

金属溶湯中での脱成分反応を利用したナノオープンポラス材料の作製とその蓄電デバイスへの応用

加藤秀実¹ 和田武¹ 金正旭²

¹ 東北大学金属材料研究所・非平衡物質工学研究部門

² 東北大学大学院工学研究科・知能デバイス材料学専攻（院生）

報告者らは最近、金属溶湯を用いた新しい脱成分法を考案し、数々の卑金属オープンセル型ナノポラス体の作製に成功した。卑金属は種々の蓄電デバイスの部材として用いられている他、更なる性能向上のキー材料としてその応用が注目されている。本プロジェクトでは、金属溶湯脱成分法を用いて新たに作製した3次元オープンセル型ナノポラス卑金属を蓄電デバイスへ応用する研究の取掛りとして、①ナノポラス Nb をバルブ金属に用いた Nb 固体電解キャパシタの高容量化と、②ナノポラス Si を負極活物質に用いた次世代型 Li イオン2次電池の開発をテーマにとり挙げた。

1. 脱成分反応と多孔質材料

多数の空孔を有する材料はポラス（多孔質）材料と呼ばれ、その空孔や表面積に起因し、緻密材料では得られない高付加価値を有する諸機能を呈する。材質や製造法に依存して形成する空孔サイズ、空孔体積率や空孔同士の境界面の開閉形態（オープンセル（開気孔）型かクロズドセル（閉気孔）型）が変化し、目的用途に応じて適切なポラス材料を選択して使用している。代表的ポラス材料を挙げ、その形成空孔サイズと実用分野について文献⁽¹⁾に基づき図1に示した。最も大きい空孔サイズ（数 μm 以上）を有する発泡材料やロータス材料などのポラス材料は主にその高比強度を利用した構造材料として、また、中程度の空孔サイズ（数十 nm～数百 μm ）のポラス材料は主に分離・精製用材料として、更に、最も小さい空孔サイズ（100 nm以下）のメソ（1 nm～数十 nm）・ナノポラス体は主に、その大きな比表面積を利用した触媒、電極、吸着、センサーやナノメカニクス材料に用いられている。ここでは、これらの中から金属を材質としたメソ・ナノポラス体に注目して以下に記述したい。メソ・ナノポラス材料は極微細空孔を均質に分散させる必要があるため、その作製には、脱成分・脱合金化(dealloying)、または、リーチング(leaching)現象等と呼ばれる可溶成分の選択的溶出と、これに伴う非可溶残存成分によるポラス構造の自己組織形成(self-assembly)または self-organization) 反応を利用して作製されてきた。例えば 1920 年代に M. Raney は、Ni-Si 合金を水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬することによって、珪素の選択的溶出反応を促し、ポラス状ニッケルを作製している⁽³⁾。これはラネーニッケルとして油脂類の硬化処理を施す触媒として用いられ⁽⁴⁾、この後、種々の合金から特定元素を酸やアルカリを用いて選択溶出する脱成分原理によって同様に作製した残存金属ポラス体がラネー金属と呼ばれるようになり、水素化、アルキル化、アミノ化や脱水素化等の触媒として用いられた⁽⁴⁾。この方法によって前駆体合金からポラス金属が形成するためには、

① 前駆体合金を構成する成分間において、溶出する成分と残存する成分間の溶出速度に

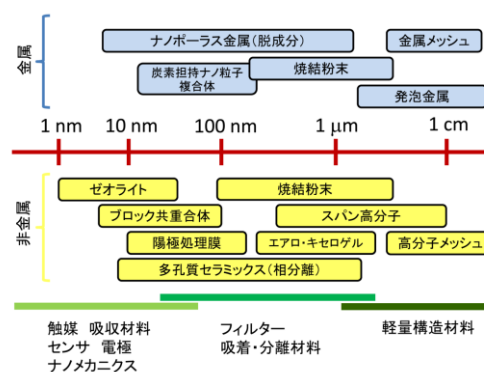


図1 代表的ポラス材料の典型的気孔サイズと実用分野^(1, 2)

大きな差異があり、

② 残存する金属成分が溶液中で酸化等の変質を伴わない

ことが必須となる。よって、残存成分金属として標準電極電位の高い白金族や銅族等の貴金属類⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾やこれに近い鉄族元素 Ni⁽³⁾、Co⁽¹⁰⁾や Fe⁽¹¹⁾等において、残存成分よりもイオン化傾向の大きい元素を溶出成分金属として選択し、必要に応じて電位を制御するなどして選択溶出反応をサポートすることによりメソ・ナノポーラス体が作製されている。1979年に Forty は、Au-Ag 固溶体を硝酸水溶液に浸漬することによって、10 nm～100 nm 程度のポーラス金を作製するとともに、その形成過程に言及し、Ag の選択溶解と、これに伴う Au の表面拡散がポーラス構造の構築に関与すると指摘した⁽⁵⁾。この後、Erlebacher らはその過程の詳細について kinetic Monte Carlo 法を用いたシミュレーションにより明らかにした⁽¹²⁾。

この水溶液を用いた脱成分法は簡便に実施できる利点を有するが、その原理が選択腐食であるため、これを利用したナノポーラス体の作製は、先に述べたように貴金属を中心とした十数種類の金属系に限られている。周期表中には多数の金属・半金属が群列を成すことを考えれば、その適用範囲が極めて限定され、大多数の金属元素においてナノポーラス金属が得られないことがわかる。このような制約をブレイクスルーするためには、水溶液を脱成分媒体する従来法では限界があり、新しい脱成分機構の開発が必要である。私達の研究グループでは、水溶液に代えて金属溶融体を脱成分媒体に利用した新しいナノポーラス金属の作製方法 (PCT/JP2010/068761) を考案し、貴金属はもちろんのこと、数々の卑・半金属やこれらを主成分とする合金のナノポーラス化に世界に先駆けて成功した。

2. 金属浴中での脱成分反応 (PCT/JP2010/068761)

脱成分反応を設計することは、合金中から特定元素を選択溶出する反応を設計することに他ならないが、金属浴中においてはこの溶出がイオン化によらないためにイオン化傾向を反応設計の指標にすることはできない。そこで、“物質の混合”に立ち返って考え直すことにした。今、二つの物質を混合する場合、その自由エネルギーの変化は $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$ (混合熱 ΔH_{mix} 、混合エントロピー ΔS_{mix} および温度 T) である。通常、二つの物質を混合することによってエントロピーが増大する ($\Delta S_{mix} > 0$) と考えれば、混合熱が負 ($\Delta H_{mix} < 0$) であれば $\Delta G_{mix} < 0$ となって混合反応は容易 (自発的に) に進行する。一方、混合熱が正 ($\Delta H_{mix} > 0$) である場合は、自由エネルギー変化の正負はエンタルピー項とエントロピー項の大小を決める温度に依存し、仮に低い温度を適切に制御すれば水と油の関係のように物質の混合反応を避けることができる。今、元素 A および B によって構成される前駆体合金 (固体) を、元素 C による金属浴に浸漬し、B 成分のみを選択溶出させ、かつ、A 成分を残留させる脱成分反応を考えると、この反応においても水溶液中での脱成分過程と同様の機構が再現されるならば、図 2 に示すような、B 成分原子 (橙色) の溶出に伴う A 成分原子 (黄緑色) の表面拡散を経て、C 成分 (桃色) 浴中での A 成分のポーラス構造形成が期待できる。A-B 成分間相互作用や温度の影響があるため必要十分な条件とはならないが、溶出成分 B と浴成分 C 間の混合熱は負であって、残存成分 A と浴成分 C 間の混合熱が正となる成分を選び浴温度を適切に調節すれば、これに浸漬した A-B 合金から B 成分のみが選択溶出して A 成分が残存する反応を冶金的に設計できると考えた。A-B 成分間は混和して前駆体合金を形成することからこれらの混合熱は負であるため、結局、脱成分反応を引き起こす成分 A、B および C 間には図 3 に示すような“混合熱の三角関係”が成り立たなければならない。混合熱は温度や組成の関数であり、これらを考慮して厳密に導出すべき値である。しかし、周期表中にある多数の元素から A-B-C の組み合わせを検討する作業においては、より簡便に候補となり得る元素を選定したいところである。各元素間の混合熱は、

