

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－フィンランド研究交流）

1. 研究課題名：「新規炭素系ナノ物質による高性能リチウム電池負極」
2. 研究期間：平成22年4月～平成25年3月
3. 支援額： 総額14,344,000円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	神谷秀博	東京農工大学	教授
研究者	右京良雄	豊田中央研究所	シニアフェロー
研究者	飯島志行	東京農工大学	助教
研究者	Wuled Lenggoro	東京農工大学	准教授
研究者	伏見千尋	東京農工大学	准教授
参加研究者のべ		5名	

相手側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	Esko Kauppinen	Aalto University	Professor
研究者	Albert Nasibulin	Aalto University	Acad. Fellow
研究者	Ilya Anoshkin	Aalto University	Acad. Fellow
研究者	Hua Jiang	Aalto University	Acad. Fellow
参加研究者のべ		4名	

5. 研究・交流の目的

リチウム電池の負極は、天然グラファイトや合成グラファイトに導電性のカーボンブラックナノ粒子とバインダーを有機溶媒と混合、塗布して製造されている。その特性の向上には、カーボンナノファイバー（300-430mAh/g）や多層カーボンナノチューブ、MWCNT, Multi-wall carbon nanotube (450-500mAh/g)をLiイオン受容体として利用する有効性が報告されている。しかし、これらの物質は繊維状で、凝集し易く、製造プロセスに添加すると基材となる金属箔への均一製膜性が悪化し、欠陥の原因となる。特に自動車用には、大容量で、かつ不良品率を極めて低く抑制する必要があり、安全で信頼性の高い電極を得るには、ナノカーボン物質を均一に分散させる手法の確立が必要である。

本研究では、フィンランド側が研究・開発を進めているCNTやCNBなどのカーボンナノ物質の合成法を、信頼性の高いリチウム電池電極材の製造法に応用するため、Liイオン受容体である負極材のグラファイト粒子表面への均一なナノカーボンの被覆法の確立を目的とした。この製法の確立には、日本側が有するコロイド科学的技術とフィンランド側の有する気相合成法によるナノカーボン製造技術が連携することで実現できる。日本側は、カーボンナノ物質合成触媒となるCoなどの金属触媒前駆体となる金属酸化物ナノ粒子を液相合成法、及び合成と同時に均一分散を実現する表面修飾法、さらにグ

ラファイト表面への表面修飾した金属氧化物ナノ粒子の担持法などコロイド科学的手法により確立する。一方、フィンランド側は、気相法により、グラファイト表面に担持された金属ナノ粒子前駆体の金属ナノ粒子への還元と高機能カーボンナノ物質のグラファイト微粒子表面への高濃度析出・均一被覆する手法の開発を試みた。

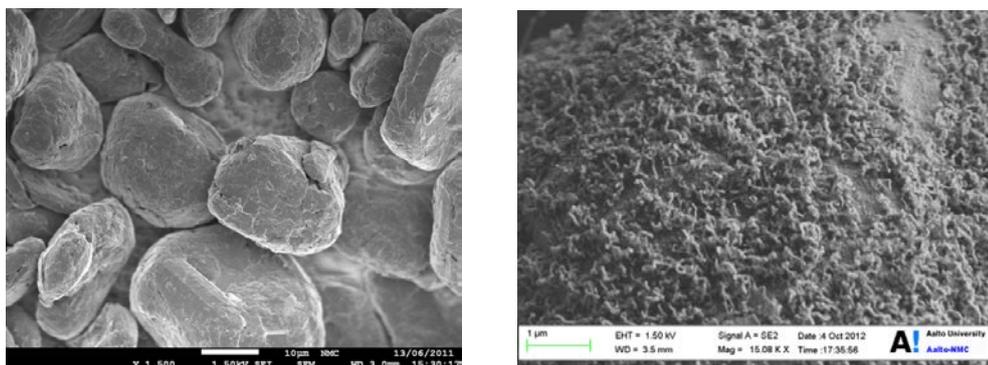
カーボンナノ物質の気相合成で世界的な権威であるフィンランド Aalto 大学の Esko Kauppinnen 教授の研究グループと、液相コロイドプロセス、界面設計法で国際的に活躍している東京農工大グループが共同研究し、リチウム電池の開発で高い実績を有する日本国内企業の中央研究所との連携が、本研究の目的の達成には必要である。

