

コンバージョン負極材料としての 遷移金属水酸化物の合成と Si 添加効果



平成 30 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

森田 弘香

目次

1. 序論

1-1 はじめに4
1-2 リチウムイオン二次電池の新たな負極材料5
1-2-1 コンバージョン材料6
1-2-2 合金系材料7
1-3 負極材料開発の動向7
1-4 鉄酸化細菌が作り出す酸化鉄ナノ粒子(BIOX)8
1-5 フェリハイドライト(Fh)9
1-6 本研究の目的10

2. 実験

2-1 使用した材料12
2-2 Si 添加 Ni 水酸化物の合成13
2-3 活物質(Si_x/Ni 水酸化物)の評価法とその条件14
2-3-1 X 線回折測定(XRD)14
2-3-2 走査型電子顕微鏡(SEM)14
2-3-3 エネルギー分散型 X 線分析(EDX)15
2-3-4 熱重量示差熱分析装置(TG-DTA)15
2-3-5 粒度分布測定15
2-3-6 比表面積測定(BET 法)15
2-3-7 赤外分光法(IR)16
2-4 Si 添加 Ni 水酸化物を活物質に用いた電極の作製17
2-5 ハーフセルの作製、充放電測定18
2-5-1 セルの構造18
2-5-2 測定装置と測定条件19

3. 結果と考察

3-1 Si 添加 Ni 水酸化物の合成とキャラクタリゼーション21
3-1-1 Si 添加 Ni 水酸化物の合成21
3-1-2 Si 添加 Ni 水酸化物の電気化学特性の評価26
3-2 Si 添加 Ni 水酸化物の水分量含有量29
3-2-1 200 °C 熱処理による結晶性と電気化学特性評価31
3-2-2 250 °C 熱処理による結晶性と電気化学特性評価34
3-2-3 500 °C 熱処理による結晶性と電気化学特性評価37
3-2-4 1000 °C 熱処理による結晶性と電気化学特性評価40
3-2-5 Si ₂₀ /Ni 水酸化物の熱処理後の FT-IR 測定43
3-3 100th cycle 後の Si 添加 Ni 水酸化物電極の観察44
3-3-1 SEM 観察45
3-3-2 XRD 測定46

4. 総括

.....47

5. 参考文献

.....50

1. 序論

1-1 はじめに

リチウムイオン二次電池はスマートフォンやノートパソコンといった多くの携帯機器用電源、電気自動車(EV)、プラグインハイブリッド車(PHEV)といった車載用電源として実用化されている。また、環境問題やエネルギー問題を背景として、スマートグリッド中の蓄電装置、災害時のバックアップ電源としても市場が拡大しようとしており、研究・開発が進められている。他にも近年、大きく注目されている電気自動車用電源などを目的とした高性能電池開発への期待も高まっている¹⁾。

リチウムイオン電池は現存する二次電池として最もエネルギー密度の高い二次電池である²⁾。主に正極、負極、電解液によって構成されている。正極活物質や負極活物質の構造内に Li イオンを脱挿入させることで電気エネルギーを発生させている。Fig.1-1 にリチウムイオン電池の模式図を示す。

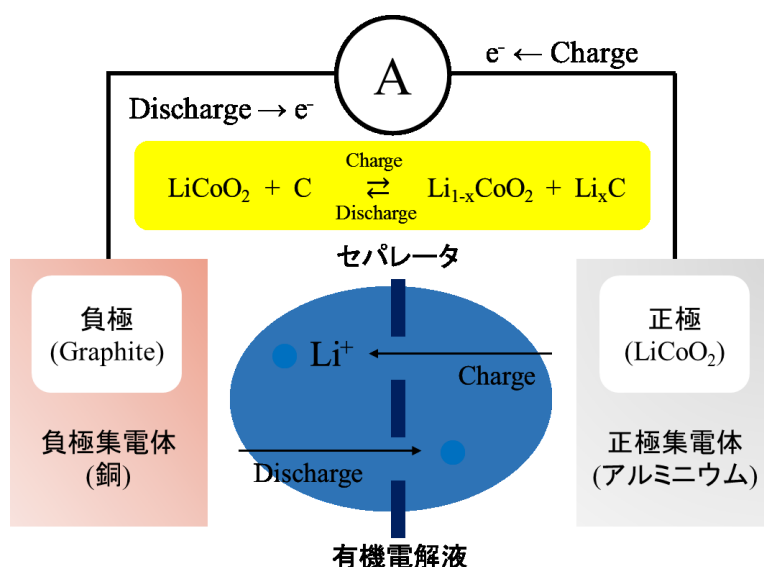


Fig.1-1 リチウムイオン電池の構造

1991 年ソニーがリチウムイオン二次電池を開発・実用化して以来³⁾、そのエネルギー密度は年々上昇してきた。しかし正極活物質に LiCoO_2 、負極活物質にグラファイトを用いている現在の組み合わせではこれ以上の重量当たりのエネルギー密度向上はほぼ限界に近づいている⁴⁾。実際、負極活物質に用いられているグラファイトでは、容量向上の研究はおおむね尽されている。そのためリチウムイオン電池は新たな容量の高い電極材料が求められ、更なる高容量化な電極材料の開発が現在盛んに行われている。⁵⁻⁷⁾ Fig.1-2 に現在研究の進められている負極側の電極材料の電位と容量密度の関係を示す。^{8,9)} Fig.1-2 に示される負極材料の多くは、グラファイトよりも容量が大きく魅力的である。しかし、これらの材料は容量以外に初回不可逆容量が大きいことやサイクル性

が非常に悪い欠点を抱えており、現状は実用にはまだまだ課題がある。

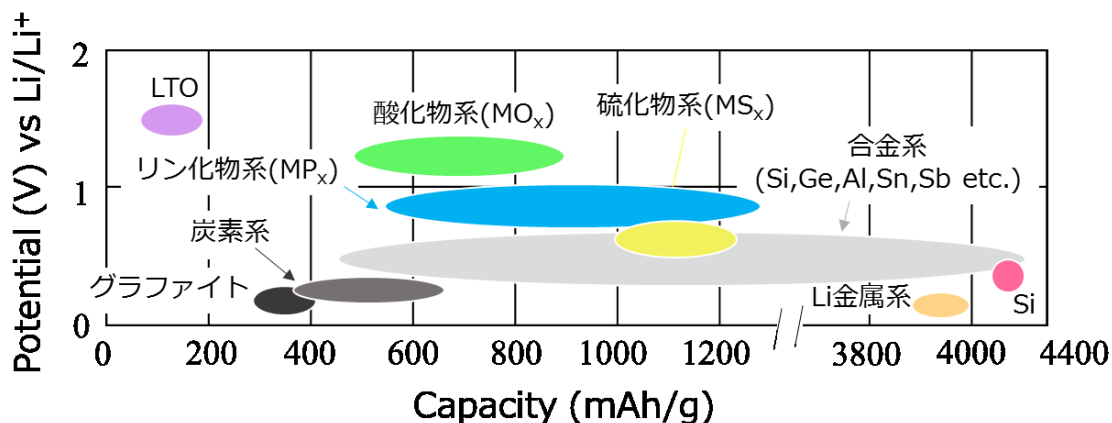


Fig.1-2 負極側の電極材料の電位と容量密度の関係⁸⁾

本論文では、従来の負極材料であるグラファイトにかわる高容量な負極材料について研究・開発について述べる。その際、資源的にも豊富であり高容量である酸化物系(MO_x)に着目し、工夫を施すことで現在抱えているサイクル特性が悪い欠点の改善を試みた。

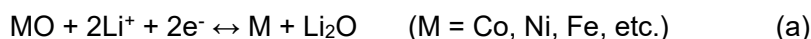
1-2 リチウムイオン二次電池の負極材料

現在リチウムイオン二次電池の負極材料として最も利用されている負極材料はグラファイトである。ポータブル機器用小型電池をはじめ、定置用や車載用大型電池にも用いられている。グラファイトは、金属 Li に匹敵する低い電位を有する。また、安価である、体積膨張が小さい、電位平坦性に優れている、安全性に優れているといったメリットを有している。それ故に、現在まで負極材料として幅広く利用されており、炭素材料を負極に用いたリチウムイオン電池は 1991 年の商品化以降、エネルギー密度が 2 倍以上に向上した。

しかし、現在グラファイト負極のエネルギー密度の向上はほぼ限界に達しており、これ以上の容量の増加は期待できない。また、ハイブリッド自動車(HEV)や電動工具用途のリチウムイオン電池ではレート特性が求められているが、グラファイトのレート特性はそれほど良くないことが分かっている。^{10,11)}そこで、現在グラファイトを超える容量とレート特性を兼ね備えた次世代電極材料が求められている。

1-2-1 コンバージョン材料

こうした負極材料開発が盛んに行われている中で、poizot らは 2000 年に、遷移金属化合物 (CoO, NiO, FeO, Cu₂O 等) が低電位で Li と反応し、金属と酸化リチウムの複合体が形成されるいわゆるコンバージョン反応を提唱した¹²⁾。Fig.1-3 に CoO, FeO, NiO の充放電曲線を示す。この逆反応は熱力学的に起こり得ないが、電気化学反応ではこれらの反応は可逆的に進行する(式 a)。



コンバージョン材料は 2 V 以下の低電位で約 1000 mAh g⁻¹ の大容量を示し、炭素系材料よりも大容量を有すことから、新しい負極材料として一躍脚光を浴びた。しかし、サイクル特性が悪い、初回不可逆容量が大きい、充放電のヒステリシスが大きいといった問題がある。この原因は、充放電に伴い活物質の分解・再生といった変化を繰り返すこと、放電生成物の Li₂O が絶縁性であるため充電過電圧が大きいからである。このような問題を抱えるもののコンバージョン材料の大容量であり、資源的に枯渇の心配がない材料を利用できることも大きな魅力の一つであると考えられ、研究・開発が盛んに行われている¹³⁾。

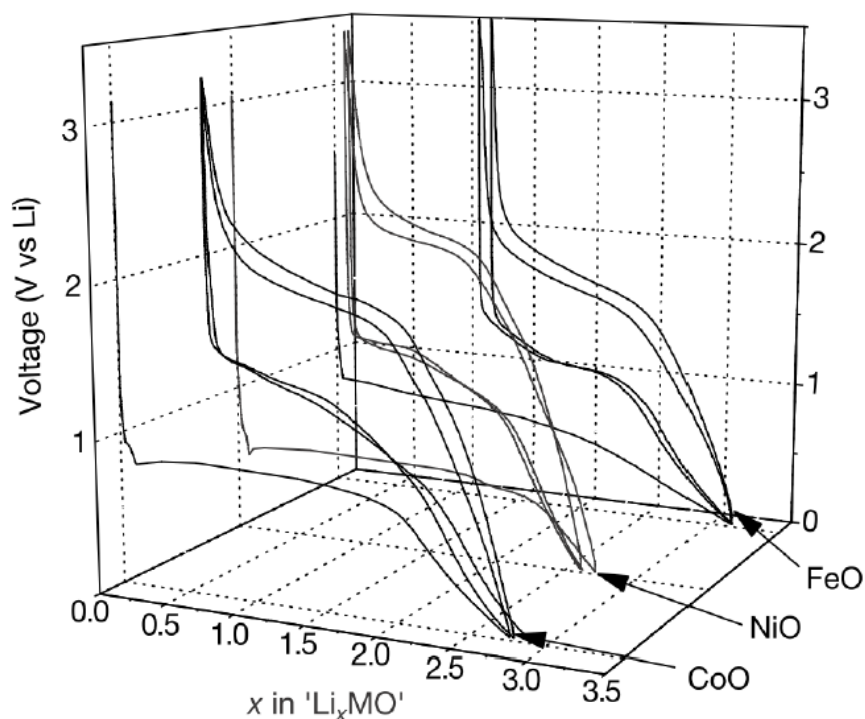


Fig.1-3 CoO,NiO,FeO の充放電曲線[19]

1-2-2 合金系材料

Li と合金化する金属 (Sn, Si, Sb, Pb 等) は炭素材料よりも遥かに高容量化が可能であり、近年最も注目されている負極材料である¹⁴⁾。現在、Si (理論容量: 4200 mAh g^{-1}) と Sn (理論容量: 994 mAh g^{-1}) を中心に精力的に研究開発が行われている。Si 合金や Sn 合金は充放電時に大量の Li を吸蔵放出し、約 4 倍の体積変化を起こしてしまう。そのため、充放電を繰り返すうちに粒子クラックや微粉化が起こって粒子間の接触抵抗が増大することや、粒子が集電体から脱落剥離する。よって、サイクル特性が非常に悪いという大きな欠点がある。大きな体積変化によるサイクル劣化の問題を解決するために、合金系負極では非晶質化の研究が盛んに行われてきている¹⁵⁾。

1-3 負極材料開発の動向

黒鉛系炭素材料を負極として用いられているリチウムイオン電池は 1991 年の商品化以来、エネルギー密度は 2 倍以上に向上したが、これは電池内部にどれだけ多くの活物質を詰め込むかという改良により達成されたものであり、この手法による容量向上はほぼ限界である。そこで、負極材料の特性改善のためには、多孔質化や非晶質化(合金化)、ナノ粒子化(コンバージョン材料)、炭素複合化といった工夫が求められてくる。その中でも基本的な流れとして、ナノ粒子化や形態制御へと向かっている。しかし、それでは表面積が増え電解液との反応面積が増え電解液の分解が促されることで不可逆容量が増加してしまう上に、合成プロセスが複雑化し多大なエネルギーを消費する恐れがある。環境とエネルギーの問題から、環境に優しい低コストの材料開発が望まれている現在に適していない。このような背景の中、安価かつ低環境負荷である材料で電池材料を開発しようという動きが高まっており近年は自然の力を利用して電極材料を開発しようという動きが始まっている。そこで本研究では、自然界に多く存在する鉄酸化細菌が作り出す酸化鉄ナノ粒子 (BIOX) に着目した。また、BIOX 同様、低結晶性水酸化鉄ナノ粒子として知られているフェリハイドライト (Fh) にも着目し、それらから着想を得て研究を行った^{15,16)}。

1-4 鉄酸化細菌が作り出す酸化鉄ナノ粒子(BIOX)

BIOX(Biogenous Iron Oxide)とは鉄酸化細菌が産生するナノサイズの酸化鉄である。鉄酸化細菌は湖沼や道路の側溝など自然界のいたるところに生息しているごくありふれた細菌である。この細菌は、酸性または中性 pH 水中で水溶性 Fe^{2+} を Fe^{3+} に好氣的酸化をすることで生じるエネルギーを代謝に利用し、その際に体外に酸化鉄を形成するといわれている。BIOX の形状は細菌の種類によって異なり、チューブ状、ねじれリボン状、糸状といったユニークな形の酸化鉄が報告されており、材料学的に非常に興味深い材料である。Fig.1-4 に BIOX のチューブ形状をとらえた SEM 画像を示す¹⁷⁾。BIOX の構成元素は主に Fe と O であり、少量の Si と P、結晶水を含んでいる。分析に基づく組成式は、産地の地下水等で Si や P の含有量は異なるが、先行研究で記載されている城陽市の水道施設で採取した BIOX は $15\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ である。この物質は鞘状構造や非晶質、多孔質、嵩高いなど独特な特徴を持っており、人工材料とは異なる新規の機能を有することが期待される。その一つの用途として、BIOX が①約 3 nm の酸化鉄ナノ粒子から構成されている、②Li イオンを多く受け入れることのできる隙間の多い非晶質構造を有する、③Li イオンの出入りに対して構造を安定化させるであろう Si-O や P-O 共有結合を有するといった電極材料として魅力的な特徴を多数有する点からリチウムイオン電池負極材料への応用が検討された¹⁷⁾。しかしながら、BIOX は高容量かつサイクル特性に優れたリチウムイオン電池負極材料としての利用が期待されるものの、この材料の詳細な充放電反応機構は明らかになっていない。