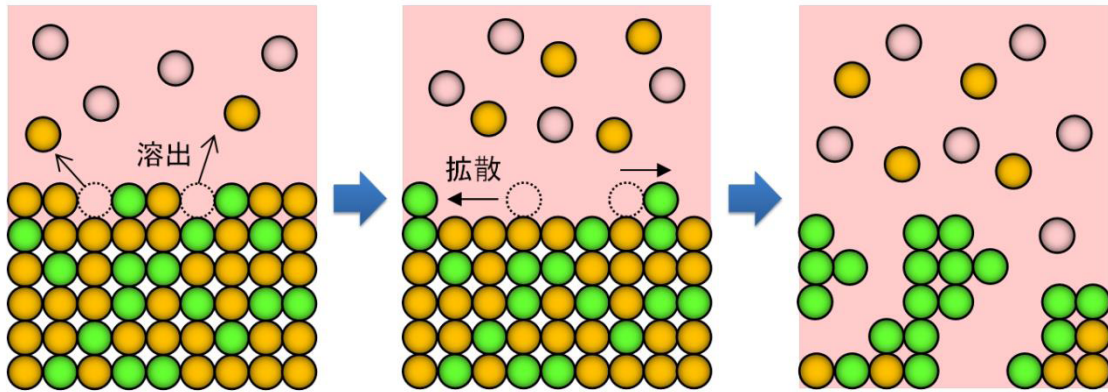


図2 金属溶湯中での脱成分反応によるポーラス構造の形成過程を示す模式図(黄緑色原子は残存成分A、橙色原子は選択溶出成分B、および、桃色領域は成分Cによる金属溶湯を表し、代表して数個を桃色原子として示した⁽²⁾。

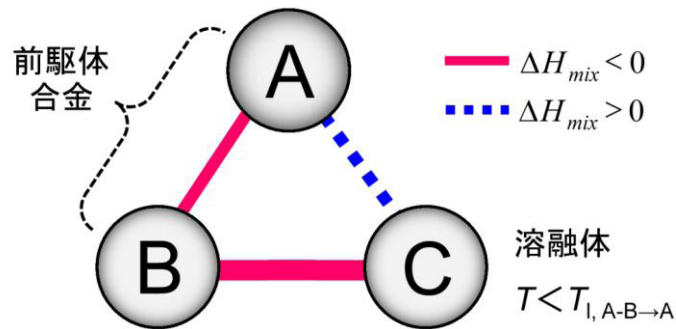


図3 脱成分反応を生じる混合熱の三角関係 (A: 残存成分、B: 選択溶出成分、C: 金属浴成分)⁽²⁾

遷移金属同士の組合せなら Cohesion in Metals (F.R. Boer and D.G. Perrifor: Elsevier Science Publishers) 中の表から Miedema モデルを用いて算出された近似値を直接得ることができる。それ以外の元素の組合せではこの Miedema モデルを用いて算出しなければならないが、竹内らが金属ガラス合金設計の指標となる二元系元素間混合熱を簡便に把握するためにその近似計算値を表にまとめている⁽¹³⁾。ここでは、この表中の値を指標にして絞り込み、更に、A-B および B-C 成分が混和し、かつ、A-C 成分が分離し得ることをそれぞれの平衡状態図によって確かめる設計方針とした。

金属浴中脱成分反応を用いたポーラス金属やナノ複合材料の作製工程を以下にまとめ、その工程を図4に模式的に示した。

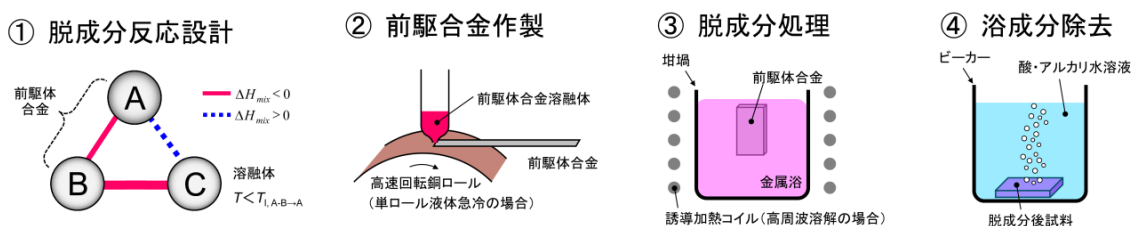


図4 金属浴中での脱成分反応を利用したポーラス金属の作製工程を示す模式図⁽²⁾

- ① 混合熱の三角関係を満足する A-B-C 成分の選択(混合熱表および平衡状態図を用いる)
- ② A-B 系前駆体合金の作製
- ③ C 成分金属浴中における A-B 前駆合金からの B 成分の選択溶出除去(ポーラス構造の形成過程)
- ④ 酸・アルカリ水溶液による C 成分除去(残留 A 成分を変質しない水溶液の選択)

3. 三次元ナノポーラス Nb をバルブ金属に用いた Nb 固体電解キャパシタの高容量化

3.1 背景・目的

固体電解キャパシタは、その大きな静電容量と低周波数・高電流特性を有することにより、主に、小型電子デバイスに広く用いられている。これらのデバイスの更なる小型化・高性能化に伴い、固体電解キャパシタの高容量化が必要となっている。高容量化の方針として、比誘電率(ϵ)の高い誘電体を用いること、更には、誘電体の比表面積を大きくすることが挙げられる⁽¹⁴⁾。現在、その低コスト、低比重、高埋蔵量および酸化物(Nb_2O_5)の高い誘電率($\epsilon=41$)^(15,16)等の理由によって、Taの代替としてNbを用いたNb固体電解キャパシタが実用化されている。微細なNb粉末を高温焼結することによりポーラスペレットを作製し、これを陽極酸化することによって表面酸化被膜(誘電体層)を形成して負極材料とする。しかし、高温焼結過程(1200℃以上)中に、Nb粒子径の増大に伴って比表面積が減少し、その結果、静電容量が減少してしまう⁽¹⁷⁾。もし、このような高温焼結過程を経ずに三次元オープンセル型ナノポーラスNbが作製できれば、比表面積、つまり、静電容量を飛躍的に向上できるはずである。

そこで本プロジェクト研究では、独自に考案した金属溶湯中脱成分技術を用いて、三次元オープンセル型ナノポーラス Nb を作製し、これを用いて Nb 固体電解キャパシタを高容量化することを目的とした。

3.2 反応設計

残存金属成分 A として典型的卑金属である Nb (標準電極電位 -1.099 V ⁽¹⁸⁾)を選択し、本法による Nb ナノポーラス体の形成反応を考える。図 3 中の残存成分 A を Nb として、混合熱条件を満足する溶出成分 B および金属浴 C を先述の混合熱表より選択すると $B=\text{Ni}$ 、および $C=\text{Mg}$ 、 Ca 、 RE (希土類金属)等が候補として挙げられる。先述の混合熱表より得られた Nb とこれら元素間の混合熱値を表 1 にまとめて示した。ここでは元素単価やクラーク数を参考に $B=\text{Ni}$ および $C=\text{Mg}$ と選択した。Nb-Ni 系 2 元合金は、単ロール液体急冷法によって、一度に大量の非晶質薄帯が作製可能⁽¹⁹⁾であって、これを前駆体とすることができる点は大きな利点であると言える。次に、これらの平衡状態図を確認する。Nb-Ni は固溶体や複数の化合物を形成し、これらを前駆体合金として用いることができる。浴成分 Mg は、溶出成分 Ni とは混和する一方で、残存成分 Nb とは広い組成範囲で(Mg)と(Nb)に分離することが平衡状態図から確認できた⁽²⁰⁾。