## 6. 研究・交流の成果

### 6-1 研究の成果

グラファイト表面への炭素系ナノ物質の析出には、触媒となる金属ナノ粒子の高密度の担持が重要な基盤技術となった。この担持法として、前駆体となる金属氧化物ナノ粒子の液相合成と、グラファイト表面への被覆に成功した。これは、日本側が、ある種の有機分子を表面修飾した無機系ナノ粒子が、トルエンなどの疎水性有機溶媒中では、様々な化学組成の物質の粒子やファイバー状の物質の表面に高濃度で吸着する現象を近年発見していた。この現象を、今回の共同研究で、カーボンナノ物質の触媒前駆体ナノ粒子のグラファイトなどの表面析出法として応用できることが立証された。

カーボンナノ物質の生成、成長は、基板などの平滑面でしか得られていなかった。リチウム電池負極の基材となるグラファイト粒子（粒子径 10~50 $\mu\text{m}$ ）の表面に、触媒前駆体ナノ粒子の担持を可能とすることで、気相合成法によるカーボンナノ物質を微粒子表面に図 1 に示すように高濃度で析出、成長に成功できた。



(a) 原料グラファイト粒子 (b) 表面被覆したカーボンナノファイバー

図 1 炭素系ナノ物質のグラファイト表面への被覆

本手法は、リチウム電池に留まらず、ミクロンサイズ以上の粒子を対象にした様々な粉体プロセスが発展しており、リチウム電池に留まらずカーボンナノ材料の導電性、熱伝導性などの特性を利用したポリマーやセラミックスとの複合材料など素材開発に利用可能である。

### 6-2 人的交流の成果

フィンランド側はエアロゾル科学、日本側はコロイド・粉体科学を基盤の基礎科学とし、石炭ガス化での灰の挙動制御、吸入製剤での薬剤界面設計、そして今回のリチウム電池と、全く異なる応用分野で 15 年以上の研究交流を両国の代表者は続けてきた。

今回も、日本側は、飯島助教、伏見准教授、フィンランド側は、Albert Nasibulin 及び Ilya Anoshkin 両博士が 30 代の若手研究者であり、それぞれ、コロイド科学、流動層工学とエアロゾル・気相合成工学の異なる基礎的素養を持つ同志で交流・協力を行った。この関係は、代表者の交流実績を引き継ぎ、さらに発展できる可能性を有している。

当該事業と同時並行で採択された、文部科学省・頭脳循環プログラムの助成により、当該テーマに取り組んでいた博士課程学生を1年間、Aalto 大学に派遣した。当該学生は、博士課程1, 2年生では、日本にて液相でのナノ粒子合成法、表面修飾法の研究を進めるとともにリチウム電池電極作成プロセスにおける原料ナノ粒子の凝集状態や、配列状態の評価法を開発した。そして、博士課程2年から3年にかけての1年間の留学により気相での酸化ナノ粒子還元法、カーボンナノチューブなどの気相合成法をマスターし、液相、気相両手法での合成法、粒子配列状態の評価法などの粉体工学的手法を幅広く理解した博士課程学生の教育事例も構築できた。

両国の研究代表者は、東京農工大学が採択されたリーディング大学院「グリーン・クリーン食料生産」に関わり、採択の過程、及び実施内容の具体化段階で重要な役割を果たしている。当該事業により構築された連携が、同大学院で構想されている新たな博士人材育成プランの策定につながった。

#### 7. 主な論文発表・特許等（5件以内）

※相手側との共著論文についてはその旨備考欄に記載

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	備考
論文	Motoyuki Iijima, Miwa Yamazaki, Yosuke Nomura, Hidehiro Kamiya, "Effect of structure of cationic dispersants on stability of carbon black nanoparticles and further processability through layer-by-layer surface modification", Chem. Eng. Sci., In press	
論文	Yoko Hanada, Shoichi Masuda, Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya, "Analysis of dispersion and aggregation behavior of carbon black particles in aqueous suspension by colloid probe AFM method", Adv. Powder. Technol., in press	
論文	Yosuke Nomura, Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya, "Hydrophobic Group Functionalization of Polyethyleneimine for Controlling Dispersion Behavior of Silicon Carbide Nanoparticles in Aqueous Suspension", J. Am. Ceram. Soc., 95(11), 3448-3454 (2012)	
論文	Yosuke Nomura, Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya, "Dispersion Behavior and Surface Interaction Control of SiC Nanoparticles in Aqueous Media by Using Polymeric Dispersants," Ceramic Transactions, 219, 117-122 (2010)	
論文	Yosuke Nomura, Motoyuki Iijima, Hidehiro Kamiya, "Dispersion Behavior and Surface Interaction Control of SiC Nanoparticles in Aqueous Media by Using Polymeric Dispersants," Ceramic Transactions, 219, 117-122 (2010)	