実際に、BIOX を負極活物質に用いた先行研究からは、EC:DEC(1:1 vol)などの炭酸系有機溶媒を用いた電解液はいずれも優れたサイクル特性を示し、50 サイクルまで充放電を進行させても大きな容量劣化は見られないことがわかっている。

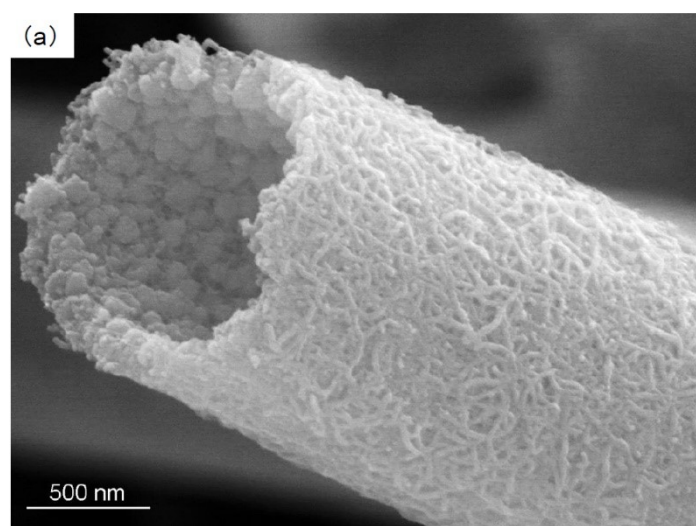


Fig.1-4 BIOX のチューブ形状をとらえた SEM 画像[17]

1-5 フェリハイドライト(Fh)

BIOX 同様、低結晶性水酸化鉄ナノ粒子として知られているフェリハイドライトという物質がある。フェリハイドライト(以下 Fh と略す)の一般式は $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹⁸⁾とされており微結晶かつ構造中に欠陥の多い物質である。結晶構造はいくつか提案されているが単一のモデルに決定されているわけではない。自然環境中に豊富に存在し地球上の物質循環に関わる重要な物質であることから地球科学の分野で盛んに研究されている。また、人工合成も容易で鉄塩の共沈法により室温にて作製することができる。Fh は XRD のピーク数で分類され、代表的にはブロードな 2 本のピークを示す 2-line Fh (2Fh)と 6 本のピークを示す 6-line Fh (6Fh)に分類される。Fig.1-5 に 2Fh と 6Fh の XRD パターンを示す。2Fh と 6Fh の結晶子サイズはそれぞれ約 2 nm, 約 6 nm のナノ結晶である¹⁹⁾。つまり、2Fh を電極材料として見た場合、非晶質ナノ材料であり、BIOX の一次粒子における構造と似た材料であることが考えられる。先行研究¹⁶⁾より BIOX を模して、BIOX に含まれるように Si を添加し Si 添加 2Fh を合成することが可能であることがわかっている。また、Si を添加した材料の電気化学特性評価から、Si を 15%添加した 2Fh のサイクル特性が非常に改善され、Si の添加がサイクル特性向上に結果があることが示唆されている。本研究では他の遷移金属の展開として Si 添加 Ni 水酸化物の合成をし、コンバージョン負極材料として利用することで新たな電極材料としての検討も行った。

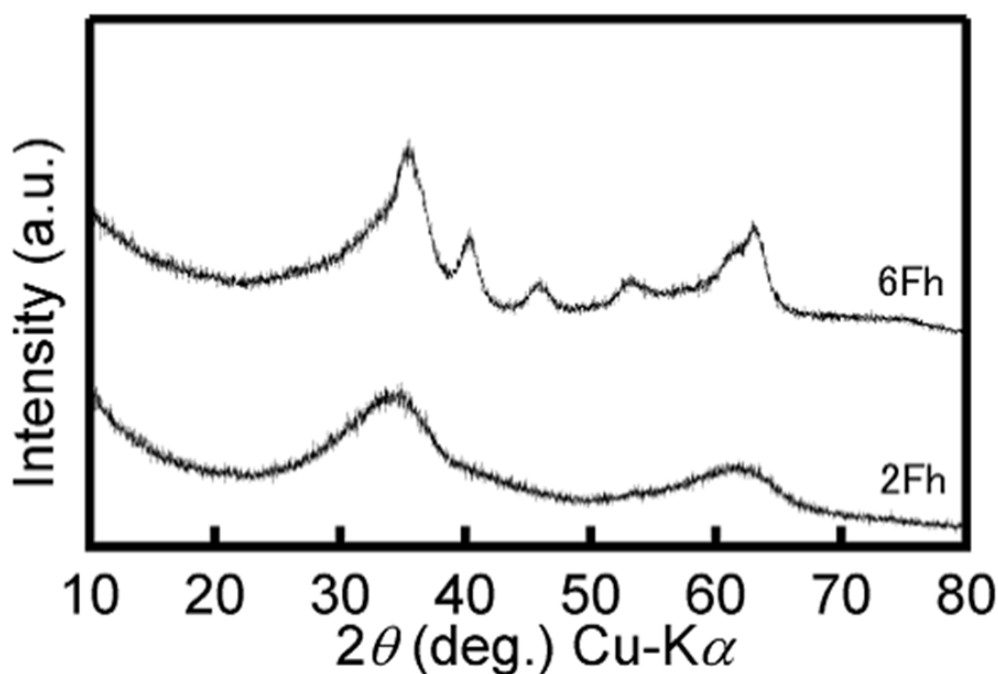


Fig.1-5 2-line ferrihydrite(2Fh) と 6-line ferrihydrite(6Fh) の XRD パターン[26]

1-6 本研究の目的

次世代のリチウムイオン電池負極材料には、グラファイトを超えるエネルギー密度を有し、優れたサイクル特性やレート特性が求められ、かつ安価で低環境負荷な材料が求められている。このような背景の中で、**BIOX** がリチウムイオン電池負極材料として優れた特性を有していることを述べた。そこで本研究では、非晶質ナノ材料で **BIOX** と似た構造をした材料である **2Fh** にも着目し、**BIOX** を模した **Si** 添加 **2Fh** の合成の展開としましてその他の遷移金属へ応用し **Si** 添加 **Ni** 水酸化物の合成を試み、コンバージョン負極材料の創出を目的とした。本研究結果を基板として新たな材料開発への展開が期待されると考えられる。**2Fh** の作製時に **Si** を添加することにより結晶学的構造を本質的に変化させ電極特性を向上させることを目的とした。

以下に、本研究において行った材料へのアプローチをまとめる。

・**Si** 添加 **Ni** 水酸化物

Si 添加量を様々に変化させた **Si** 添加 **Ni** 酸化物の合成を試みた。合成物の構造解析、組成分析、形状形態、比表面積などの物性評価と電気化学特性の評価を行い、特性に関与している機構の解明につなげる。

2. 実験

2-1 使用した材料

今実験において使用した試薬等を Table.1 に示す。

Table.2-1 実験で使った試薬等

試薬名	製造元
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Wako、99.0%)	和光純薬
$\text{m-Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ナカライ、99.0%)	ナカライテスク
Styrene-butadiene rubber (SBR)	JSR 株式会社
Carboxymethyl Cellulose (CMC)	ダイセルファインケム株式会社
Ketjen black (KB) EC600JD	ライオン株式会社
NaOH	ナカライテスク
LiPF_6 in Ethylene carbonate / Dimethyl carbonate (1 : 1)	キシダ化学株式会社
ポリエチレンフィルター(セパレーター)	東レバッテリーセパレーターフィルム 株式会社
Cu 箔	株式会社サンクメタル

2-2 Si 添加 Ni 水酸化物の合成

実験手順のフローチャートを Fig.2-1 に示す。出発物質には Ni 源に $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Si 源に $m\text{-Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いた。これらの溶液をそれぞれ調製すると、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液は緑色になり、 $m\text{-Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液は透明であった。溶液の pH 調整に NaOH 溶液を使用しスターラーにより攪拌しながら十分に湿式混合したのち、約 20 時間静置させた。沈殿物の色は黄緑色をしていた。また、NaOH 溶液を加えるにつれて、溶液中の沈殿物の黄緑色は濃くなっていった。得られた沈殿物は、マイクロ遠心機(アズワン株式会社製、MCD-2000)を用いて 3000 rpm の回転数で約 5 分間、遠心分離し、上澄みを捨て蒸留水を加え攪拌を繰り返した。pH 試験紙で上澄みの pH を測定し、pH が 8 になるまで純水で 10 回以上洗浄したその後、室温に静置して 80 °C 送風乾燥させ、ガラス状の塊を得た。これをアルミナ乳鉢で粉砕して粉末とし、目的物質とした。Si 添加なしの粉末は白っぽい黄緑色で、Si 添加した粉末は黄緑色であった。得られた目的物質は、XRD 測定、SEM 観察、EDX 組成分析、粒度分布、BET 測定、充放電測定によって評価した。なお、Si 添加量については Fig.2-1 に示した通りである。 Si_x/Ni 水酸化物に関しては、NaOH 水溶液を用いて共沈法により合成した。

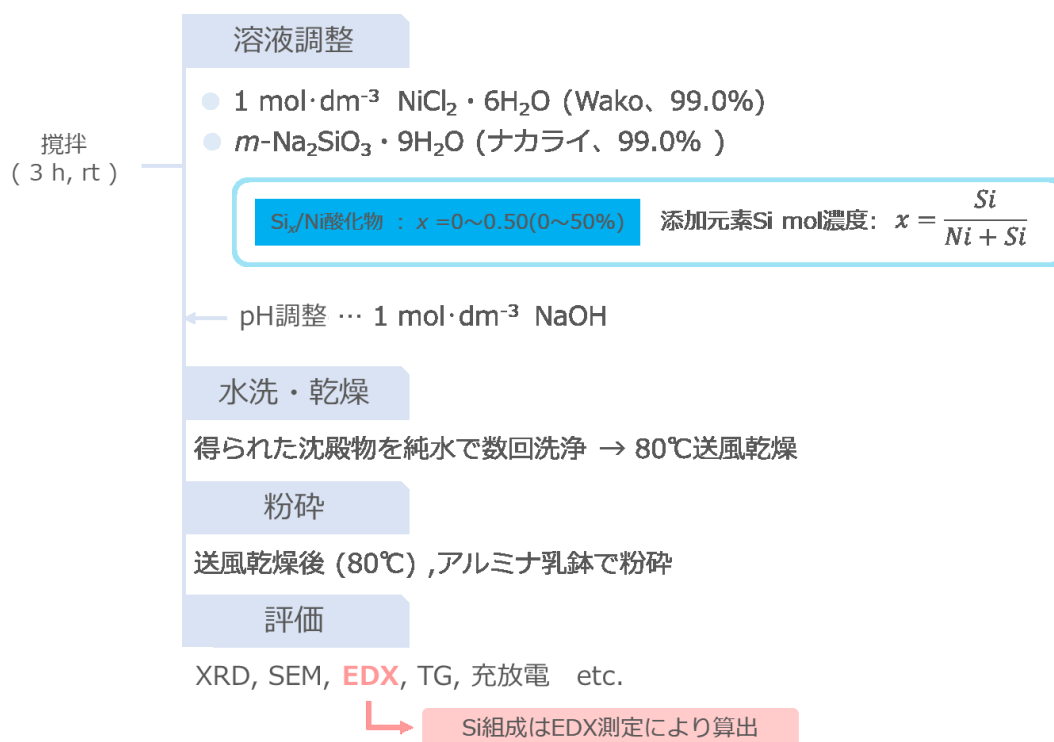


Fig.2-1 $\text{Si}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 合成のフローチャート

2-3 活物質(Si_x/Ni 水酸化物)の評価法とその条件

2-3-1 X 線回折測定(XRD)

X 線回折法は、物質を構成している原子の種類とその配列の仕方を解明する手段として非常に有用な方法であり、単結晶の試料を用いる単結晶法と粉末試料を用いる粉末法がある。単結晶法では、良い結晶が用意出来れば信頼性の高い結果が得られるが、一般的に良い単結晶を得ることは困難であり、実用上は粉末法がはるかに広く用いられている。測定装置はリガクの X 線回折装置を用い Table. 2 に測定条件を示す。測定には無反射板を用いた。また、充放電試験後の電極の分析の際には、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で不活性雰囲気下測定用ホルダーを使用し準備を行った。

Table.2-2 XRD 測定条件

X 線源	CuK α
管電圧	50 kV
管電流	250 mA
計数管	NaI 単結晶
測定角	10°～90°
スキャンスピード	2°/min
サンプリング幅	0.02°連続スキャン

2-3-2 走査型電子顕微鏡(SEM)

走査電子顕微鏡(Scanning electron microscope; SEM)とは、試料の表面形態に関する情報を得るための装置であり、電子銃から放出される電子線を細かく絞り、偏向コイルを用いて試料表面上の微小領域に当て、走査する。電子線が当たると2次電子などが放出されるので、それを検出器で検出する。試料は専用の台にカーボンテープで固定する。

試料観察は(株)日立製作所製、走査型電子顕微鏡 S-4000 及び、S-4800 を用いて観察を行った。測定条件は、エミッション電流 5 mA、印加電圧 10 kV である。試料をカーボンテープで試料台に取り付けて観察した。充放電試験後の電極観察の際には、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で不活性用の試料台に取り付けて観察した。

2-3-3 エネルギー分散型 X 線分析(EDX)

エネルギー分散型 X 線分析(Energy dispersive X-ray spectrometry)は電子線や X 線などの一次線を物体に照射した際に発生する特性 X 線(蛍光 X 線)を半導体検出器に導入し、発生した電子-正孔対のエネルギーと個数から、物体を構成する元素と濃度を調べる元素分析手法である。試料観察には(株)日立製作所製、走査型電子顕微鏡 S-4800 を使用し、元素分析には堀場製作所 X-MAX80 を用いて分析を行った。試料をカーボンテープで試料台に取り付けて観察した。

2-3-4 熱重量示差熱分析装置(TG-DTA)

熱重量測定(TG:Thermogravimeter)は、試料を一定速度で加熱しながらその重量変化を連測的に測定する。一方、示差熱分析(DTA:Differential Thermal Analyzer)は基準物質とともに試料を加熱したときの両者の温度差の変化を測定する。二つの装置を組み合わせ、同時に測ることによって試料の熱的变化を推定することができる。装置は、Thermo plus EVO を使用した。今回、基準物質に Al_2O_3 を、パンにはアルミナ製のパンを使用した。

2-3-5 粒度分布測定

粒度分布測定は、測定粒子にレーザビームを照射し、その粒子からの回折散乱光の強さの分布を検出することでどれくらいの大きさの粒子がどれくらいの割合で含まれているか(粒度分布)を求める測定である。本実験では、日機装製 Microtrac MT 3300 EX II を用いた。合成した Si 添加 Ni 水酸化物の屈折率は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の屈折率 $n=1.81$ を使用した。また、測定の際の溶媒には、蒸留水を用いた。バイアル瓶に試料と蒸留水を入れ 10 分間超音波により分散させた。

2-3-6 比表面積測定(BET 法)

試料の比表面積当りの活性を測定するため、各試料の比表面積をガス吸着法 (BET : Brunauere-Emmette-Teller 法) を用いて行った。ガス吸着法とは、粉体粒子の表面に吸着占有面積のわかったガス分子を吸着させ、その量から試料の比表面積を求める方法である。

各試料の粉末をサンプル管に入れ、試料に付着した水分などを除去するため、90 °C で 3 時間、その後 200 °C で 2 時間の減圧乾燥を行った。そして、試料を液体窒素で冷却後、ガス分子(N_2 分子)を吹き込み、比表面積を測定した。実験装置は比表面積・細孔分布測定装置 (Tristar 3000、島津製作所) を使用した。

2-3-7 赤外分光法(IR)

IR(infrared spectroscopy)は、対象の物質に赤外線を照射し、透過(あるいは反射)光を分光することでスペクトルを得て、対象物の特性を知る方法のことをいう。対象物の分子構造や状態を知るために使用される。