表 1 残存成分 Nb、溶出成分 Ni および浴成分 Mg, Ca, RE(希土類元素として Ce)間の混合熱(kJ/mol)の関係(参考文献(13)に基づく)

	A	B	C		
	Nb	Ni	Mg	Ca	Ce
Nb		-30	32	63	34
Ni			-4	-7	-28

3.3 作製結果

図 5(a) (上) は、 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (at. %) 単ロール液体急冷合金薄帯 (= 前駆体) の X 線回折図形を示しており、ブロードな回折図形より非晶質構造を有することがわかる。この薄帯断面の走査電子顕微鏡 (SEM) 像および Nb および Ni に関する EDS 元素マッピング像を図 6(a)–(c) に示した。これより、Ni および Nb が均一に分散していることが確認される。図 6(d) は、この前駆体を 1123 K の Mg 溶湯に 3000 秒間浸漬して引き上げた試料の SEM 像であり、図 6(e)–(g) は、Nb, Ni および Mg に関する EDS 元素マッピング像をそれぞれ示している。これより、Mg 溶湯中に浸漬した試料は、Nb 領域と Ni と Mg が共存する領域に分離した複合組織を形成しており、この試料の X 線回折図形 (図 5(b) (上)) から、前者が bcc-Nb であり、後者が Mg および Mg_2Ni 相からなる領域であることが確認された。この組織が非晶質 Nb-Ni 前駆体の結晶化によって形成した可能性を検証するため、前駆合金をそのまま真空中で 1123 K で 3.6 ks 熱処理した試料の X 線回折図形を図 5(a) (下) に示した。結晶化相は Ni_3Nb や Ni_6Nb_7 金属間化合物相からなり、先述の Mg 溶湯浸漬試料とは異なることから、bcc-Nb 相は“結晶化”ではなく、“脱成分”によって形成したことが確認された。この Mg 溶湯浸漬試料を硝酸水溶液に浸漬した試料断面の X 線回折図形を図 5(b) (下) に示した。その結果、 Mg および Mg_2Ni 相が除去され、bcc-Nb 相のみが残存したことがわかる。断面においても Mg 相が検出されないことは、bcc-Nb 相は共連続構造を有した三次元オープンセル型ポーラス構造を形成し、その表面が外部に繋がっていることを示唆している。図 7(a)–(e) は、Ni-Nb 合金前駆体を 1123 K の Mg 溶湯中に 60, 600, 900 および 1200 秒間浸漬して得られたポーラス Nb の SEM 像を示しており、図 7(f) は、これらの像から見積もった Nb 粒子径と Mg 溶湯浸漬時間の関係を示している。これより、Nb 粒子径は約 170~400 nm で変化し、浸漬時間が短いほど Nb 粒子径が小さい傾向を有し、60 秒で最小値約 170 nm であることがわかる。

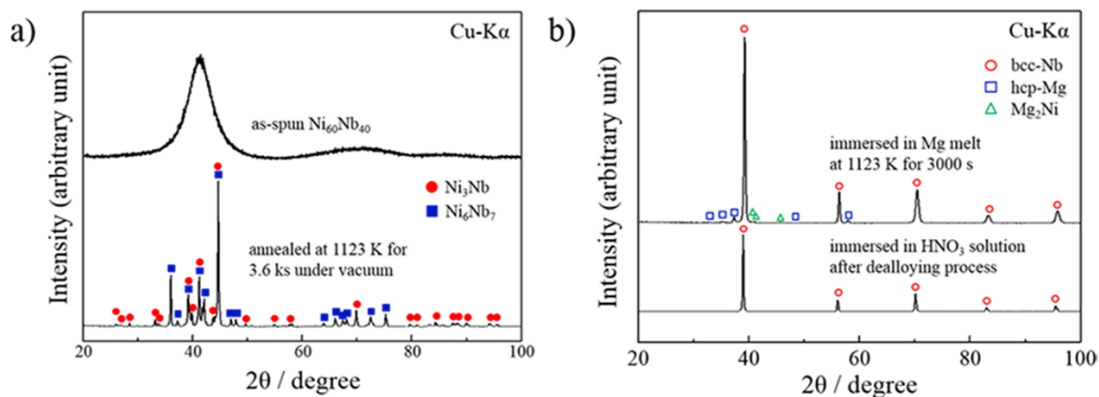


図 5 (a) $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (at. %) 単ロール液体急冷合金薄帯 = 前駆体 (上) および、これを真空中において 1123 K で 3.6 ks 間熱処理を施した試料 (下) の X 線回折図形、および、(b) 前駆体を 1123 K の Mg 浴中に 3000 秒間浸漬して引き上げた試料 (上) および、これを硝酸水溶液中に浸漬した試料 (下) の X 線回折図形⁽²¹⁾

3.4 キャパシタンスの評価結果

これらのポーラス Nb を 0.5 vol. % リン酸水溶液中で 7 時間、16V の条件にて陽極酸化を施し、40 mass% の硫酸水溶液中でのサイクリックボルタンメトリ (CV) により静電容量を評価した。図 8 に Mg 溶湯浸漬時間と静電容量の関係をプロットし、CV 曲線を挿入図として示した。これにより、最も大きな単位重量静電容量 (CV/m) は 500,000 $\mu\text{F/g}$ であり、そのポーラス体の比表面積は 3.92 m^2/g と見積もられた。この値は、これまで論文等で報告のある最

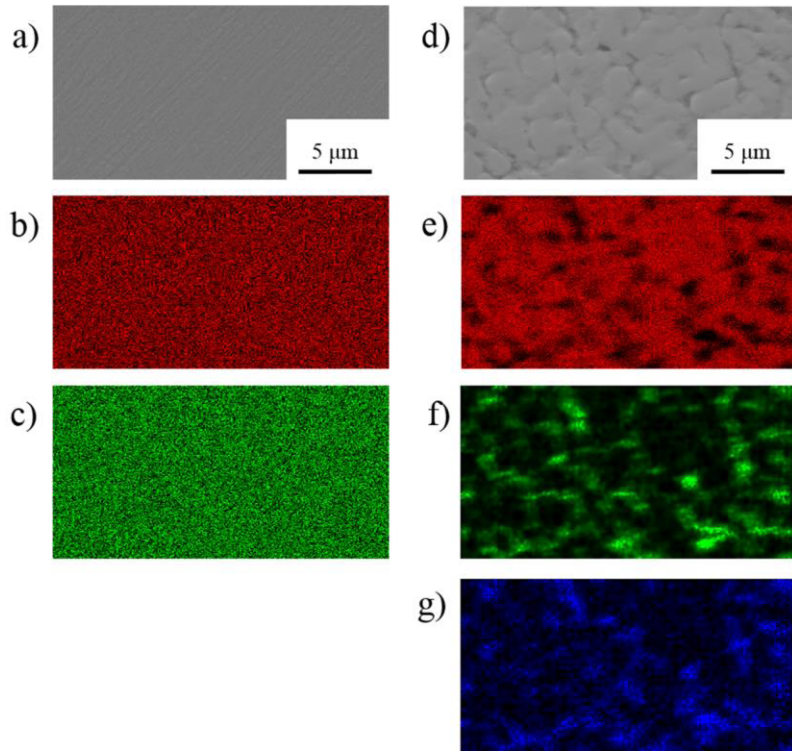


図 6 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (at. %) 前駆体の SEM 像 (a) とその Nb (b) および Ni (c) に関する EDS 元素マッピング、および、前駆体を 1123 K の Mg 浴中で 3000 秒浸漬して引き上げた試料の SEM 像 (d) とその Nb (e), Ni (f) および Mg (g) に関する EDS 元素マッピング⁽²¹⁾

