、その形態及び構造を同定した。複合体の充放電特性をスウェジロック型のセルを利用して評価した。

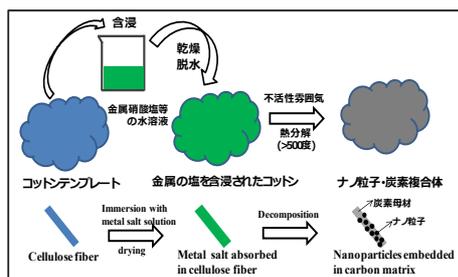


図1. 複合体製造のフロー図

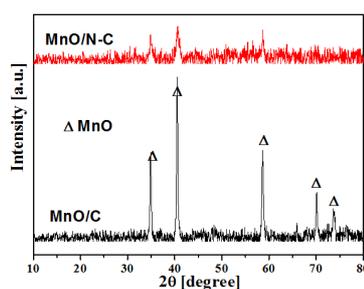


図2. XRD パターン

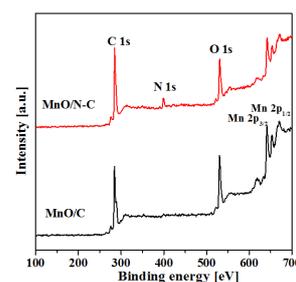


図3. XPS 測

定結果

合成した試料の結晶相の同定をXRD 測定により行った。図2にXRDパターンを示す。いずれの試料も単一相MnOを示すパターンを確認された。得られた複合体の炭素はアモルファスであるため、XRD 測定により同定されなかった。図3は合成した試料のXPS測定結果となる。いずれの試料も炭素を含めたことが分かった。加え、原料にグリシンを添加した試料は窒素含有炭素複合体の作製に成功した。図4、5は複合体のSEM、TEMにより組織観察結果を示す。いずれの試料もポーラスな組織であることが分かった。TEM観察により、数ナノのMnO粒子をポーラスな炭素母材に分散したことが確認された。

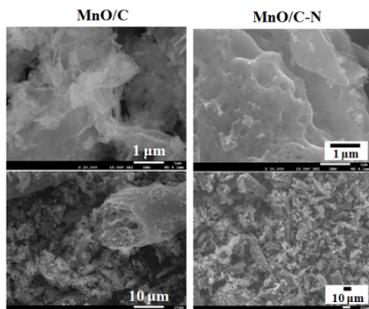


図4. SEM観察結果

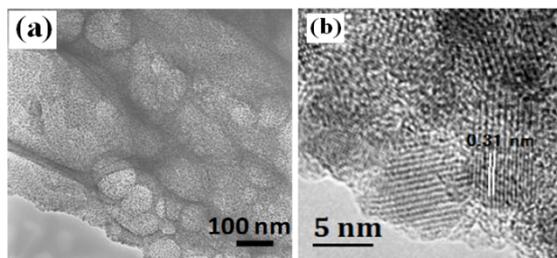


図5. TEM観察結果 (MnO/N-C)

図6、7は両試料の異なる充放電電流密度（レート）によるサイクル特性と充放電曲線を示す。これらの結果により、MnO/N-C試料は優れたレート特性及びサイクル特性を有していた。

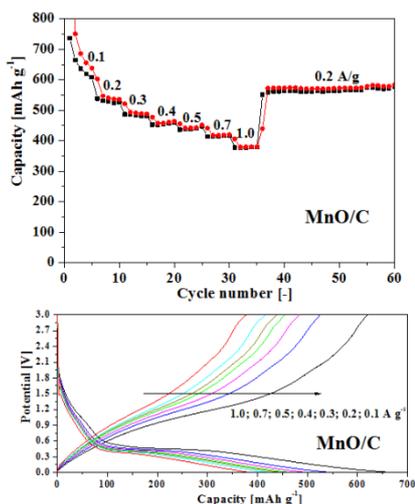


図6. 試料MnO/Cの特性評価

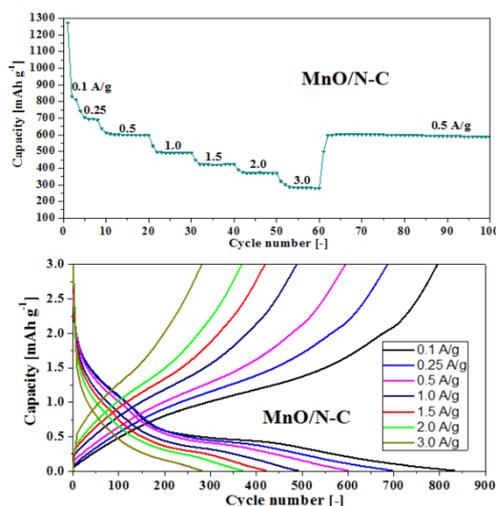


図7. 試料MnO/N-Cの特性評価

3. 将来展望

本研究で得られた複合体MnO/N-Cはリチウムイオン電池負極材材として優れたレート特性及びサイクル特性を示した。今研究で提案する方法はシンプル・安価で大量生産に適用可能な手法であるため、今後の実用化にも期待できる。炭素源として使用したセルロースはバイオマス原料であり、グリーンで再生可能である。さらに、本研究の製造方法により得られる複合材料は、多孔質であるため、電極材料の用途以外に、各種ガス吸蔵・吸着材、触媒材等にも極めて有用である。

4. 研究発表

(1) Chunyu ZHU, Cheng-gong HAN, Genki SAITO, and Tomohiro AKIYAMA. Facile synthesis of MnO/carbon composites by a single-step nitrate-cellulose combustion synthesis for Li ion battery anode. Journal of Alloy and Compounds. 投稿中

(2) Chunyu ZHU, Hiroki HABAZAKI, Yoshitaka AOKI, and Tomohiro AKIYAMA. MnO/N-C composites as superior anode materials for Li ion batteries: A facile one-pot synthesis via a cotton-templated combustion synthesis method. 投稿中