装置は米国サーモフィッシャーサイエンティフィック社のものを使用した。装置使用前に 1 時間の窒素置換をし、その後、スパチュラー杯分の粉末試料を観察場所に置き、測定を行った。

2-4 Si 添加 Ni 水酸化物を活物質に用いた電極の作製

Si 添加 Ni 水酸化物を負極活物質に用いた電極の電気化学特性評価を行うため、電極作製を行った。

活物質には合成した Si を添加していない Ni 水酸化物または Si 添加 Ni 水酸化物を用いた。また導電剤には KB(Ketjen black)を、バインダーには SBR(styrene-butadiene rubber)と CMC(carboxymethyl acid)を重量比 7:3 の割合で使用した。大気中で、活物質:導電剤:バインダーを重量比 8:1:1 の割合で秤量し、活物質の凝集を防ぐためにメノウ乳鉢を用い湿式で乳鉢混合をした。液相法で得られる Si_x/Ni 水酸化物は量が少ないので、スラリー作製のための実際の秤量量は、 Si_x/Ni 水酸化物を 0.24 g、KB を 0.03 g、SBR を 0.018 g、CMC を 0.42 g を使用した。混合したものを軟膏壺に移し溶媒として蒸留水を加え、少々粘りが出るまで粘度調整を行った。その後、自動公転ミキサー (泡とり鍊太郎 AR-250 株式会社シンキー) で攪拌、脱泡処理をすることによってスラリーを調製した。このスラリーは塗工機(MINI-COATER、MC10、宝泉株式会社)を用いて厚さ 4 mil (0.1016 mm) の厚さで集電体である銅板に塗工し、80 °C で 2 時間送風乾燥した。乾燥後、塗工された銅板を $\phi 12$ mm のポンチで打ち抜き、ペレッターを用いて 65 MPa の圧力でプレスした。120 °C で 3 時間減圧乾燥することによって 4 mil の電極を作製した。以上の手順を Fig.2-2 に示す。

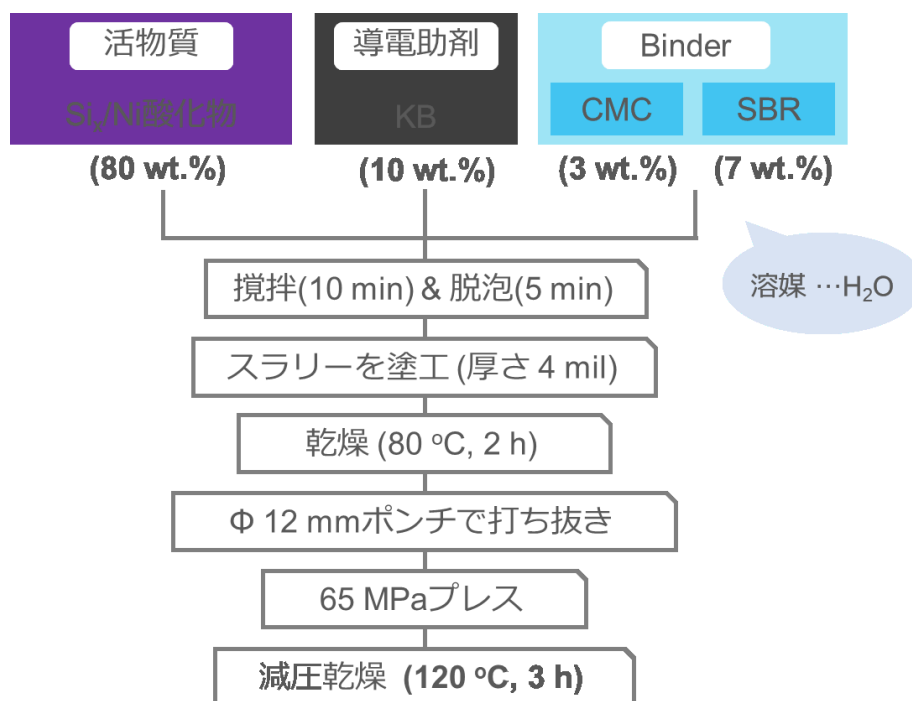


Fig.2-2 電極作成手順

2-5 ハーフセルの作製、充放電測定

2-5-1 セルの構造

2-4 で作製した電極をアルゴン雰囲気下のグローブボックスへ搬入し、ハーフセルの作製を行った。ハーフセルの作製には 2032 型コインセルを使用した。電池内部は、下記図のように主に正極、セパレーター、電解液、負極で構成されており、作製したハーフセルの模式図を Fig.2-3 に示す。またそれぞれの電池構成物質については、下記に詳細を記す。

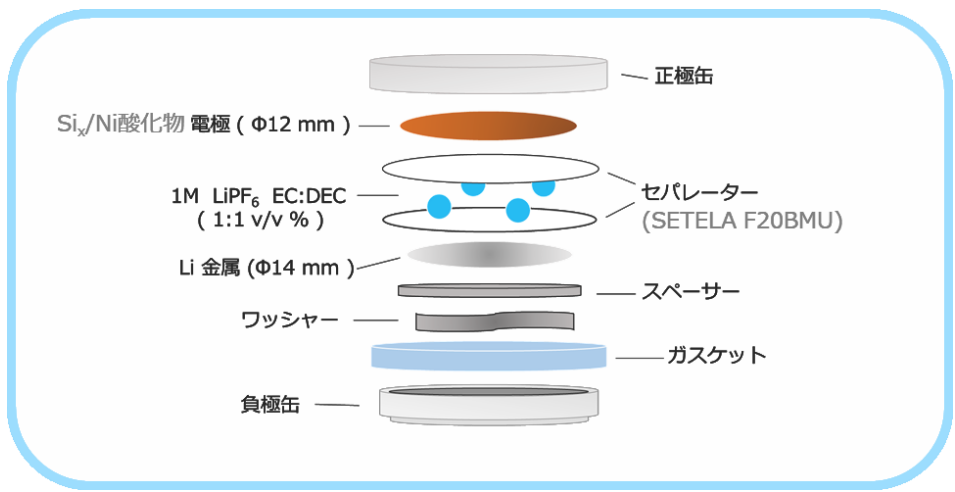


Fig.2-3 ハーフセルの模式図

コインセル構成は以下のようなものである。詳細を Table.2-3 に示す。

Table.2-3 コインセルの構成

負極	Li 金属 (リチウムシートを φ14 mm のポンチで打ち抜いたものを使用。)
正極	Si 添加 Ni 水酸化物電極(φ12 mm のポンチで打ち抜いたものを使用。)
セパレータ	SETELA F20BMU(φ17 mm のポンチで打ち抜いたものを使用。)
電解液	LiPF ₆ in Ethylene carbonate / Diethyl carbonate (1:1)

2-5-2 測定装置と測定条件

ハーフセルを作製した後、電解液を十分になじませるために 3 時間静置し、その後充放電装置 (東洋システム : TOSCAT-3000) を用いて電気化学特性評価を行った。また、Table.2-4 に充放電試験の測定条件を示す。

Table.2-4 充放電試験の条件

電圧範囲	20 mV ~ 3000 mV
電流密度	500 mA g ⁻¹
測定温度	室温

3.結果と考察

3-1. Si 添加 Ni 水酸化物の合成とキャラクターゼーション

3-1-1. $\text{Si}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2$ の合成

・Si 添加なしの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の合成

table.3-1 に共沈の際に用いた Ni 源の溶液量と、加えた水酸化ナトリウム量を示す。また、Fig.3-1 に合成した Si 添加なし Ni 水酸化物の X 線回折図形を示す。水酸化ナトリウム量は、Ni 源に対して体積比で過剰量(①)、等量(②)、少量(③)を加え合成を行った。Fig.3-1 から①～③と、水酸化ナトリウムの加えた量に関わらず、六方晶系の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 帰属可能な反射のみ観測された。20° 近くのピークの指数は 001、34° 付近が 100、38° 付近が 101、52° 付近が 102、59° 付近が 110、63° 付近が 110 である。a 軸に絡む 100 や 110 のピークがシャープで、他のピークはブロードであった。これより、構造中の層間に水が挿入されることで c 軸方向の原子配列の規則性に乱れが生じたと考えられる。また、体積比で等量加えた場合が最もピーク幅が広いものが観測され、Ni 源に対して水酸化ナトリウムを等量で共沈した際が、この中では結晶性の低い $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が合成された。本研究では、非晶質の特徴はリチウムイオン電池の負極材料として良い性能を示すことから、Si 添加 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ との比較には Fig.3-1 の②の試料を用いることにした。

今回、②に関して 33° 付近に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に帰属されないピークが観測された。しかし、帰属しうる既知の化合物を見いだせなかった。

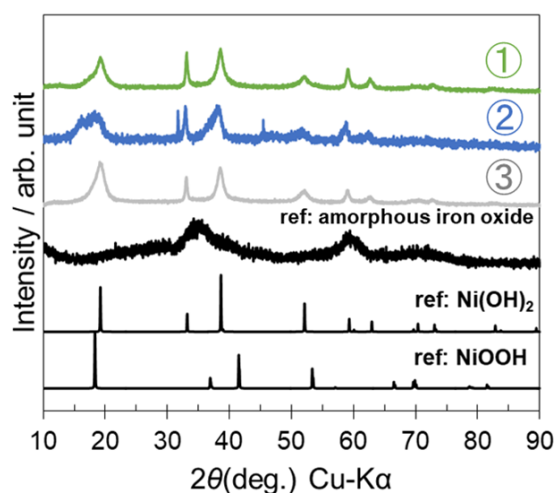


Fig.3-1 水酸化ナトリウム量を変えて合成した Si 添加なし Ni 水酸化物の XRD パターン

Table.3-1 Si 添加なし $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に用いる Ni 源水溶液量と水酸化ナトリウム量

	Ni源 量 (1M)	NaOH 量 (1M)
① Ni	50ml	NaOH 100ml
② Ni	50ml	NaOH 50ml
③ Ni	30ml	NaOH 20ml

・Si 添加 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の合成

Fig.3-2 に合成した Si_x/Ni 水酸化物の X 線回折図形を示す。また、Si を添加した合成物の組成分析を EDX により行った。水酸化ナトリウムの添加量、Ni 源の水溶液量も併せて Table.3-2 に結果を示す。今回 Si 添加量は、 $x=0.15$ の仕込み量とした。そして、Ni 源の水溶液と Si 源の水溶液の攪拌後に加える水酸化ナトリウム量を変化させていった。Ni 源に対して水酸化ナトリウムを過剰量加えた①と②、等量加えた③、等量より少し少ない量を加えた④は、Fig.3-2 より $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に帰属する幅の広いピークを観測した。しかし、水酸化ナトリウムを Ni 源に対して等量以下加えた⑤～⑧では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に帰属する 6 本のピークは見られず、非晶質の酸化鉄(2Fh)の時に観測された 34° と 62° 付近に 2 つのブロードなピークを観測し、非晶質である物質の合成が確認できた。また、Table.3-2 から、Ni 源に対し水酸化ナトリウムを等量加えた場合の③のみ、Si 仕込み量 15%とほぼ近い 14.8%の Si の含有量を確認した。水酸化ナトリウムを加える量が過剰量の際には、①9.4%、②12.6%と仕込み量 15%よりも少ない数値となった。これは、水酸化ナトリウム量が増えることで共沈溶液の pH が高くなりすぎて Si が溶けてしまい、Si の含有量が少ない結果になった。逆に、加えた水酸化ナトリウム量が等量以下、または加えない際には、④18.1%⑤19.7%⑥26.0%⑦31.4%⑧37.9%と、仕込み量よりも Si の含有量が多い結果となった。これらは、共沈溶液の pH が低く、アルカリ溶液中で沈殿が始まる Ni 源が全て沈殿しきらないことで、Si 含有量が多くなってしまったことが原因である。以上から、Ni 源に対して水酸化ナトリウム量が過剰量の際には、結晶性の低い $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の合成ができるが、Si 含有量は仕込み量より少ない数値となってしまう組成比は制御できなかった。また、水酸化ナトリウムが少量の時は、非晶質の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の合成ができたが、Si 含有量は仕込み量よりも多い値となり組成比は制御できなかった。水酸化ナトリウム等量の場合のみ Si の仕込み量と含有量が一致し組成比が制御できた。

今回もまた Fig.3-1 の②の X 線回折図と同様に Fig.3-2 の①と②に 33° 付近に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に帰属されないピークが観測された。しかし、これらは既知の化合物には帰属されなかった。

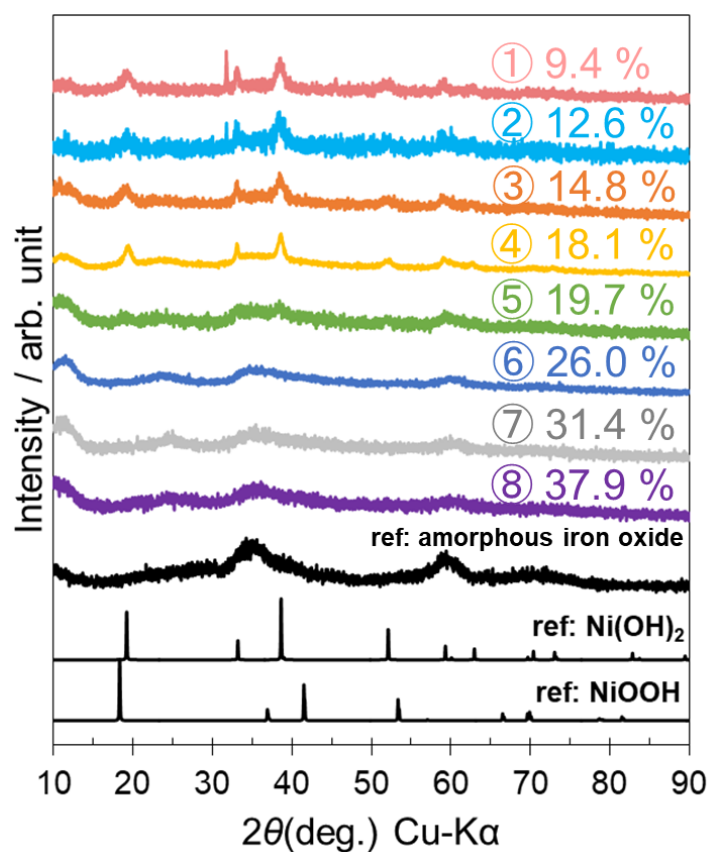


Fig.3-2 水酸化ナトリウム量を変えて合成した $\text{Si}_{0.15}/\text{Ni}$ 水酸化物の XRD パターン

Table 3-2 合成した Si_x/Ni 水酸化物の EDX 組成分析と用いた水酸化ナトリウム量

Ni源 量 (1M)		NaOH 量 (1M)	Ni Atom (%)	Si Atom (%)
⑧ Ni	50ml	NaOH 80ml	90.6	9.4
⑦ Ni	50ml	NaOH 60ml	87.4	12.6
⑥ Ni	50ml	NaOH 50ml	85.2	14.8
⑤ Ni	50ml	NaOH 40ml	81.9	18.1
④ Ni	100ml	NaOH 70ml	80.3	19.7
③ Ni	100ml	NaOH 40ml	74.0	26.0
② Ni	100ml	NaOH 20ml	68.6	31.4
① Ni	100ml	NaOH なし	62.1	37.9

本研究では、Fig.3-1 での②水酸化ナトリウム量を等量加えた場合の Si 添加なしの試料 (0%) を ①とし、Fig.3-2 から Si 添加試料の 9.4%(≒10%)を②、14.8%(≒15%)を③、19.7%(≒20%)を ④、31.4%(≒30%)を⑤とし、①～⑤の 5 つの試料を用いて、Si の含有量の違いによる電気化学 特性の影響を検討することにした。

Fig.3-3 に上記の①～⑤の合成物の SEM 画像を示す。①～⑤の試料の二次粒子サイズは約 10 μm であった。Si の含有量が増加しても粒子の大きさに顕著な変化は見られなかった。