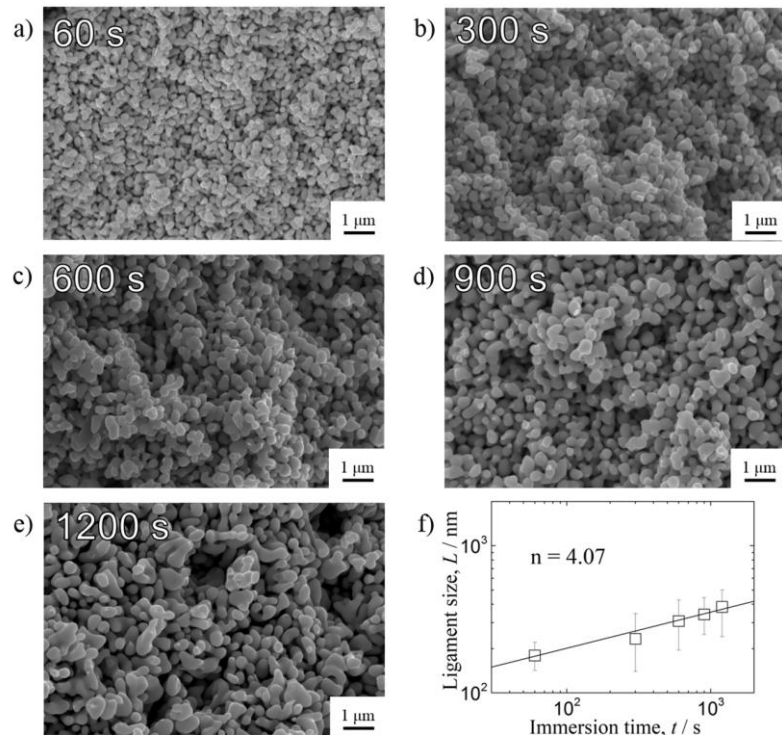


図 7 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ (at. %) 前駆体を 1123 K の Mg 浴中に 60 秒 (a)、300 秒 (b)、600 秒 (c)、900 秒 (d) および 1200 秒 (e) の条件で脱成分して得られた三次元オープンセル型ポーラス Nb の SEM 像、および、Nb 粒子サイズの浸漬時間依存性 (f)⁽²¹⁾

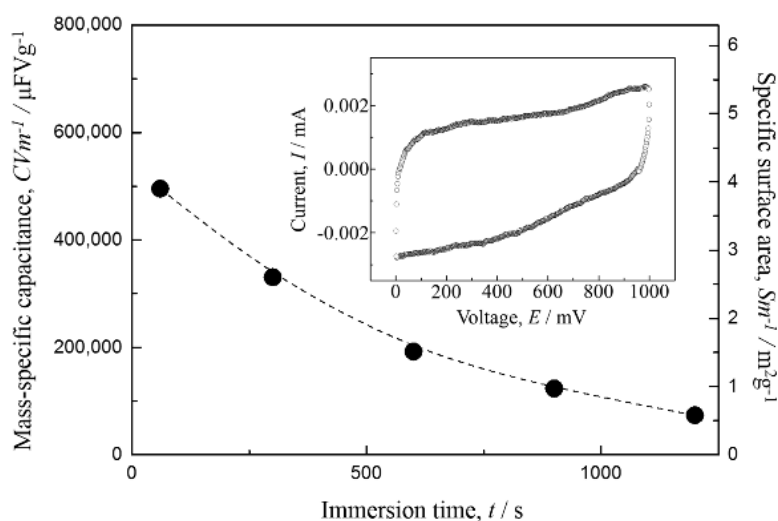


図 8 Mg 浴中浸漬時間と単位重量静電容量の関係（挿入図は 40mass%の硫酸水溶液中でのサイクリックボルタンメトリ (CV)）⁽²¹⁾

大容量を更に約 2.5 倍程度上回り、金属溶湯脱成分法を用いることによって、Nb 固体電解キャパシタを高容量化することに成功した^(22, 23)。Mg 溶湯の温度等の脱成分条件を精査し最適化することによって、ポーラス Nb 粒子径を小さく調整し、比表面積を拡大することによって静電容量を更に拡大することが出来るものと期待される。

4. 三次元ナノポーラス Si を負極活物質に用いた次世代型 Li イオン 2 次電池の開発

4.1 背景・目的

省エネルギー促進の目的から、ハイブリッド自動車、搭載二次電池を外部電源から充電できるプラグイン・ハイブリッド自動車、および、電気自動車が活発に開発されている。これらの駆動用電源として、高出力・大容量の二次電池の開発が緊急の課題であり、現在、情報通信機器・家電機器用に留まる Li イオン電池の高性能化が求められている。また、太陽光や風力発電力の貯蔵や、大規模発電による電力生産と消費のタイムラグを解消する電力負荷平準の用途にも、Li イオン電池システムの適用が期待され、その社会的需要は多方面に急増している。Li イオン電池の性能は電極材料に大きく依存し、そのうち負極としてグラファイト系材料が現在使用されているが、その容量（～370 mAh/g）は理論限界値に到達している。これ以上の高容量化・高エネルギー密度化を目指すには、安定したサイクル特性を示す新たな高比容量負極材料の開発が急務である。Li と合金化し、これを挿入・離脱し得る元素の中で、コストや取扱い易さ等といった実用上の観点から Ge、Sn や Si が次世代負極材料候補として挙げられる。図 9 にこれらの負極容量と Li に対する電位の関係を示した。この中でもグラファイトの 10 倍以上の理論放電容量（4200 mAh/g）を持つ Si が負極材料として最有力候補であることがわかる。ところが図 10 に示すように、Si は Li の挿入によって最大約 4 倍（Li₂₂Si₅ 時）にまで体積膨張が膨張し、Si 活物質が集電体から剥離する結果、これを用いた電池のサイクル特性が著しく低減してしまう。最近の研究により、Li の挿入に伴う Si の破壊挙動にはサイズ依存性があり、直径 300 nm 以下のワイヤ⁽²⁴⁾や 150 nm 以下の微粒子⁽²⁵⁾ 状 Si であれば破壊を生じないことが示された。よって、高容量、高充放電速度および高サイクル特性を両立するためには、Si は微粒子（< 150 nm）を構造単位とし、電解質と接触する比表面積が大きく、かつ、体積膨張分を緩和する適度な空間を