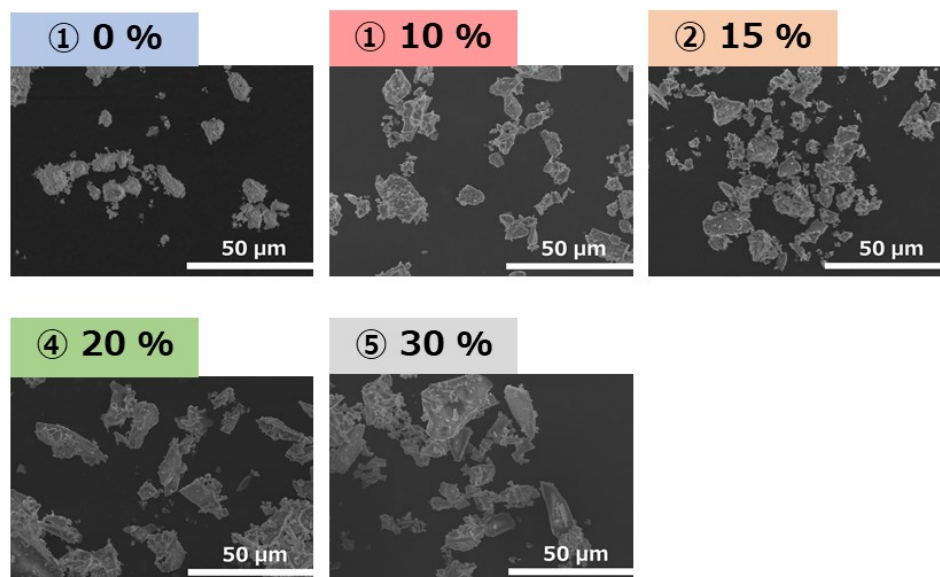


Fig.3-3 合成した①～⑤の Si_x/Ni 水酸化物の SEM 画像

Si_x/Ni 水酸化物の物性を評価するため、BET 法による比表面積測定と粒度分布測定を行った。Table 3-3 に比表面積測定結果、Fig.3-4 に粒度分布測定結果を示す。Table.3-3 より、Si 含有量が最も多い⑤30%の時に比表面積は 5 つの中で最も大きな値となったが、Si の含有量にかかわらず規則性がみられなかった。しかし、値は大きく一次粒子のサイズは小さいことが示唆される。粒度分布測定では、Si 添加試料はいずれの試料も 60 μm 前後の粒子が最も多いことがわかる。SEM よりも粒子サイズが大きい結果であるが、超音波による分散がしっかりできていなかった可能性もある。また、SEM 画像も併せて合成後アルミナ乳鉢で粉碎して粉末にしている為 Si 添加量によって粒子径に大きな差は見られないことが考えられる。

Table.3-3 合成した Si_x/Ni 水酸化物の比表面積測定

①	38.4635	④	19.1054
②	93.7708	⑤	158.2311
③	56.6897		

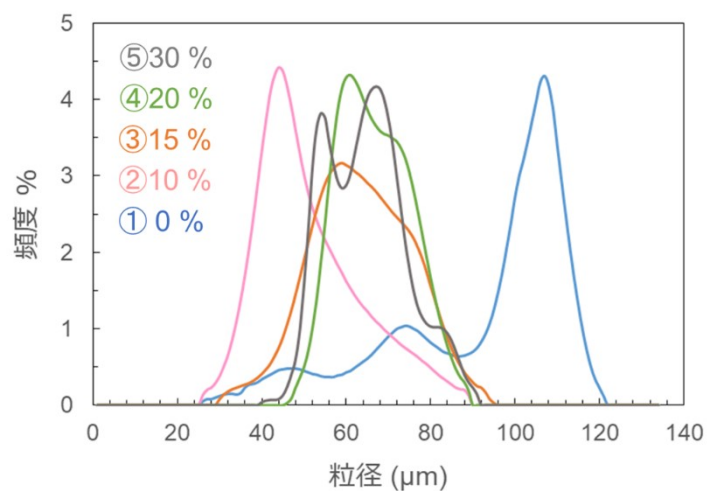


Fig.3-4 Si_x/Ni 水酸化物の粒度分布曲線

Si_x/Ni 水酸化物で Si の結合を確認するため FT-IR 測定を行った。結果を Fig.3-5 に示す。Si を添加した試料全て 1000 cm^{-1} 付近にピークを観測した。Si を構造内に含む非晶質な酸化鉄の FT-IR 測定から 1000 cm^{-1} 付近のピークは Si-O-Fe の結合に由来することが確認されている²⁰⁾。これより、今回合成した Si 添加試料②～⑤すべてに Si-O-Ni の結合を確認した。つまり、Si は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と分離することなくきちんと構造内で結合されていることを示唆した。また 1000 cm^{-1} のピークは Si の含有量が増えると大きくなる結果となった。また、 1620 cm^{-1} 付近に O-H 変角、 3400 cm^{-1} 付近に O-H 伸縮が確認できた。この O-H に由来するピークは Si 含有量が増えるにつれ大きくなった。

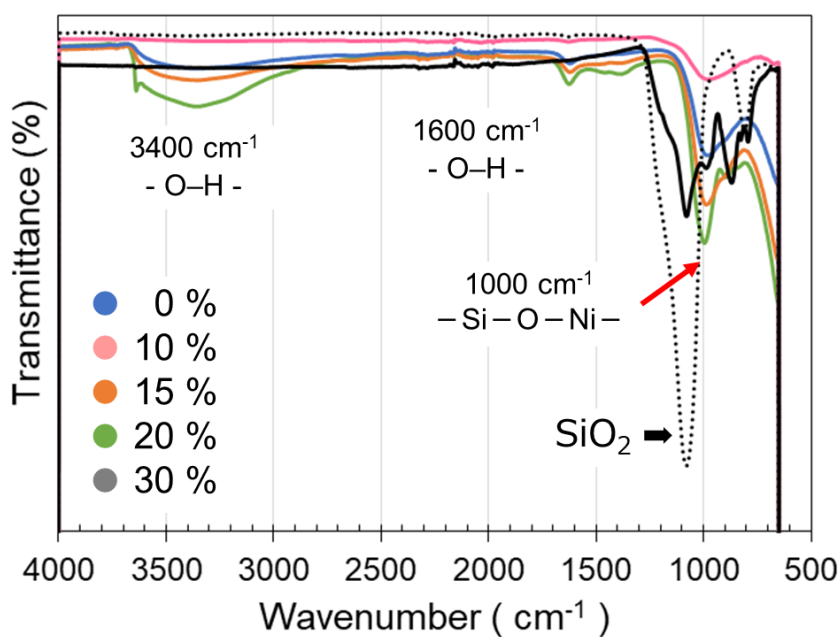


Fig.3-5 Si_x/Ni 水酸化物の FT-IR スペクトル

3-1-2. Si 添加 Ni 水酸化物の電気化学特性の評価

本項では、合成した Si 添加 Ni 水酸化物 ($\text{Si}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2$: $x = 0 \sim 0.30$) で電極を作製し電気化学特性の評価を行った。電圧範囲は 20 mV - 3000 mV で設定し、電流密度は 500 mA g^{-1} で測定した。 Si_x/Ni 水酸化物の充放電曲線を Fig.3-6 に示す。 $x = 0$ や Si を添加した試料において初回放電過程で $1000 \sim 1500 \text{ mAh g}^{-1}$ 前後の高容量を示した。それぞれ初回容量は Si 添加なしの試料で初回容量 1512 mAh g^{-1} 、Si 添加 10% で 1193 mAh g^{-1} 、15% で 1395 mAh g^{-1} 、20% で 1414 mAh g^{-1} 、30% で 1690 mAh g^{-1} であった。初回クーロン効率は Si の添加量が少ないもののほど高い値を示した。また全試料、2 サイクル目以降のクーロン効率は安定しており、 Li^+ を可逆的に脱挿入することができた。Table.3-4 より 5 サイクル目と 10 サイクル目に着目すると $x = 0.20$ の時に容量維持率が最も高い値を示した。また、Fig.3-7 にサイクル特性の結果を示す。これらの結果より、Si を添加することでサイクル特性が大幅に向上することが示唆される。これは、 Si_x/Ni 水酸化物の構造内に存在する強固な Si-O 共有結合により構造が安定化されたことで、良好なサイクル特性が得られたと考えられる。Si 添加量が 20% の時に最もサイクル特性に対して良い効果が現れ、10% ~ 20% 程度の範囲で効果が現れることが明らかになった。通常、Si の添加量が増加すると単位重量あたりの Ni 量が少なくなるため容量が減少すると考えられるが、初回容量を見るとそのようなっていない。原因は、電極作製時に均一にスラリーを塗布できない等の問題が考えられる。

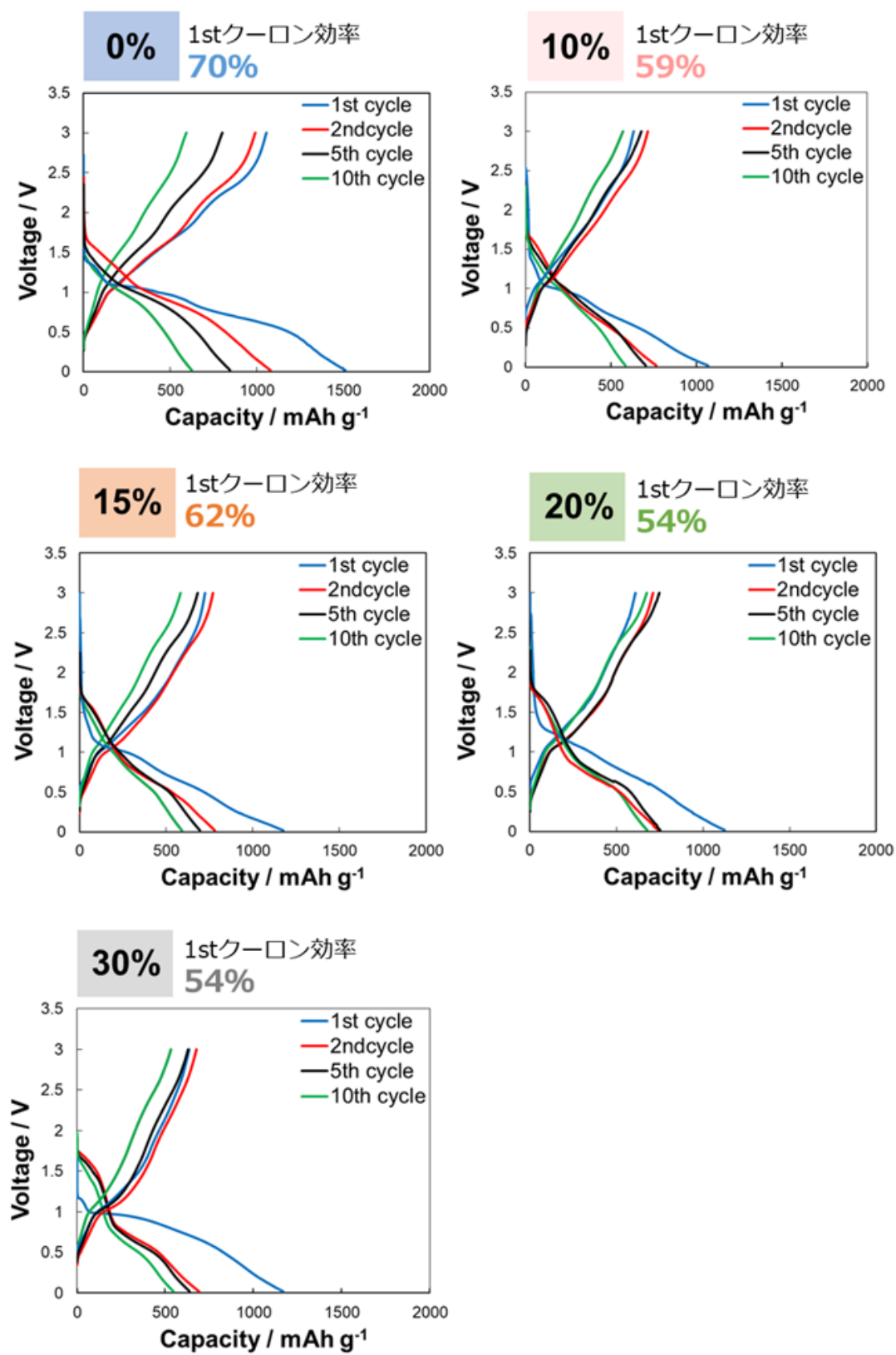


Fig.3-6 Si_x/Ni 水酸化物の充放電曲線

Table.3-4 Si_x/Ni 水酸化物 ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) の 5 サイクル目と 10 サイクル目

X:	0	0.10	0.15	0.20	0.30
5サイクル目(mAh/g) :	846	786	823	945	923
10サイクル目(mAh/g) :	625	653	700	851	791
容量維持率(%) :	73.9	83.1	85.1	90.1	85.7

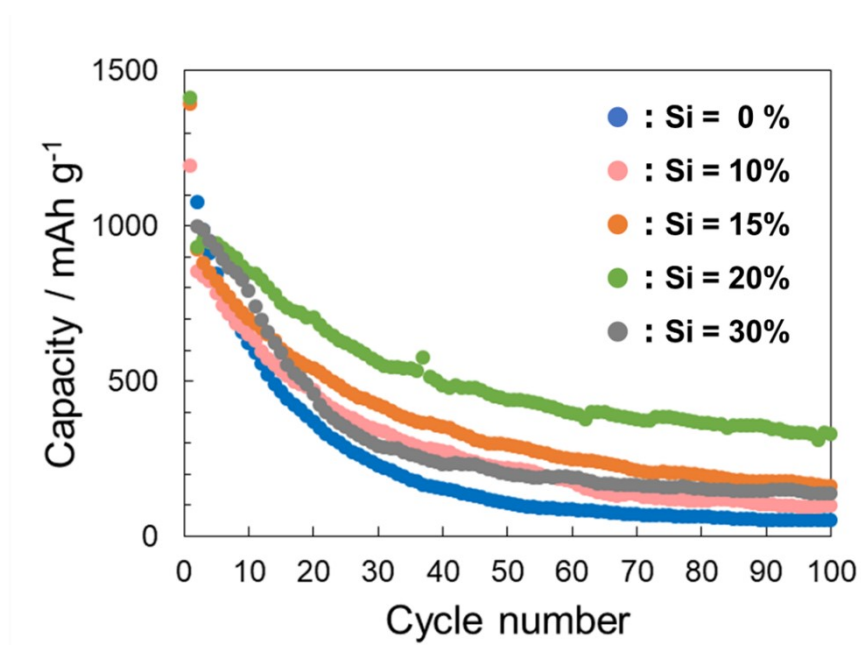


Fig.3-7 Si_x/Ni 水酸化物のサイクル特性

3-2. Si 添加 Ni 水酸化物の水分量含有量

Fig.3-8 に 5 つの試料、Si 添加なし、Si 添加あり (10%、15%、20%、30%)の試料の TG-DTA 測定の結果を示す。

全試料 200 °C 付近での急激な重量減少が観測された。この重量減少は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の構造中の脱水により NiO への変化が示唆された。また、Si の含有量が多くなるほど重量減少の曲線がなだらかとなった。これは、Si が構造内で結合し存在していることで Ni の原子の再配列を阻害したのではないかと考えられる。Si の添加がない試料と Si が 10%添加された試料で見られた 600 °C～700 °C の重量変化は高温時における格子内に存在する過剰分の酸素の脱離反応が起こった。Si 含有量 15%以上の試料ではこの重量減少は見られなかった。これは、Si-O 結合により酸素が脱離しにくくなっているためと考えられる。電極作製後の従来の減圧乾燥の温度 120 °C では、Si 添加なしの試料、添加ありの全試料 5 つとも水分がほとんど除去できていないことが確認された。そこで、Fig.2-1 のフローチャートの最後の熱処理温度の検討を行った。本研究では、200 °C、250 °C、500 °C、1000 °C で熱処理を行い電気化学特性に与える影響を調べた。熱処理に関して、200 °C、250 °C では電極作製後に真空中で 3 時間加熱処理を行った。500 °C と 1000 °C は試料が粉末の状態であるつばにいれ処理を行った。1000 °C の場合はつばに金シートを弾いて使用した。真空中で 3 時間加熱後、バインダーに SBR/CMC を用いた電極を作製し、作製後に 120 °C、3 時間減圧乾燥を行った。

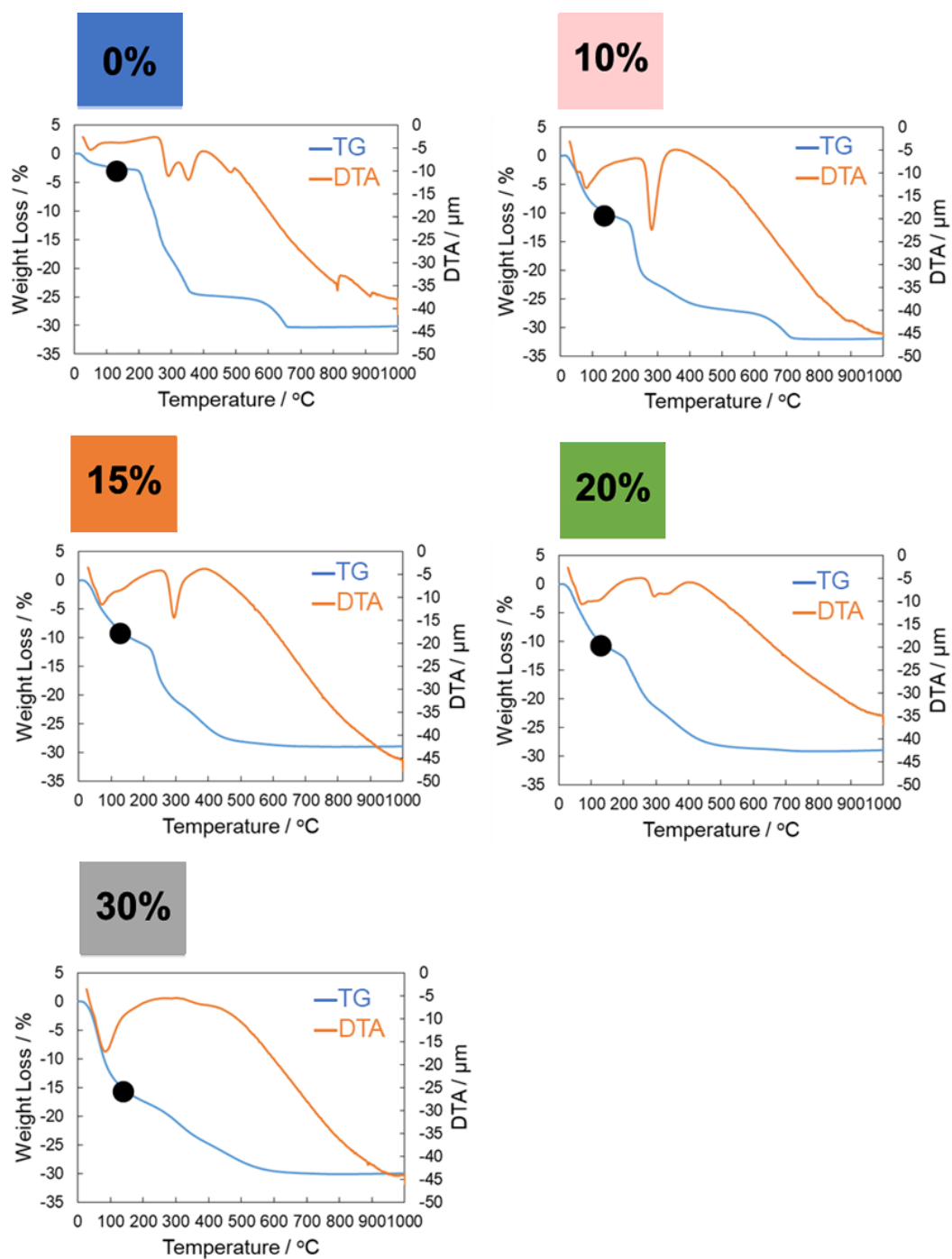


Fig.3-8 Si_x/Ni 水酸化物の TG-DTA 曲線

3-2-1. 200 °C 熱処理による結晶性と電気化学特性評価

Fig.3-9 に 200 °C 熱処理を行った Si 添加なしの①、Si 添加あり (②10%、③15%、④20%、⑤30%)の試料の XRD の結果を示す。120 °C の熱処理の場合と X 線回折のピーク位置やピーク幅に特に違いは見られなかった。これより、200 °C での熱処理による各試料の結晶性の変化はなかった。

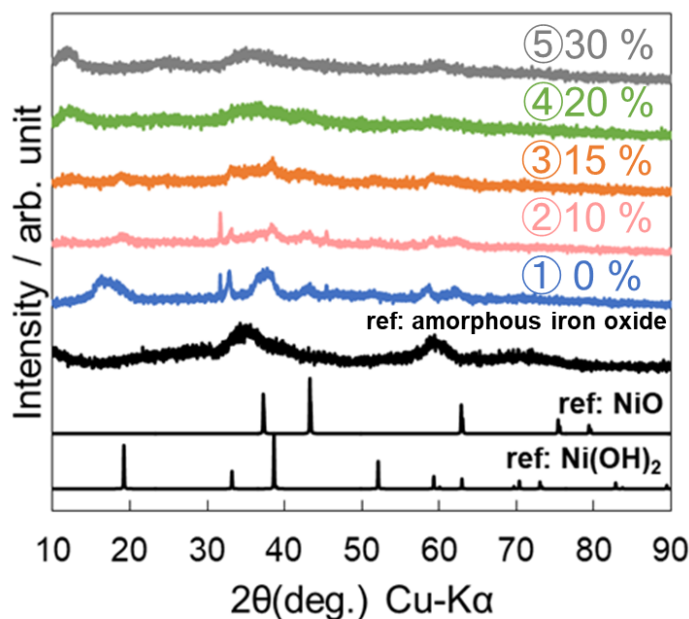


Fig.3-9 200 °C 処理後の Si_x/Ni 水酸化物の XRD パターン

合成した Si 添加 Ni 水酸化物 ($\text{Si}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2$: $x = 0 \sim 0.30$) で電極を作製し 200 °C で 3 時間減圧乾燥を行った後、電気化学特性の評価を行った。電圧範囲は 20 mV - 3000 mV で設定し、電流密度は 500 mA g^{-1} で測定した。 Si_x/Ni 水酸化物の充放電曲線を Fig.3-10 に示す。 $x = 0$ や Si を添加した試料において初回放電過程で $1000 \sim 1500 \text{ mAh g}^{-1}$ 前後の高容量を示した。それぞれ初回容量は Si 添加なしの試料で初回容量 1209 mAh g^{-1} 、Si 添加 10% で 1028 mAh g^{-1} 、15% で 898 mAh g^{-1} 、20% で 1520 mAh g^{-1} 、30% で 1397 mAh g^{-1} であった。初回クーロン効率は Si の添加量が少ないものほど高い値を示した。また全試料、2 サイクル目以降のクーロン効率は安定しており、 Li^+ を可逆的に脱挿入することを示している。Table.3-5 より 5 サイクル目と 10 サイクル目に着目すると $x = 0.20$ の時に容量維持率が最も高い値を示した。また、Fig.3-11 にサイクル特性の結果を示す。これらの結果より、Si を添加することでサイクル特性が大幅に向上することが示唆される。これは、 Si_x/Ni 水酸化物の構造内に存在する強固な Si-O 共有結合により構造が安定化されたことで、良好なサイクル特性が得られたと考えられる。120 °C 熱処理と同様に、Si 添加量が 20% の時に最もサイクル特性に対して良い効果が現れ、15% ~ 20% 程度の範囲で効果が現れる

ことが明らかになった。また、今回の熱処理による脱水によりサイクル特性の挙動は 120 °C の時よりも安定した。

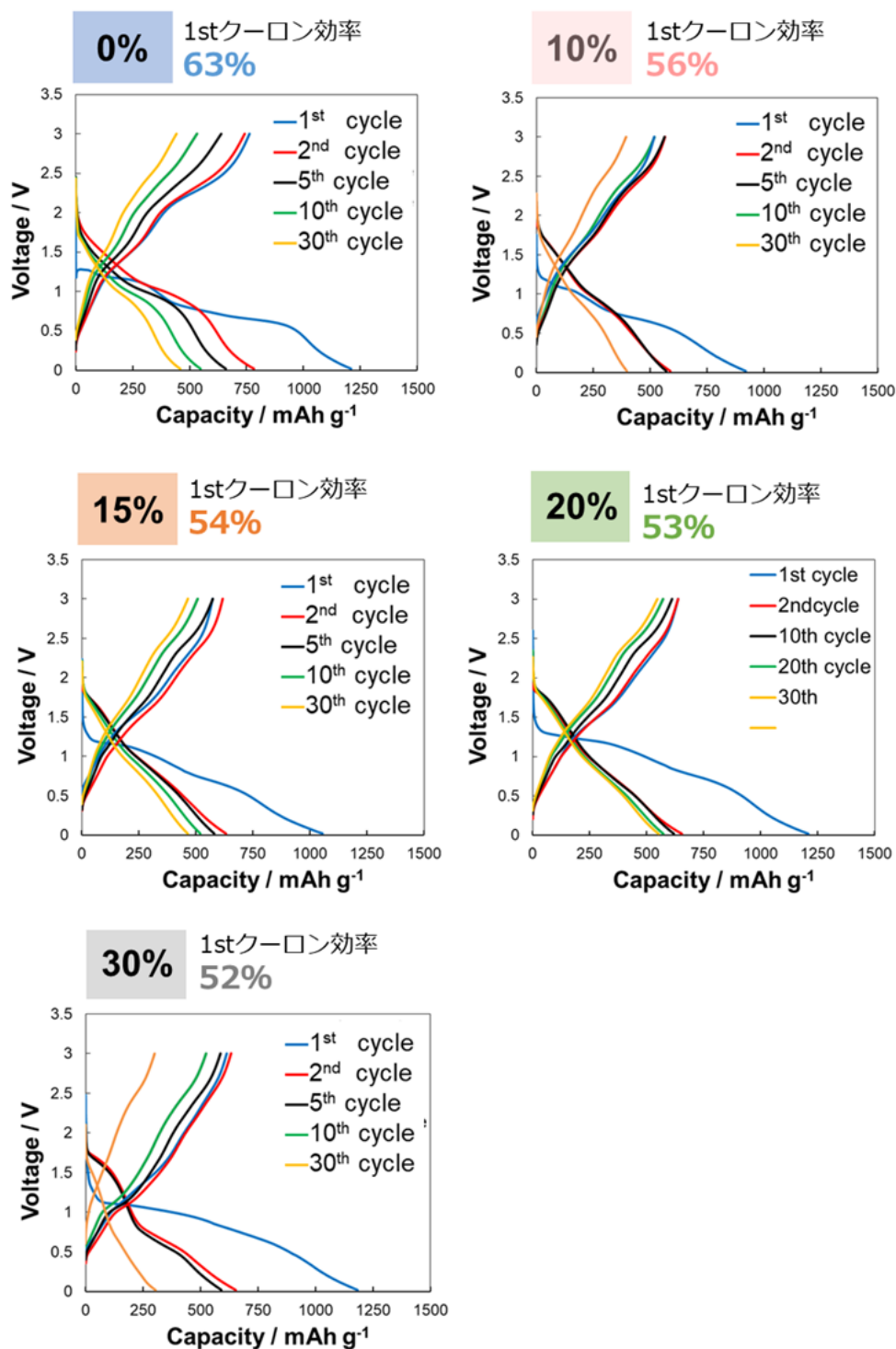


Fig.3-10 200 °C 処理した Si_x/Ni 水酸化物の充放電曲線

Table.3-5 $\text{Si}_x/\text{水酸化物}$ ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$) の 5 サイクル目と 10 サイクル目

X:	0	0.10	0.15	0.20	0.30
5サイクル目(mAh/g) :	713	638	511	788	697
10サイクル目(mAh/g) :	659	588	494	779	624
容量維持率(%) :	92.4	92.2	96.7	98.9	89.5

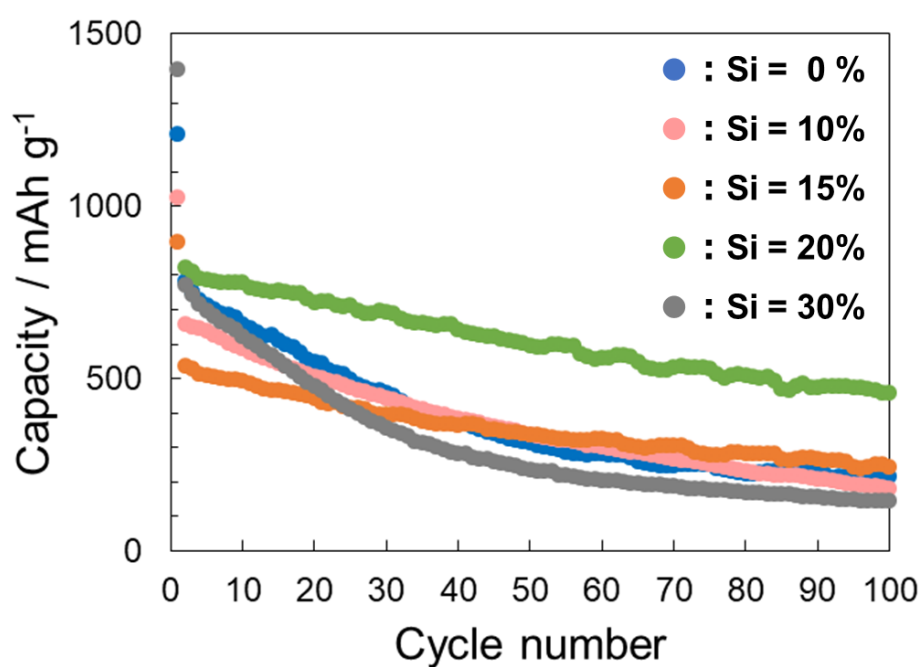


Fig.3-11 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 処理した Si_x/Ni 水酸化物のサイクル特性

3-2-2. 250 °C 熱処理による結晶性と電気化学特性評価

Fig.3-12 に 250 °C で熱処理を行った Si 添加なしの①、Si 添加あり (②10%、③15%、④20%、⑤30%)の試料の XRD の結果を示す。250 °C では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ から NiO に変化したことを確認した。また Si 含有量が増えるにつれて、X 線回折のピーク幅がひろくなっていることから結晶性の低い酸化ニッケルが熱処理により生成されたことを確認した。Si 添加量が 30%に関しては、ブロードな 2 本のピークを確認し、250 °C で熱処理しても、まだ非晶質を保った状態であった。