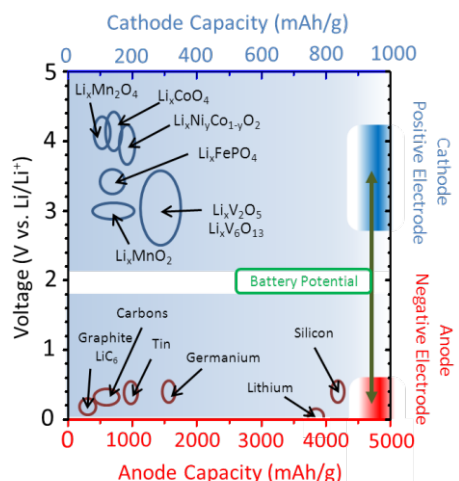


図 9 Li イオン電池向け電極材料の容量と電位の関係

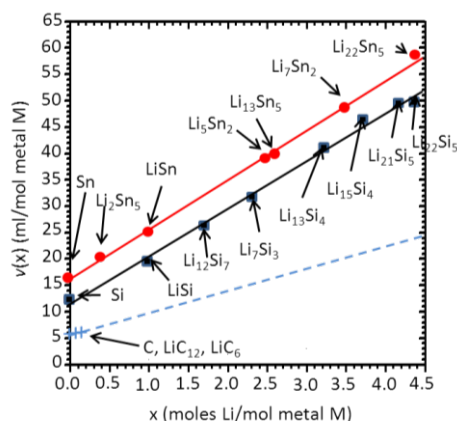


図 10 Li 挿入に伴う Si 及び Sn の体積増加

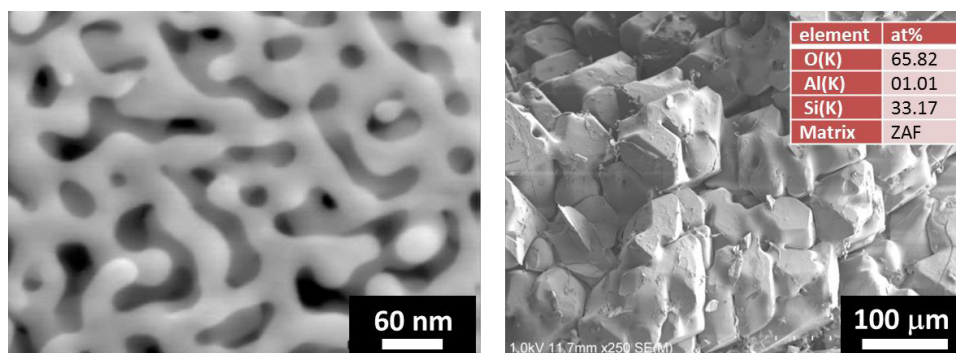


図 11 水溶液中での脱成分法（従来法）により貴な Au（標準電極電位：1.52 V）はオープンセル型ナノポーラス化するが（左）、同方法により卑な Si（標準電極電位：-0.91 V）は酸化してしまい粗大な SiO_2 塊となってポーラス化しない（右）⁽²⁶⁾

内包する構造、つまり、オープンセル型ナノポーラス構造が負極活物質の理想的形状の一つであると考えられる。それでは、オープンセル型ナノポーラス Si は現在の技術で作製できるのだろうか？種々のナノポーラス金属は、酸・アルカリ水溶液中における合金から脱成分反応と、これに伴う非可溶残存成分によるポーラス構造の自己組織形成 (self-assembly) を利用して作製されてきた。この方法では、残存成分となっても腐食されない高い標準電極電位を有する貴金属類（図 11（左））やこれに近い $\text{Ni}^{(3)}$ 、 $\text{Co}^{(10)}$ や $\text{Fe}^{(11)}$ 等においてナノポーラス体が作製されている。この方法を標準電極電位 -0.91 V であって“卑”な Si に適用した場合、残存成分である Si も酸化腐食される結果、図 11（右）示す粗大な SiO_2 塊となり、所望の Si ナノポーラス体は得られない。関連論文や書籍を調べてみても、これまでに、オープンセル型ナノポーラス Si は従来法では得られていないことが確認される。

そこで本プロジェクト研究では、金属溶湯脱成分法によって、従来法では作製することが出来なかったオープンセル型ナノポーラス Si 負極活物質を世界に先駆けて作製し、そのポーラス構造のキャラクタリゼーションと最適化を図る基礎学術研究を通して、高容量・高充放電速度・高サイクル特性を具備する次世代型 Li イオン電池を開発することを目的とした。

4.2 反応設計（特開 2012-082125）

ここで、残存成分 A= Si として、図 3 を満たす溶出成分 B、および、金属浴成分 C の候補となる元素を決定する。各元素間の混合熱は、遷移金属同士なら Cohesion in Metals (F. R. Boer and D. G. Perrifor: Elsevier Science Publishers) 書籍中の表から直接得られ、それ以外の組合せでは同書籍内に詳細が記されている Miedema モデルを用いて算出する。今回は、残存成分 A= Si(半金属)であるため、実際に本モデルに従い混合熱を計算して見積もった。その結果、例えば、Si-Bi 間が+15 kJ/mol となって Bi は Si と分離するので金属浴成分 C 候補となり、残存成分 A= Si および金属浴成分 C= Bi の両元素と混合熱が負になる溶出元素 B= Mg (Si-Mg 間が-9 kJ/mol、かつ、Bi-Mg 間が-10 kJ/mol) とすれば、“混合熱の三角関係”を満足する。図 12 に示した 2 元系平衡状態図より Si-Bi 系は広い温度組成範囲において分離型、Si-Mg 系および Mg-Bi 系が混和型であることが確認できる。

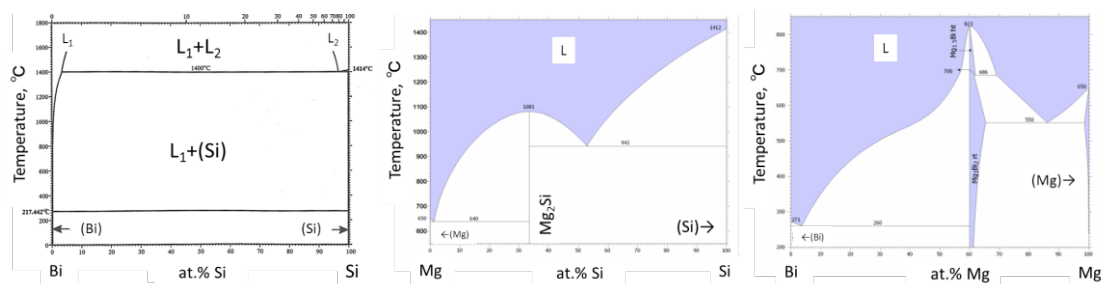


図 12 分離型 Bi-Si 系（左）、混和型 Mg-Si 系（中）および混和型 Bi-Mg 系（右）平衡状態図⁽²⁰⁾

4.3 作製結果

Mg-Si 系前駆合金では、図 12（中）の Mg-Si 系平衡状態図より明かであるが、 Mg_2Si よりも Si リッチ側の組成の場合には、脱成分反応に関与しない粗大な共晶 Si が析出してしまふ。そこで、 Mg_2Si よりも Si プアな Mg/ Mg_2Si 過共晶組成を狙って、アルゴン雰囲気中での高周波溶解法によって前駆合金の作製を行うことにした。作製した前駆合金の研磨面から得られた X 線回折図形をそれぞれ図 13 に示した。これより、前駆体は初晶 Mg_2Si 粒子と、Mg/ Mg_2Si 共晶組織が発達する組織を有することを確認した。この前駆合金を 500°C の Bi 溶融体中に 30 分間浸漬し、脱成分処理を施して引き上げた凝固試料の断面研磨面から得られた EPMA 解析結果を図 14 に示した。BEI で観測される粒子は、前駆合金内の Mg_2Si 粒子が変化したものと予想され、その領域内部には Mg は存在せず、その代わりとして Si と混和しない Bi が Si とともに存在していることがわかる。更に、その広い周囲領域には Si は存