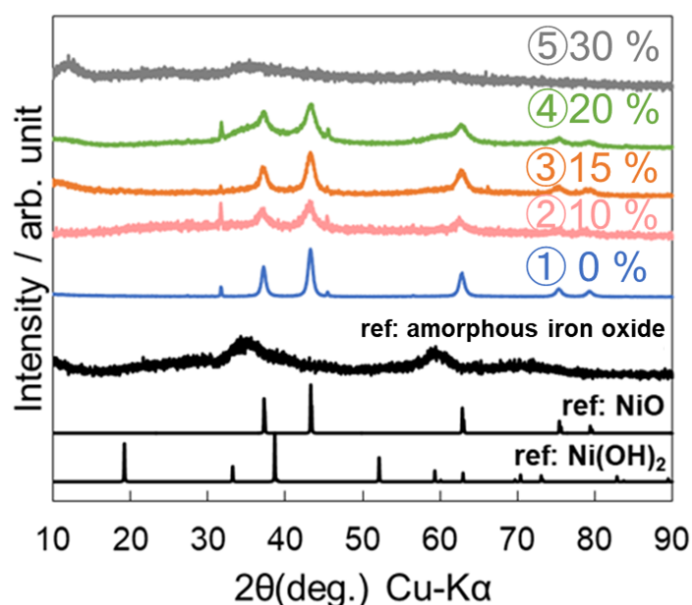


Fig.3-12 250 °C 処理後の Si_x/Ni 水酸化物の XRD パターン

合成した Si 添加 Ni 水酸化物 ($\text{Si}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2$: $x = 0 \sim 0.30$) で電極を作製し 250 °C で 3 時間減圧乾燥を行った後、電気化学特性の評価を行った。電圧範囲は 20 mV - 3000 mV で設定し、電流密度は 500 mA g^{-1} で測定した。 Si_x/Ni 水酸化物の充放電曲線を Fig.3-13 に示す。 $x = 0$ や Si を添加した試料において初回放電過程で $600 \sim 1500 \text{ mAh g}^{-1}$ 前後の高容量を示した。それぞれ初回容量は Si 添加なしの試料で初回容量 896 mAh g^{-1} 、Si 添加 10%で 1166 mAh g^{-1} 、15%で 630 mAh g^{-1} 、20%で 1079 mAh g^{-1} 、30%で 1524 mAh g^{-1} であった。初回クーロン効率は Si の添加量が少ないものほど高い値を示した。また全試料、2 サイクル目以降のクーロン効率は安定しており、 Li^+ を可逆的に脱挿入することを示している。Table.3-6 より 5 サイクル目と 10 サイクル目に着目すると、Si 添加なしと添加ありで今回は容量維持率の値に変化はなかった。しかし、Fig3-14 より Si 添加なしの試料は 20 サイクル以降の大きな劣化が見られたが、Si 添加ありの試料には大きな劣化は見られなかった。Si 添加なしの試料は Si 添加 30%の時は、120 °C、200 °C 同様に他の値より低い値を示した。Si の含有量が多すぎてしまうとサイクル特性への改善が現れず Si の効果がないことが分かった。また、Fig.3-11 にサイクル特性の結果を示す。Si を添加すること

でサイクル特性が大幅に向上することが示唆される。これは、 Si_x/Ni 水酸化物の構造内に存在する強固な Si-O 共有結合により構造が安定化されたことで、良好なサイクル特性が得られたと考えられる。120 °C、200 °C の熱処理と同様、Si 添加量が 20%の時に最もサイクル特性に対して良い効果が現れ、10%~20%程度の範囲で効果が現れることが明らかになった。また、今回の熱処理により 120 °C や 200 °C の場合より、さらに安定な挙動を示した。

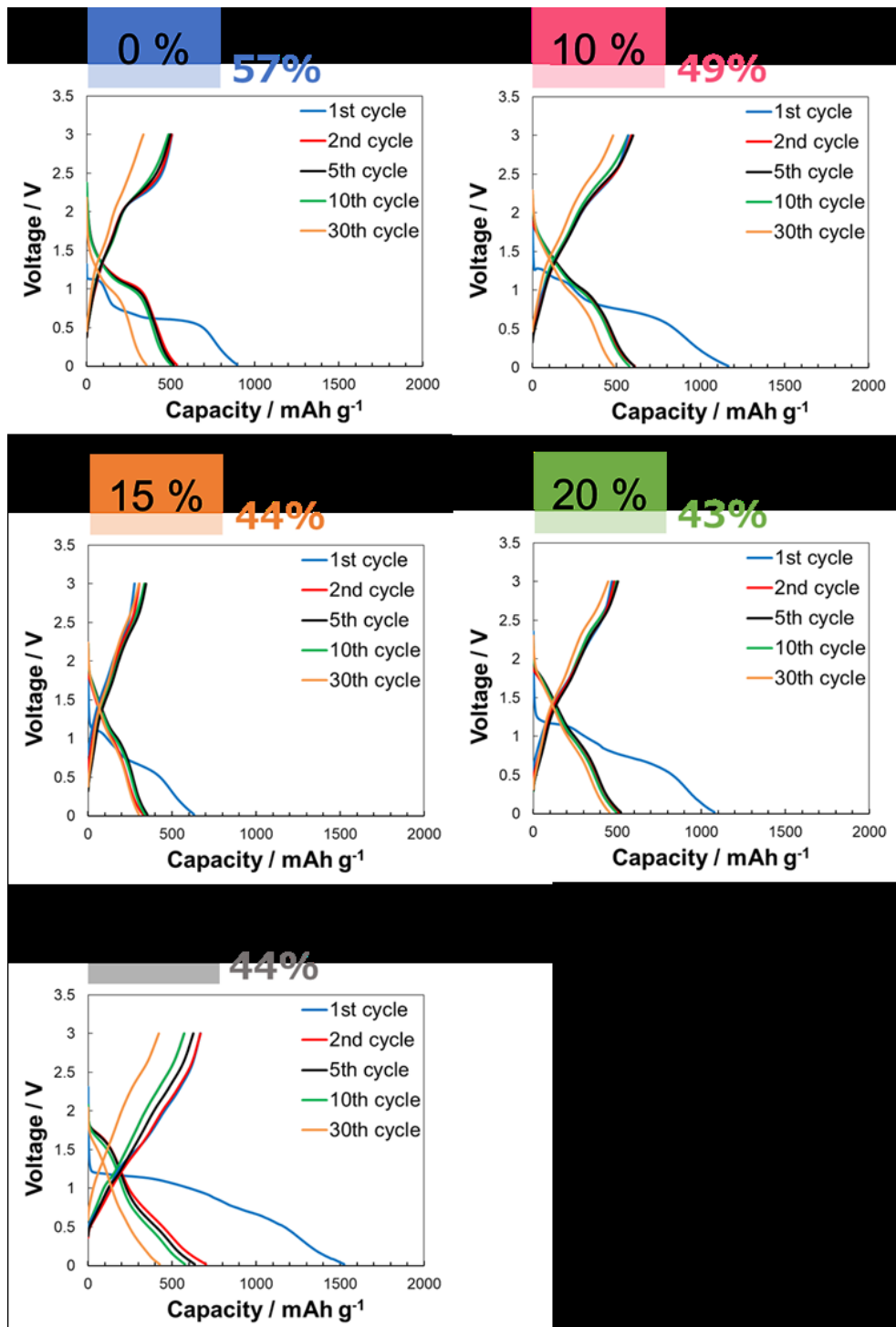


Fig.3-13 250 °C 処理した Si_x/Ni 水酸化物の充放電曲線

Table.3-6 $\text{Si}_x/\text{水酸化物}$ ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$) の 5 サイクル目と 10 サイクル目

X:	0	0.10	0.15	0.20	0.30
5サイクル目(mAh/g) :	518	606	353	522	635
10サイクル目(mAh/g) :	502	576	337	494	576
容量維持率(%) :	96.9	95.0	95.5	94.6	90.7

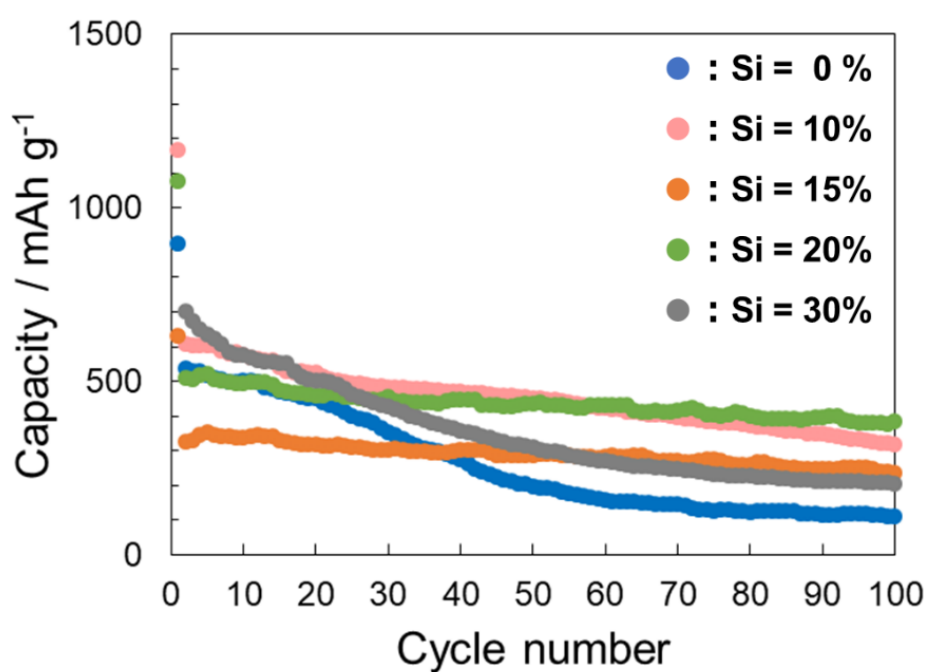


Fig.3-14 250 °C 処理した Si_x/Ni 水酸化物のサイクル特性

3-2-3. 500℃ 熱処理による結晶性と電気化学特性評価

Fig.3-15 に 500 °C 熱処理を行った試料の XRD の結果を示す。500 °C では Si 添加なし① 0%と、Si 添加④20%、⑤30%の 3 つを用いて比較評価を行った。500 °C では、250 °C 同様に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ から NiO に変化したことを確認した。また、250 °C の熱処理の際、2 本のゆるやかなピークを観測した Si の含有量 30%の試料は、500 °C では酸化ニッケルのピークを確認できた。Si 含有量が増えるにつれて、X 線回折のピークはブロードになっており結晶性の低い酸化ニッケルを確認した。

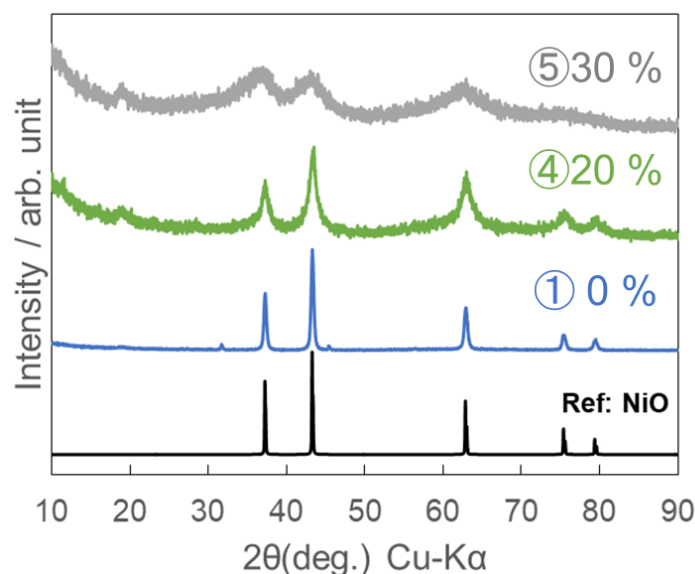


Fig.3-15 500 °C 処理後の Si_x/Ni 水酸化物の XRD パターン

合成した Si 添加 Ni 水酸化物 ($\text{Si}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2$: $x = 0, 0.20, 0.30$) を真空中で 500 °C、3 時間熱処理を行った。今回、電極作製工程で用いるバインダーのポリマーが高温では耐えることができないので、500 °C 以降の熱処理の際には、電極作製前に熱処理を行った。次に、電極を作製し 120 °C で 3 時間減圧乾燥を行った後、電気化学特性の評価を行った。電圧範囲は 20 mV - 3000 mV で設定し、電流密度は 500 mA g^{-1} で測定した。 Si_x/Ni 水酸化物の充放電曲線を Fig.3-16 に示す。 $x = 0$ や Si を添加した試料において初回放電過程で 800~900 mAh g^{-1} 前後の高容量を示した。それぞれ初回容量は Si 添加なしの試料で初回容量 903 mAh g^{-1} 、20%で 826 mAh g^{-1} 、30%で 868 mAh g^{-1} であった。初回クーロン効率は Si の添加量が少ないものほど高い値を示した。また全試料、2 サイクル目以降のクーロン効率は安定しており、 Li^+ を可逆的に脱挿入することができた。Table.3-7 より 5 サイクル目と 10 サイクル目に着目すると、Si 添加 20%の時、容量維持率は高い値を示した。しかし、Si 添加 30%の時は、他の熱処理の場合と同様に他の値より低い値を示した。Si の含有量が多すぎてしまうとサイクル特性への改善が現れず Si の効果がないことが

分かった。また、Fig.3-17 にサイクル特性の結果を示す。Si を添加することでサイクル特性が大幅に向上することが示唆される。これは、 Si_x/Ni 水酸化物の構造内に存在する強固な Si-O 共有結合により構造が安定化されたことで、良好なサイクル特性が得られたと考えられる。120 °C、200 °C の熱処理と同様、Si 添加量が 20%の時に最もサイクル特性に対して良い効果が現れた。また、今回の熱処理によるサイクル特性は 200 °C の場合の挙動と似た結果であり、120 °C の熱処理より安定な挙動を示した。

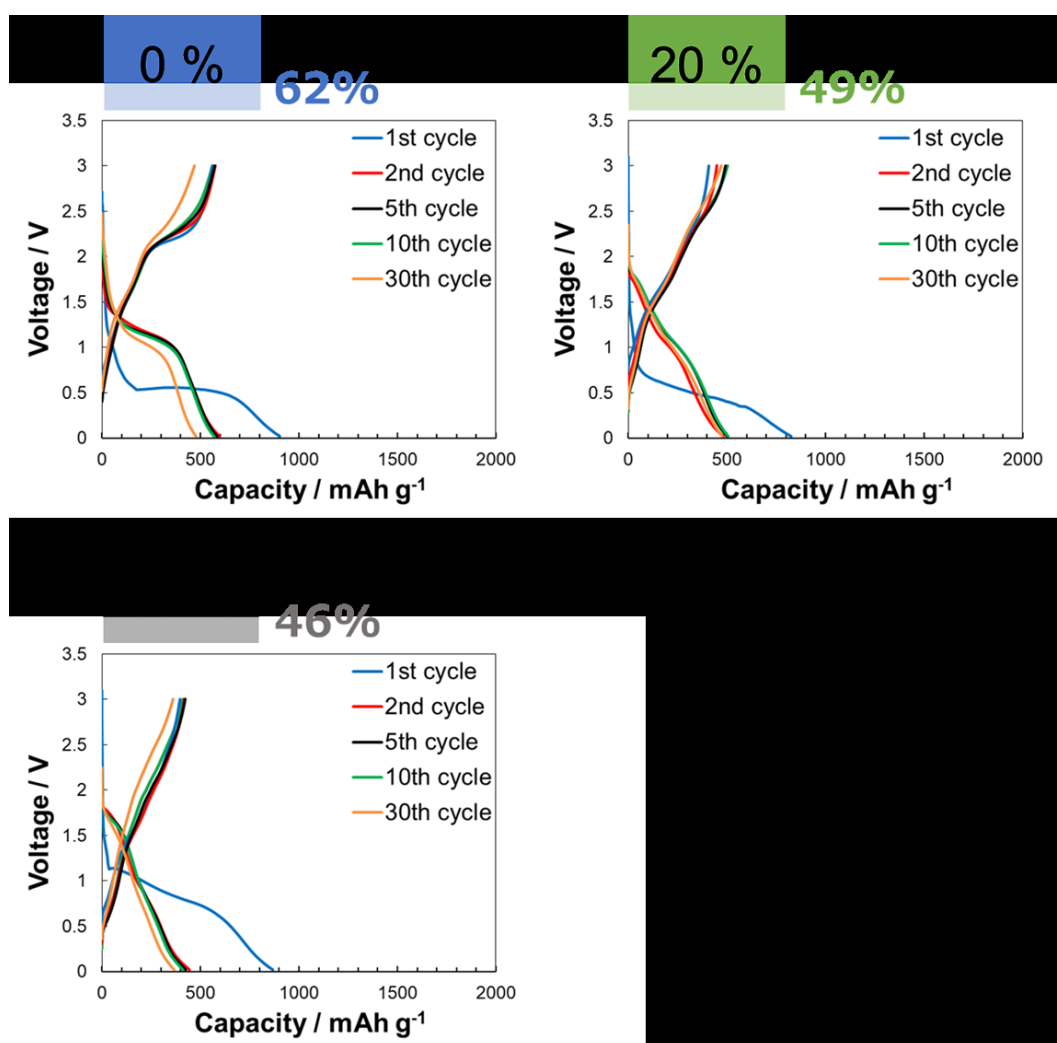


Fig.3-16 500 °C 処理した Si_x/Ni 水酸化物の充放電曲線

Table.3-7 $\text{Si}_x/\text{水酸化物}$ ($x=0, 0.20, 0.30$) の 5 サイクル目と 10 サイクル目

X:	0	0.20	0.30
5サイクル目(mAh/g) :	584	501	425
10サイクル目(mAh/g) :	569	507	411
容量維持率(%) :	97.4	101.2	96.7