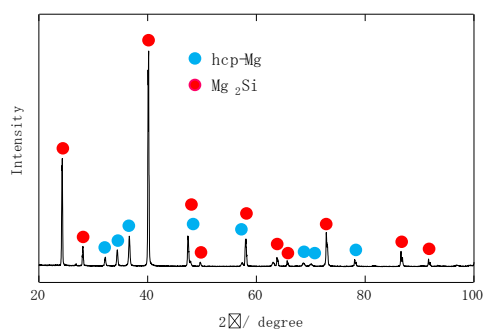


図 13 Mg/ Mg_2Si 過共晶前駆合金の X 線回折図形⁽²⁶⁾

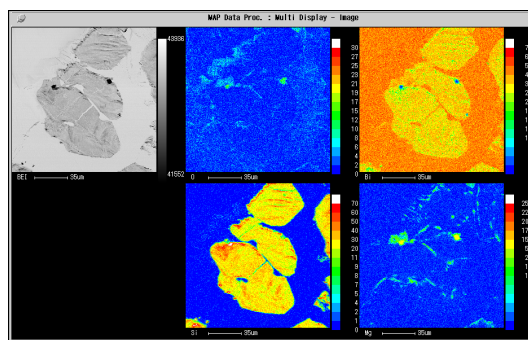


図 14 500°C の Bi 浴中で脱成分処理を施した前駆合金試料研磨面の EPMA 解析結果⁽²⁶⁾

在せず、主に Bi と少量の MgO によって構成されることがわかる。Bi 浴中において、前駆合金内の Mg 相は単純に Bi 浴に溶解し、また、 Mg_2Si 相は Mg のみが脱成分反応によって Bi 浴中に溶解・拡散し、残存した Si は Bi とナノコンポジットを形成したと考えられる。Bi 溶湯中において脱成分処理を施して引き上げた凝固試料を 3mol/リットル硝酸水溶液中で約 2 時間エッチング処理した後に乾燥して得られた粉末の外観写真および外観 SEM 像を図 15(a)および(b)に、これを更に高倍率で走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡で観察した結果を図 16(a)、(b)および(c)にそれぞれ示した。Bi および Mg が化学処理によって除去された結果、数百 μm 大の黒色粉末が得られ、この粉末が、約 50 nm 大の Si 微粒子が互いに部分結合して形成したナノポーラス構造を有することがわかった。その Si 微粒子最表面の 5 nm 厚は非晶質であることから二酸化ケイ素層が形成し、大気中において内部 Si 相の急激な酸化反応を防いでいるものと予想される。BET (多分子層吸着) 理論を用いたガス吸着法 (装置は本プログラム補助金で平成 23 年度に購入) によって、この Si ナノポーラス体の 77 K における窒素ガスの吸着等温曲線から得られた細孔分布曲線より、比表面積 = 58.75 m^2/g 、細孔容積 = 0.412 cm^3/g 、ピーク細孔径 = 50 nm および気孔率 = 48.9% であることがわかった。

以上、Mg 溶湯温度 500 $^{\circ}C$ 、浸漬時間 30 分の脱成分条件による三次元オープンセル型ナノポーラス粉末の作製・評価についてまとめたが、これ以外にも、溶湯温度-浸漬時間を変化させて粉末の作製を行い、比表面積、細孔容積、細孔径および気孔率が制御できることを確認した (紙上での報告は割愛する)。

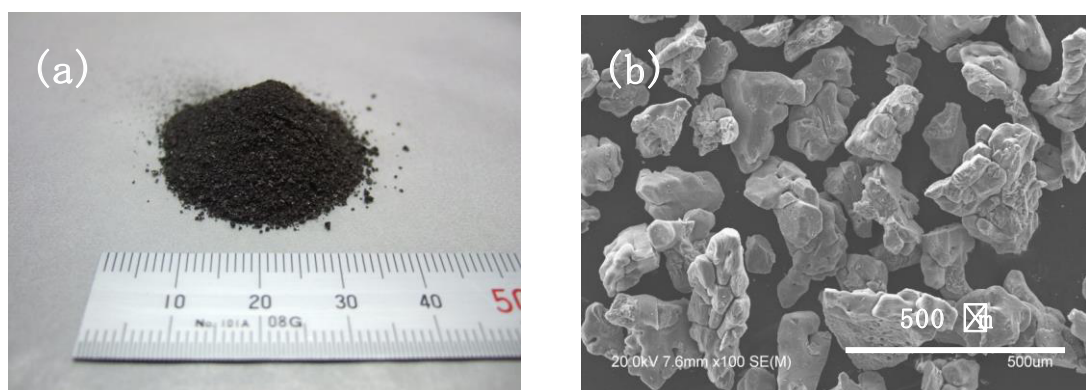


図 15 500 $^{\circ}C$ の Bi 浴中で脱成分処理を施し、3mol/リットル硝酸水溶液処理にて Bi および Mg を除去して得られた粉末の外観写真(a)および外観 SEM 像(b) ⁽²⁶⁾

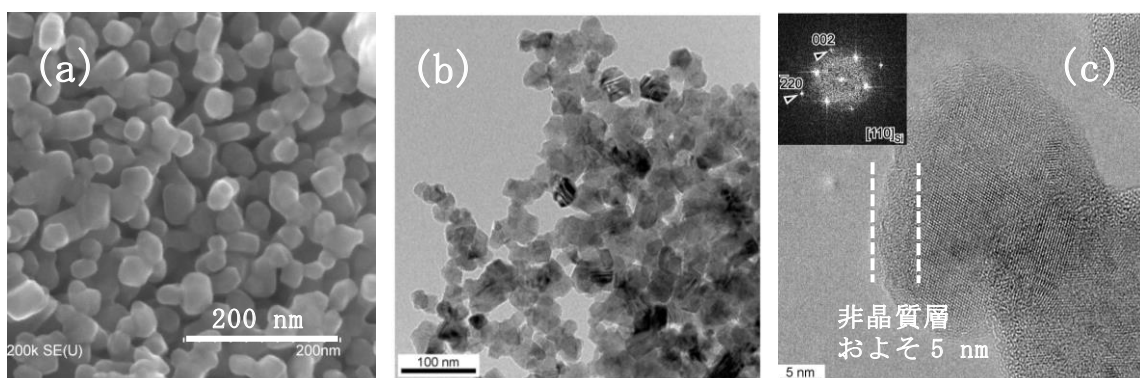


図 16 500 $^{\circ}C$ の Bi 浴中で脱成分処理を施し、3 mol/リットル硝酸水溶液処理にて Bi および Mg を除去して得られた粉末表面の SEM 像 (a) および TEM 像 (明視野像(b)、および、高分解能・電子回折像(c) :新素材センター湯蓋邦夫准教授撮影) ⁽²⁶⁾

3.4 電池特性の評価結果

上記の方法で作製した三次元オープンセル型ナノポーラスシリコン粉末を活物質として使用し、Li イオン二次電池を作製した。二次電池の作製手順を図 17-1～3 に示す。はじめに図 17-1 示すように活物質と導電助剤とバインダーを所定の割合で混合して粘度の高いスラリーとし、これを Cu 箔の集電体に塗付した後に電気炉内で乾燥させた。その後、図 17-2 に示すように電極面積が 1 cm^2 となるように円形に打ち抜いた結果、得られた電極には 1 cm^2 あたり $0.4\sim 0.8\text{ mg}$ 程度の物質（活物質+導電助剤+バインダ）が付着しており、そこに含まれる Si 量はおよそ $0.2\sim 0.5\text{ mg}$ であった。このようにして得た電極を、図 17-3 に示すようにグローブボックス内において、セパレーター、リチウム対極、電解液とともに 2032 型コインセルに密封した。

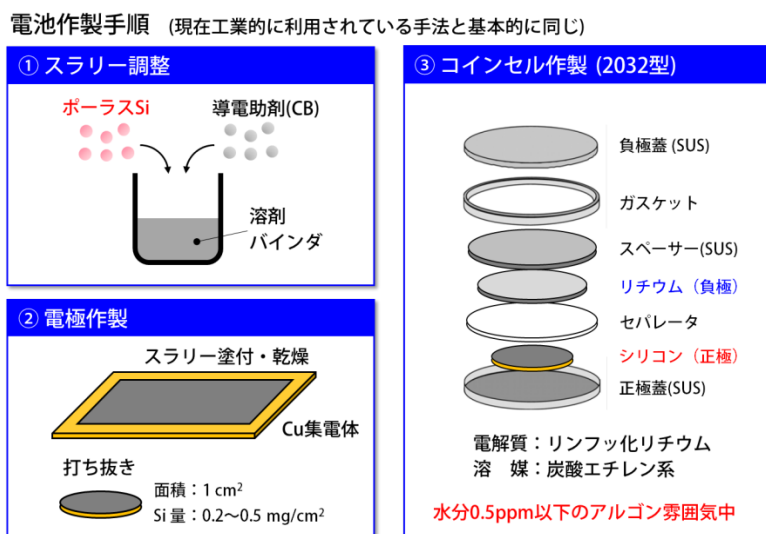


図 17 三次元オープンセル型ナノポーラス Si 粉末を用いた Li イオン二次電池の作製工程⁽²⁶⁾

図 18 に充放電レート 0.2 C 、電位窓 $0\sim 1.5\text{ V}$ とし、定電流充放電モードで得た電位-容量曲線を示す。初サイクルの充電では約 0.1 V で急激に容量の増加が見られ、最終的に 5000 mAh/g を超える高容量を充電することができた。次にこれを放電すると、約 $0.4\sim 0.5\text{ V}$ で Li が放出され、放電容量は約 4200 mAh/g に達した。このように三次元ナノポーラス Si は理論重量容量まで Li を可逆的に充放電できることが確認された。この充放電を繰り返し行ってサイクル特性を調べた結果を図 19-1 に示す。可逆容量はサイクル数に対して緩やかに減少しているものの、35 サイクル後でも容量維持率は 85% 以上であった（試験は継続中）。また、図 19-2 に示すようにクーロン効率（放電電気容量/充電電気容量）は 99.5% 以上と極めて高いことが確認された。更に、サイクル特性を維持するために、充電容量の上限を $1000, 1500, 2000\text{ mAh/g}$ と定めた定容量充放電モードにおけるサイクル特性を調べた。充放電レートは 1 C (=1 時間で理論容量に達する電流値条件であり、この場合は 3.6 A/g となる) とした。得られたサイクル寿命曲線を図 20-1 に示す。比較のため、市販の Si ナノ粒子（粒径 $\sim 100\text{ nm}$ ）を活物質として、それ以外の条件をすべて同一で作製した電池の結果も図 20-2 に示した。市販ナノ粒子では 1000 mAh/g の容量では約 160 回のサイクル寿命を示した。 1500 mAh/g では数回のみ規定容量の充放電が可能であった。また、 2000 mAh/g まで充電することは不可能であった。これは Li の挿入・脱離に伴う体積変化によって活物質自体が破断、もしくは集電体や導電助剤から剥離してしまうことにより、活物質への導電パスが失われたことに起因して、充電容量が低下したものと推察され

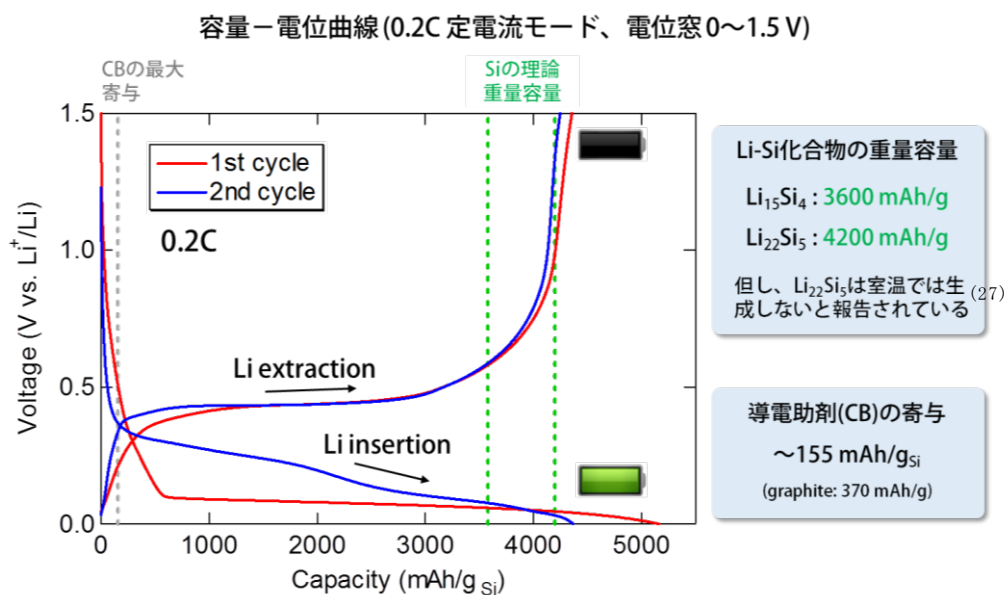


図 18 充放電レート 0.2 C、電位窓 0～1.5 V として、定電流充放電モードで得られた電位－容量曲線⁽²⁶⁾

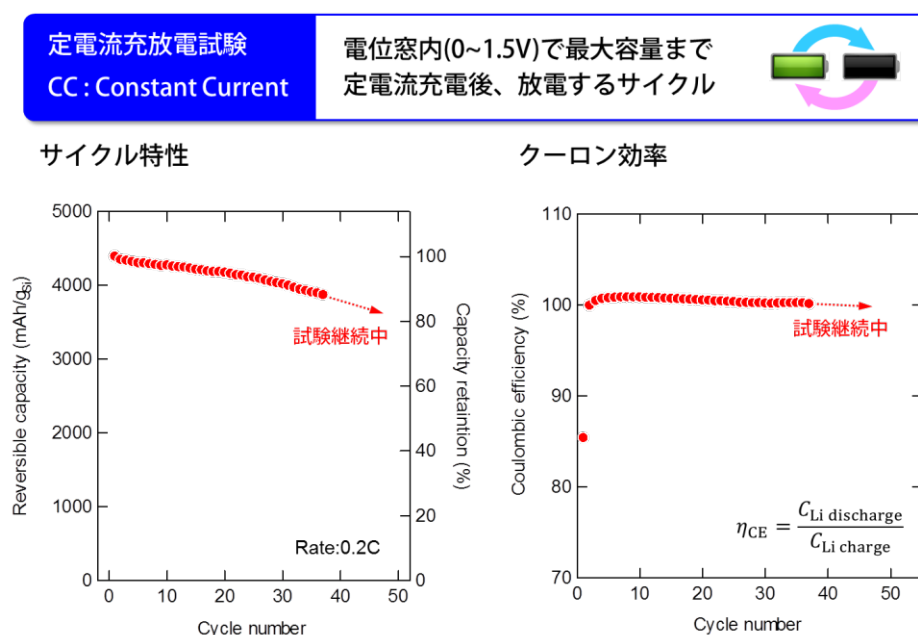


図 19 Si における Li の理論重量容量による充放電の可逆容量（左）とクーロン効率（＝放電電気容量/充電電気容量）（右）のサイクル特性⁽²⁶⁾

る。一方で、今回開発した三次元ナノポーラス Si 粉末を用いた場合は、1000 mAh/g において 900 回以上、1500 mAh/g で 360 回、2000 mAh/g で 190 回以上のサイクル寿命を有し、市販ナノ粒子に比べてサイクル特性が大幅に改善していることが分かる（本稿を執筆時点（2013 年 9 月 20 日）で 1000 mAh/g、2000 mAh/g の充放電試験は継続しており、上記よりも更に長いサイクル寿命を有する）。これらの結果から、三次元オープンセル型ナノポーラス構造は、Li の挿入・脱離に伴う体積変化をポア空間中において吸収することによって、活物質の破断や集電体からの剥離を抑制し、Si の持つ優れた負極特性を飛躍的に長く継続する効果があることが確認された。