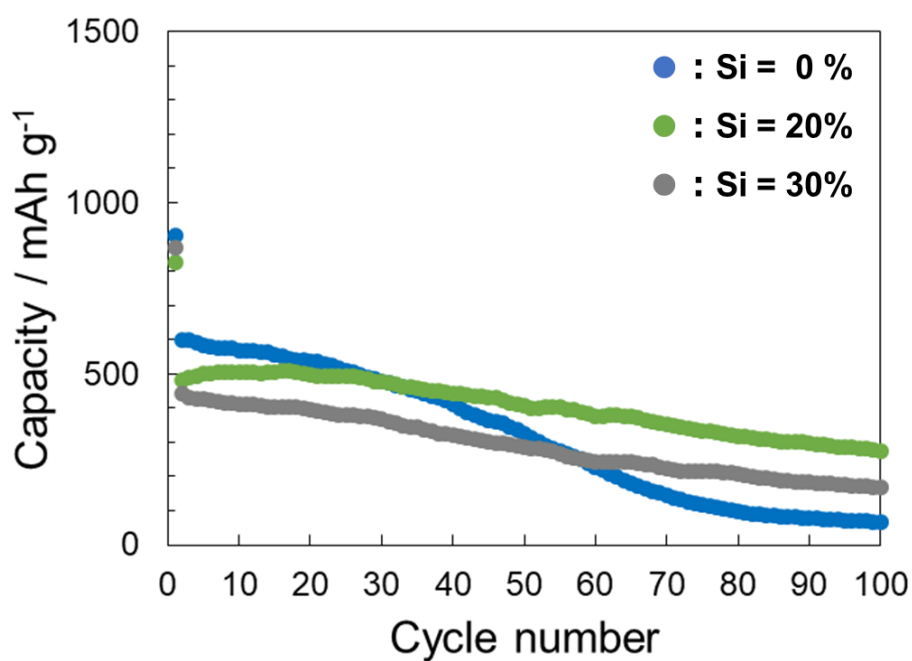


Fig.3-17 500 °C 処理した Si_x/Ni 水酸化物のサイクル特性

3-2-4. 1000℃ 熱処理による結晶性と電気化学特性評価

Fig.3-18 に 1000 °C 熱処理を行った試料の XRD の結果を示す。1000 °C では Si 添加なし①0%と、最もサイクル特性が改善された Si 添加②20%の 2 つを用いて比較評価を行った。1000 °C では、250 °C、500 °C 同様に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ から NiO に変化したことを確認したが、250 °C や 500 °C の時の X 線回折と違いシャープなピークを確認し、結晶性の良い酸化ニッケルへの変化が示唆された。また Si が 20%添加された試料では、酸化ニッケル以外のピークも観測され、Si が完全に構造内からでてきて $\text{Ni}_2(\text{SiO}_4)$ の合成が確認された。

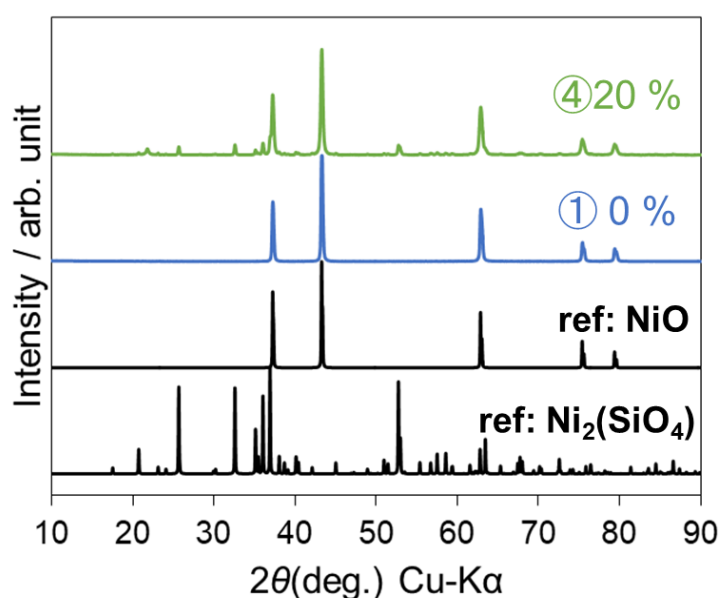


Fig.3-18 250 °C 処理後の Si_x/Ni 水酸化物の XRD パターン

合成した Si 添加 Ni 水酸化物 ($\text{Si}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2$: $x = 0, 0.20$) を真空中で 1000 °C、3 時間熱処理を行った。次に、電極を作製し 120 °C で 3 時間減圧乾燥を行った後、電気化学特性の評価を行った。電圧範囲は 20 mV - 3000 mV で設定し、電流密度は 500 mA g^{-1} で測定した。 Si_x/Ni 水酸化物の充放電曲線を Fig.3-19 に示す。 $x = 0$ や Si を添加した試料 $x = 20$ において初回放電過程で $700 \sim 1000 \text{ mAh g}^{-1}$ 前後の高容量を示した。それぞれ初回容量は Si 添加なしの試料で初回容量 1029 mAh g^{-1} 、20%で 730 mAh g^{-1} であった。初回クーロン効率の値に違いは見られなかった。また 2 つの試料どちらも、2 サイクル目以降のクーロン効率は安定しており、 Li^+ を可逆的に脱挿入することができた。Table.3-8 より 5 サイクル目と 10 サイクル目に着目すると、これまでの熱処理後の結果とは違い Si 添加 20%の時の容量維持率は Si 添加なしよりも低い値を示した。また、Fig.3-20 にサイクル特性の結果を示す。Si 添加なしの試料の方が、Si 添加 20%の試料よりも容量

維持率が良い結果となった。以上より、1000 °C 熱処理した場合には、Si を添加することによるサイクル特性に対する効果が見られないことが明らかとなった。

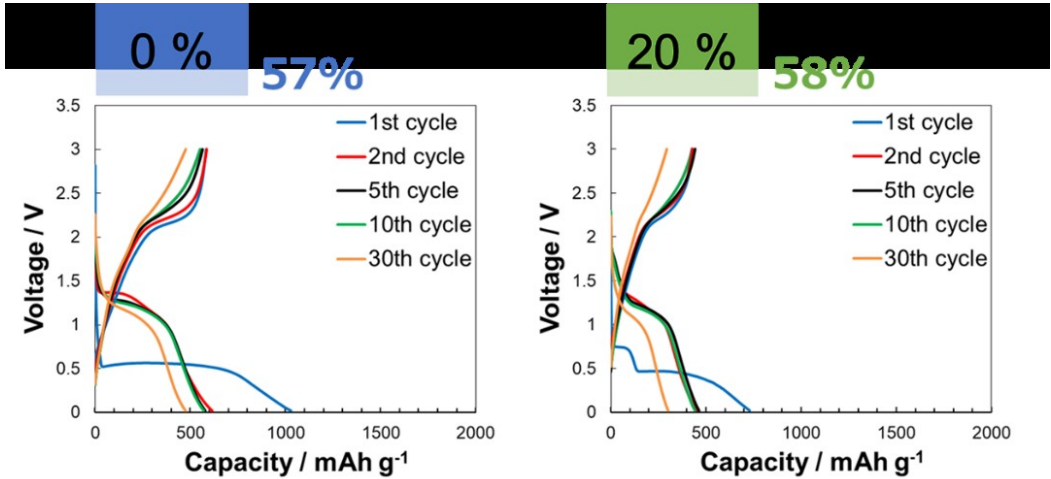


Fig.3-19 1000 °C 処理した Si_x/Ni 水酸化物の充放電曲線

Table.3-8 Si_x/水酸化物 (x=0, 0.20) の 5 サイクル目と 10 サイクル目

X:	0	0.20
5サイクル目(mAh/g) :	579	463
10サイクル目(mAh/g) :	572	442
容量維持率(%) :	101.2	95.5

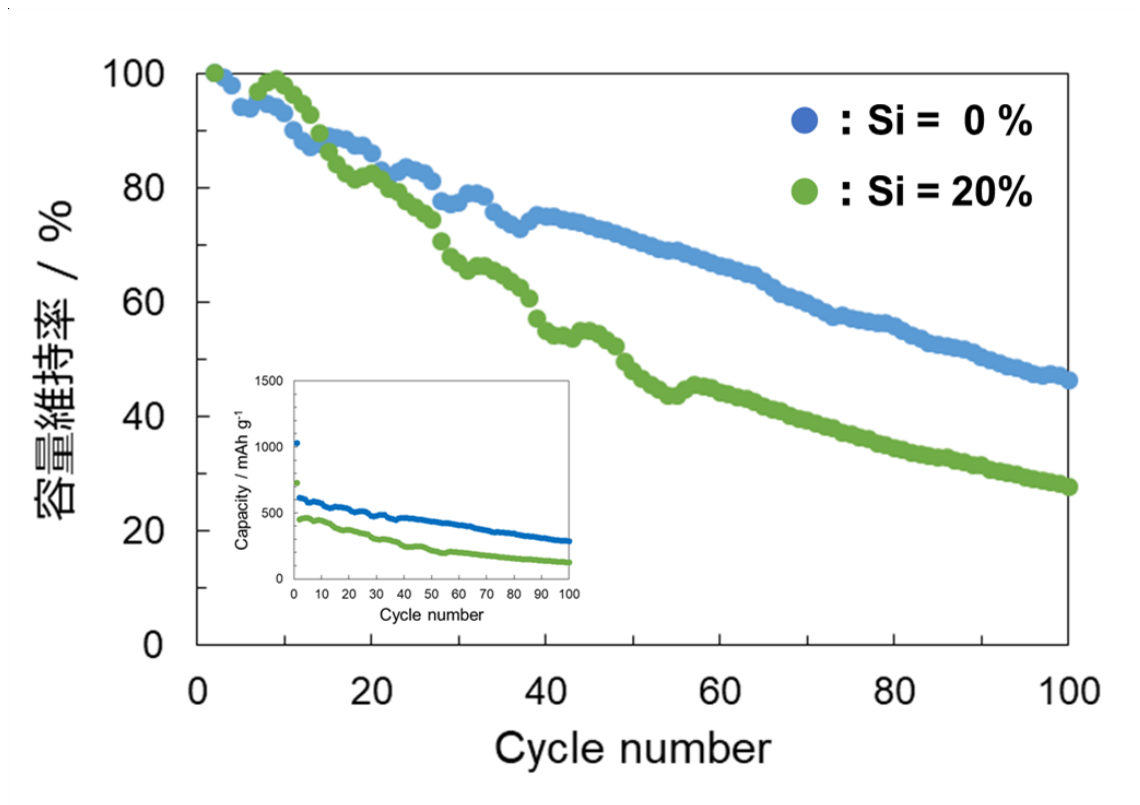


Fig.3-20 1000 °C 処理した Si_x/Ni 水酸化物のサイクル特性

3-2-5. Si₂₀/Ni 水酸化物の熱処理後の FT-IR 測定

Fig.3-21 に Si 添加 20% の Ni 水酸化物を 200 °C、250 °C、500 °C、1000 °C で熱処理を行った試料の FT-IR 測定の結果を示す。熱処理温度が高くなるにつれて 1000 cm⁻¹ 付近の -Si-O-Ni- に由来するピークは徐々に小さくなっていた。また、1000 °C で熱処理をした場合には、1000 cm⁻¹ 付近のピークは消失し、1100 cm⁻¹ 付近に -Si-O-Si- に揺らするピークを確認した。このことから、1000 °C で熱処理した電極のサイクル特性に改善が見られなかったのは、Ni 水酸化物の構造内にある -Si-O-Ni- の結合が消失したためである。そのため、Si の添加効果が見られなかった。

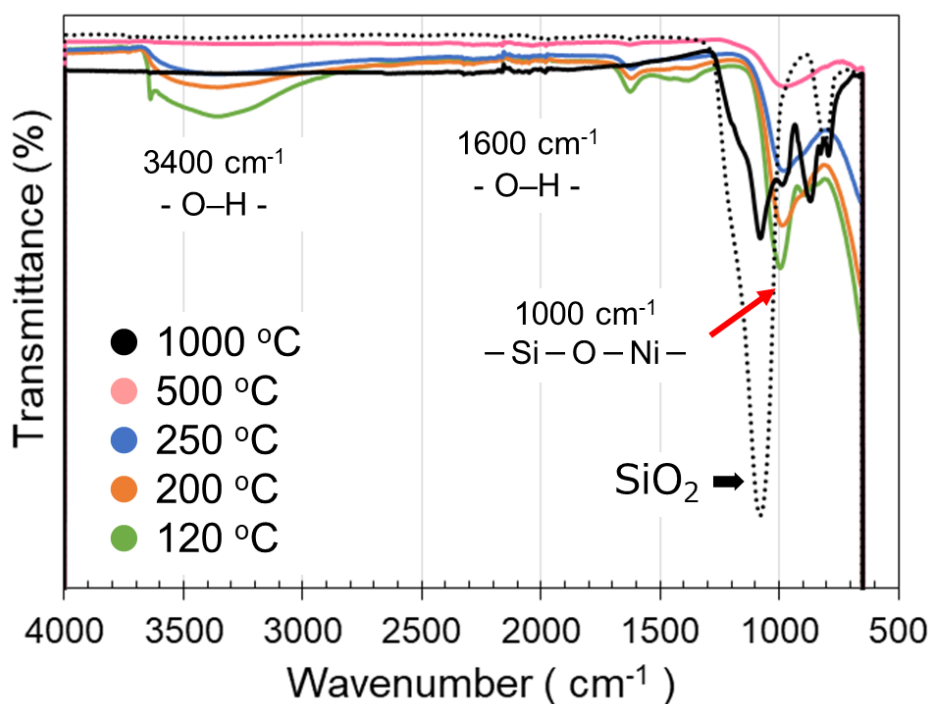


Fig.3-21 熱処理した Si₂₀/Ni 水酸化物の FT-IR スペクトル

3-3. 100th cycle 後の Si 添加 Ni 水酸化物電極の観察

合成した Si 添加 Ni 水酸化物 ($\text{Si}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2$: $x = 0, 0.20$) の 2 つの電極を使用しセル作製後、充放電試験を行った。電圧範囲は 20 mV - 3000 mV で設定し、電流密度は 500 mA g^{-1} で測定した。100 サイクル充放電試験を行った。 Si_x/Ni 水酸化物の充放電曲線を Fig.3-22 に示す。初回容量はどちらも約 1000 mAh g^{-1} の高容量を示した。初回クーロン効率は Si 添加なしの試料の方が高い値を示したが、2 つの試料どちらも 2 サイクル目以降、 Li^+ を可逆的に脱挿入することができた。また、Fig.3-23 に 100 サイクル目までの容量維持率を示す。今までと同様 Si を 20% 添加することでサイクル特性の向上が見られた。