定容量充放電試験

CCC : Constant Charge Capacity

電位窓内(0~1.5V)で一定容量まで
充電し、放電を行うサイクル

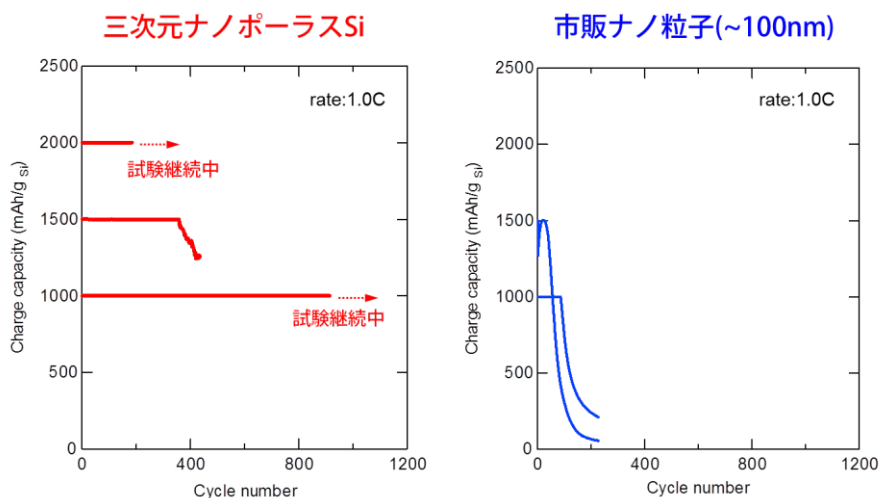


図 20 充電容量の上限を 1000、1500、2000 mAh/g と定めた定容量充放電モードにおけるサイクル特性：本プロジェクトで開発した三次元オープンセル型ナノポーラス Si 粉末（左）と比較材料の市販ナノ粒子（～100 nm）（右）。充放電レートは 1C (=1 時間で理論容量に達する電流値条件であり、この場合は 3.6 A/g)⁽²⁶⁾

4. まとめ

金属溶湯脱成分反応を利用して、従来の水溶液を用いた脱成分法では困難であった非金属 Nb および半金属 Si ナノポーラス体の作製に成功した。前者をバルブ金属、その陽極酸化膜を誘電体に用いた Nb 固体電解キャパシタ、および、後者を負極活物質に用いた Li イオン二次電池は、それぞれのポーラス体がオープンセル型構造である利点により、容量やサイクル特性において、従来性能を凌駕する優れた特性を発現することがわかった。脱成分条件を精査することにより、更にこれらの特性を向上できると考えられる。

5. 謝辞

Nb 固体電解キャパシタの研究にあたって、東北大学千星聡准教授から有益な知見を頂いた。また、Si ポーラス体の開発は、古河電気株式会社との共同研究成果である。これを用いた Li イオン二次電池の作製・評価については、岩手大学熊谷直昭教授、宇井幸一准教授、元立教大学高村勉教授、および、京都大学市坪哲准教授にご指導を頂いた。この場を借りて謝意を表する。尚、本プロジェクトの Li イオン電池研究テーマは、科研費基盤研究 A「オープンセル型ナノポーラスシリコンの開発と長寿命大容量リチウムイオン電池への応用」（平成 25 年～29 年度、代表：加藤秀実）にて継続する機会を頂いた。「低炭素社会実現のための基盤材料創製研究事業に係る研究プログラム」およびその関係者に謝意を表する。

6. 参考文献

- (1) J. Erlebacher and R. Seshadri: MRS Bulletin, 34(2009)561.
- (2) 加藤秀実、和田武、津田雅史：“卑・半金属およびそれらの合金によるオープンセル型ポーラス材料の開発”，まてりあ，52(2013)395.
- (3) M. Raney: US Patent, 1628190(1927).

- (4) 触媒学会編：触媒便覧，講談社サイエンティフィク，(2008)419.
- (5) A. J. Forty: Nature, 282(1979)597.
- (6) D.V. Pugh, A. Dursun, S.G. Corcoran: J. Mater. Res., 18(2003)216.
- (7) L.Y. Chen, J.S. Yu, T. Fujita, M. Chen: Adv. Funct. Mater., 19(2009)1221.
- (8) S. Kameoka and A. P. Tsai: Catal. Lett., 121(2008)337.
- (9) S. Kameoka and A. P. Tsai: J. Mater. Chem., 20(2010)7348.
- (10) K. Hotta and T. Kubomatsu: Bull. Chem. Soc. Japan, 45(1972)3118.
- (11) M. Khaidar, C. Allibert, J. Driole and P. Germi: Mat. Res. Bull., 17(1982)329.
- (12) J. Erlebacher, M. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov and K. Sieradzki: Nature, 410(2001)450.
- (13) A. Takeuchi and A. Inoue: Mater. Trans., 46(2005)2817.
- (14) M. Shikanai, M. Sakairi, H. Takahashi, M. Seo, K. Takahiro, S. Nagata, S. Yamaguchi: J. Electrochem. Soc., 144(1997)2756.
- (15) N. Schwartz, M. Gresh, S. Karlik: J. Electrochem. Soc., 108(1961)750.
- (16) F.P. Emmenegger, M.L.A. Robinson: J. Phys. Chem. Solids., 29(1968)1673.
- (17) H. Haas: *Proceedings of the 18th Passive Components Conference CARTS Europe*, Nice, France, 18-21 October 2004, pp.5.
- (18) G. Milazzo, S. Caroli and V. K. Sharma: *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley, Chichester (1978).
- (19) R. Ruhl, B.C. Giessen, M. Cohen and N. J. Grant: Acta Met., 15(1967)1693.
- (20) H. Okamoto: J. Phase. Equilib., 19(1998)289.
- (21) J.-W. Kim, T. Wada and H. Kato: "Sub-Micron Porous Niobium Solid Electrolytic Capacitor Prepared by Dealloying in a Metallic Melt", Mater. Lett., Submitted (2013).
- (22) H. Störmer, A. Weber, V. Fischer, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen: J. Eur. Ceram. Soc., 29(2009)174.
- (23) S.M. Jung, I.S. Bae, J.S. Yoon, S. Goto, B. I. Kim: Mater. Trans., 48(2007)3197.
- (24) X. H. Liu et al.: ACSNano, 6(2012)1522.
- (25) I. Ryu et al.: J. Mech. Phys. Soli., 59(2011)1717.
- (26) T. Wada, K. Yubuta, A. Segawa, H. Yoshida and H. Kato: "High Performance Three-dimensional Open-cell Nanoporous Silicon Anode for Li-ion Rechargeable Battery", in preparation (2013).
- (27) M. N. Obrovac and L. Christensen: Electrochem. Solid-State Lett., 7(2004)A93.

7. 発表論文

- (1) 加藤秀実、和田武、“金属溶湯中で生じる脱成分反応を用いた卑・半金属系ポーラス材料の開発と傾斜機能材料への応用”，セラミックス，47(2012)913.
- (2) 加藤秀実、和田武、津田雅史、“卑・半金属およびそれらの合金によるオープンセル型ポーラス材料の開発”，まてりあ，52(2013)395.
- (3) J.-W. Kim, T. Wada and H. Kato: "Sub-Micron Porous Niobium Solid Electrolytic Capacitor Prepared by Dealloying in a Metallic Melt", Mater. Lett., Submitted (2013).
- (4) T. Wada, K. Yubuta, A. Segawa, H. Yoshida and H. Kato: "High Performance Three-dimensional Open-cell Nanoporous Silicon Anode for Li-ion Rechargeable

Battery” , in preparation (2013).

8. 特許

- (1) 多孔質シリコン粒子及びその製造方法（特開 2012-082125）
- (2) 多孔質シリコン複合体粒子及びその製造方法（特開 2012-082126）
- (3) POROUS SILICON PARTICLES AND COMPLEX POROUS SILICON PARTICLES, AND METHOD FOR PRODUCING BOTH（PCT/JP2011/071214）

Open-Cell Nanoporous Metals by Dealloying with Metallic Melt for Battery and Capacitor Applications

H. KATO¹⁾, T. WADA¹⁾, J.-W. KIM²⁾

¹⁾ Institute for Materials Research, Tohoku University

²⁾ Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University
(Graduate Student)

Recently, authors have succeeded in developing open-cell porous base metals by dealloying with metallic melt. Base metals are considered to be key materials which can make breakthroughs for improving battery and capacitors. Therefore we set two objectives in this project: ① Improving capacitance of the Nb solid electrolytic capacitor and ② Developing High Performance Li ion Secondary Battery by applying open-cell porous Nb (as valve metal) and Si (as anode material), respectively.