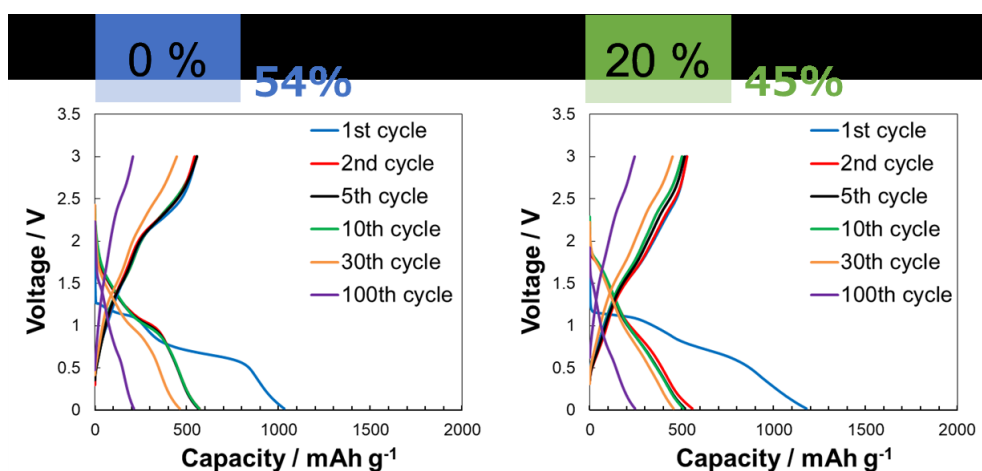


Fig.3-22 100th cycle 後の 250 °C 処理した Si_x/Ni 水酸化物($x=0,20$)の充放電曲線

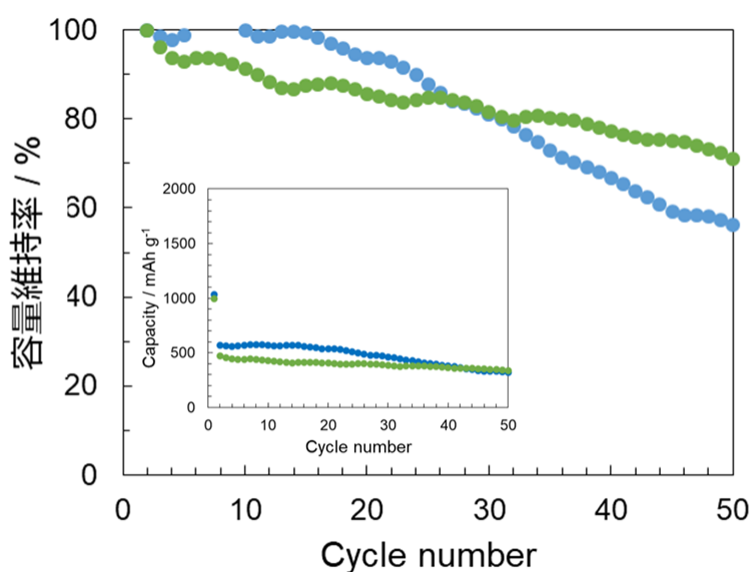


Fig.3-23 100th cycle 後の 250 °C 処理した Si_x/Ni 水酸化物($x=0,20$)の容量維持率

3-3-1. SEM 観察

Fig.3-24 に合成した Si 添加 Ni 水酸化物 ($\text{Si}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2$: $x = 0, 0.20$) を活物質とし、 250°C 熱処理を行った電極の SEM 画像を示す。充放電試験を 100 サイクル行った後(測定開始前と同じ状態)、アルゴン雰囲気下でコインセルを解体し、電極を取り出し洗浄した。乾燥後、試料台に電極を固定し SEM により観察を行った。Si 添加なしの電極は大きな凝集が見られ粒子一粒一粒が確認されなかった。しかし、Si を 20% 添加した電極では、Si 添加なしの電極とは違い大きな凝集は見られなかった。こちらの電極では、細かな粒子が一粒一粒とはっきりと確認できた。また、 200°C で熱処理を行った場合も同じように電極の観察を行ったものを Fig.3-25 に示す。これより、同様な結果が見られた。Si 添加なしの電極には凝集を確認し、Si が 20% 添加された電極では凝集はなく細かな粒子の存在を確認した。このことから、Si を添加することにより Si-O-Ni 結合が Ni 同士の粒成長を妨げる働きをしていることが示唆された。

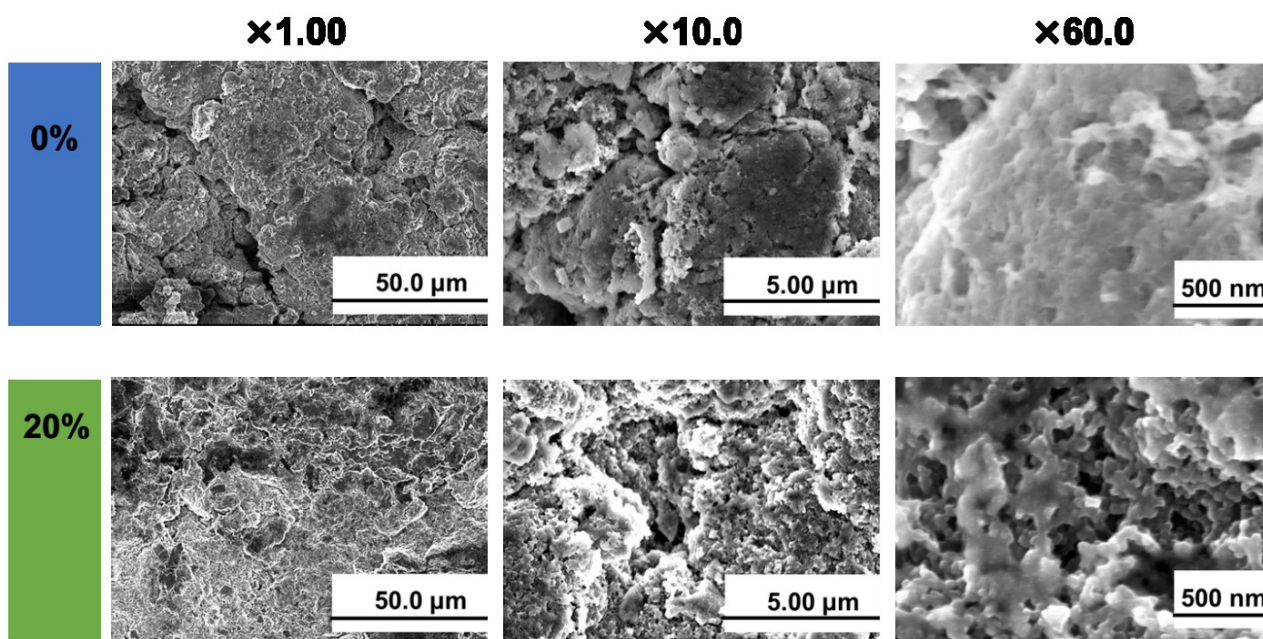


Fig.3-24 100th cycle 後の 250°C 処理した Si_x/Ni 水酸化物($x=0,20$)電極の SEM 画像

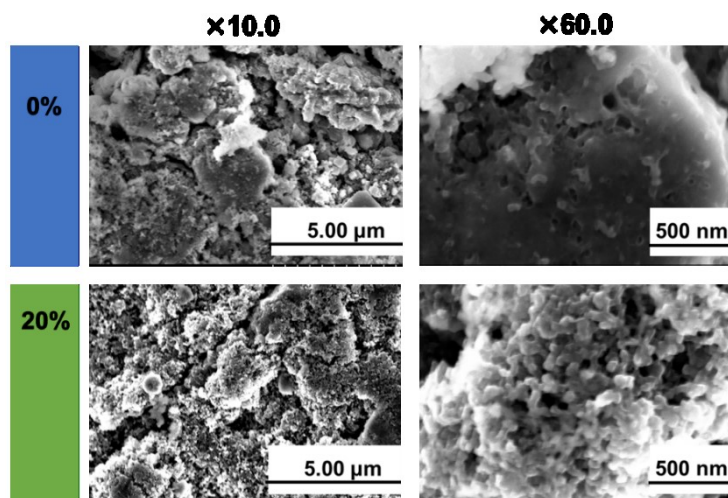


Fig.3-25 100th cycle 後の 200 °C 処理した Si_x/Ni 水酸化物(x=0,20)電極の SEM 画像

3-3-2. XRD 測定

Fig.3-25 に 100 サイクル後の電極の XRD 測定結果を示す。Si 添加なしの電極、また特に Si 添加 20%の電極どちらからも 45° 付近に Ni のピークを確認した。また、Si 添加した電極のみ Ni 以外のピークを確認した。検索の結果、どれにも帰属しなかった。

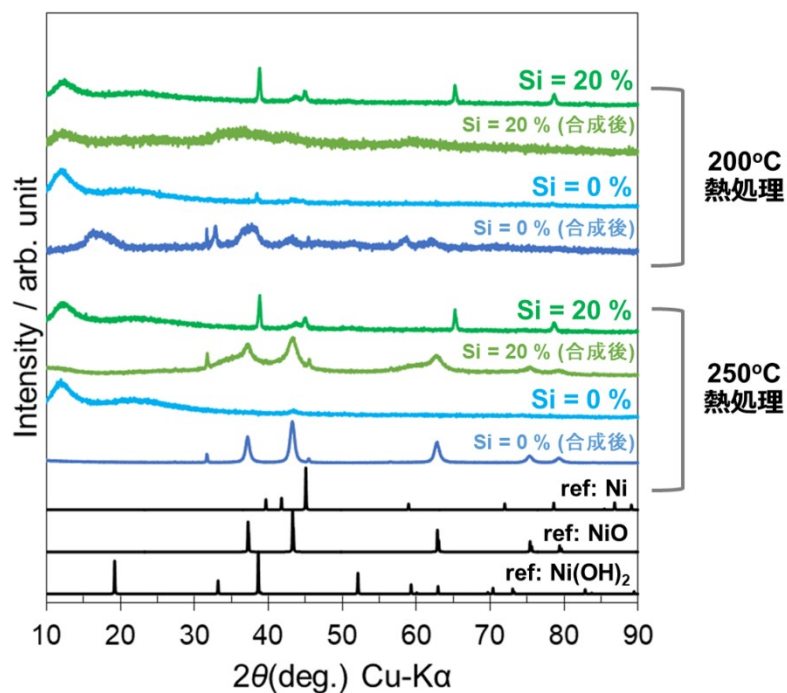


Fig.3-25 100th cycle 後の Si_x/Ni 水酸化物(x=0,20)電極の XRD パターン

4.総括

本研究では、リチウムイオン電池の負極材料として高性能を示す鉄酸化細菌がつくる特異な酸化物 BIOX やフェリハイドライトに注目した。BIOX やフェリハイドライトの電気化学特性を行った際に、ある一定の Si 量が添加した際にサイクル特性の向上に役立つことが分かっている。そこで、Fe ではなく Ni 水酸化物でも同様の効果があるか検討を行った。本研究では、その他の遷移金属の展開として Si 添加 Ni 水酸化物の合成を試み、コンバージョン負極材料としての創出を目的とした。

Ni(OH)₂ に Si を添加させ、フェリハイドライトを模した Si 添加 Ni 水酸化物の合成を試みた。作製した Si 添加 Ni 水酸化物の構造解析、組成分析、形態観察、結晶性などの観察を行った。その結果、Ni 水酸化物の構造中に Si を導入することに成功した。以下にそれぞれ得られた知見を以下に示す。

Si_x/Ni(OH)₂

- XRD 測定から全試料 Ni(OH)₂ の合成できていることが確認できた。Ni 水溶液量に対し水酸化ナトリウムを少量加えた試料に関しては、Si 添加量の増加に伴い、34°と 62°付近に 2 つのブロードなピークを確認し非晶質の Ni(OH)₂ の合成ができた。2 つのブロードなピークは水酸化ナトリウムを加える量が増えるにつれ結晶性が少し良い Ni(OH)₂ の合成が確認できた。
- EDX の元素分析より、水酸化ナトリウムを過剰量加えた場合には、共沈溶液の pH が高くなり Si が溶けだしたことで仕込み量よりも Si 含有量が少ない値となった。また、水酸化ナトリウム少量加えた場合では、共沈溶液の pH が低いことで Ni 源が沈殿しきらず、Si の含有量が多くなる結果となった。水酸化ナトリウムを等量加えた場合のみ Si の仕込み量と含有量は一致した。
- FT-IR 測定から Si 添加した全試料で 1000 cm⁻¹ 付近に Si-O-Ni のピークを観測し、Si は分離することなく構造内できちんと結合していることが示唆された。
- Si を添加することでサイクル特性が大幅に向上することが示唆される結果が得られた。これは、Si_x/Ni(OH)₂ の構造内に存在する Si-O-Ni 共有結合により構造が安定化されたことで、良好なサイクル特性が得られたと考えられる。Si 添加量が 20%の時に最も効果が顕著に現れ、少量の 10%や多量の 30%の際には効果が現れることが明らかとなった。
- TG 測定から電極作製後の減圧乾燥の際の温度 120 °C では、水分がほとんど除去できていなかった。温度変更の検討を試みたところ熱処理温度を 250 °C の時、最もサイクル特性は安定した挙動を見せた。また、1000 °C まで加熱した際、Si 添加量 20%の試料が Si 添加なしの試料より容量維持率が悪くなった。FT-IR から 1000 °C 熱処理試料では、1000 cm⁻¹ 付近のピークが消失し、1100 cm⁻¹ 付近に Si-O-Si のピークの出現を確認した。このことから、サイクル特性の改善には Si-O-Ni の結合が必要であると示唆される。
- Si 添加なしを活物質とした電極と Si 添加量 20%の試料を活物質とした電極の充放電試験を行い、100 サイクル後、解体し洗浄を行い電極の SEM 観察を行った。Si 添加なしの電極は粒子が凝集しているのを確認した。しかし、Si 添加量 20%の電極では、Si 添加なしの電極で見られた凝集した様子は全く見られず、細かな粒子を一粒一粒確認することができた。これらは、

Si-O-Ni の結合が粒成長を阻害したことを示唆する。

本研究より Si 添加 Ni 水酸化物はグラファイトに比べ高容量な負極材料であり、Si を添加することでサイクル特性が大幅に向上することが示唆される結果が得られた。最も効果を発揮する添加量があり、これは 20%前後であることが明らかとなった。更なる Si 添加効果の詳細な反応メカニズムの検討とその他のコンバージョン負極への展開が期待される。

参考文献

- 1) 小久見 善八, 電気化学 オーム社出版, (2000).
- 2) B. Dunn, H. Kamath, J.M. Tarascon, Science, 334 (2011).
- 3) 吉野彰, ぶんせき, 10 (2013).
- 4) 安部武志, Electrochemistry, 80 (2012).
- 5) J.M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414 (2001).
- 6) B. Scrosati, J. Garche, Journal of Power Sources, 195 (2010).
- 7) J.W. Fergus, Journal of Power Sources, 195 (2010).
- 8) NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013.
- 9) S.Goriparti, E.Miele, F.Angelis, E.Fabrizio, R.Zaccaria, C.Capiglia, Journal of Power Sources, 257 (2014).
- 10) H. Buqa, D. Goers, M. Holzapfel, M.E. Spahr, P. Novak, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005).
- 11) J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, Journal of Power Sources, 54 (1995).
- 12) P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, Nature, 407 (2000).
- 13) 山田淳夫, Electrochemistry, 82 (2014).
- 14) W.J. Zhang, Journal of Power Sources, 196 (2011).
- 15) 古澤誉, 平成 30 年, 三重大学大学院 工学研究科 修士論文.
- 16) 大林千尋, 平成 29 年, 三重大学大学院 工学研究科 修士論文.
- 17) H. Hashimoto, G. Kobayashi, R. Sakuma, T. Fujii, N. Hayashi, T. Suzuki, R. Kanno, M. Takano, J. Takada, ACS applied materials & interfaces, 6 (2014).
- 18) J.Zhao, F.E.Huggin, Z.Feng, G.P.Huffman, Clays Clay Miner, 42 (1994).
- 19) J.L.Jambor, J.E.Dutrizac, Chemical Review. 98 (1998)
- 20) 佐久間諒, 平成27年, 岡山大学大学院 自然科学研究科 修士論文.