

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」
平成14年度採択研究代表者

山木 準一

(九州大学先導物質化学研究所 教授)

「ナノ構造単位材料から構成される電力貯蔵デバイスの構築」

1. 研究実施の概要

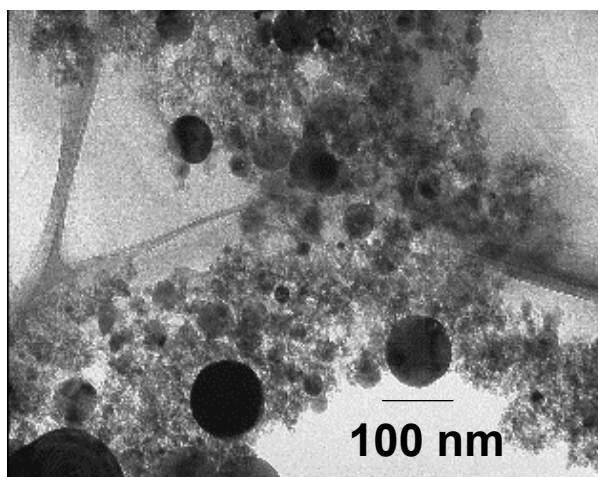
本研究は、ナノ構造の新規構築と制御により、新規機能の発現の学術的解明と、電力貯蔵デバイスであるリチウムイオン電池や金属空気電池・キャパシタの性能向上を目指すものである。これまで、ナノ構造単位材料の合成法と物性制御法、およびデバイスの安全性確立手法について研究を行ってきた。その結果、マイクロ波法により金属ナノ微粒子の合成に成功するとともに、液相レーザーアブレーション法によるリチウムイオン電池正極 LiCoO_2 の超ナノ微粒子化に向けて条件出しを行っている。また、新規焼成法により LiCoO_2 正極のナノ化に成功し、特許を出願するとともに、ナノ化による大電流放電の可能性や開回路電位の変化を検討中である。さらに、ナノ炭素繊維 (tube type) 電極は金属空気電池負極として優れていることを明らかにした。ナノ構造単位材料を用いた電気化学キャパシタの研究においては、逆沈殿法で得られたITOナノ微粒子を用いて大幅な容量増加を達成した。

研究は予定通り進行しており、ナノ構造単位材料の合成法と物性制御法の開発は平成17年度末に完了する見通しである。

2. 研究実施内容

1. ナノ構造単位材料の製造と評価に関する研究 (辻 正治)

[LiCoO_2 微粒子-リチウムイオン二次電池正極] 水中に懸濁した LiCoO_2 粉末にレーザー光を照射したところ、平均約 $8\ \mu\text{m}$ と $0.2\ \mu\text{m}$ の二つの分布に変化した。上澄み液には、 $10\text{--}100\ \text{nm}$ の微粒子が生成が確認出来た (右図)。組成分析結果から、Liの一部が水中に溶出し、ナノ微粒子の一部が貧Liとなっていることが示唆された。Liの減少を抑制するため、溶媒

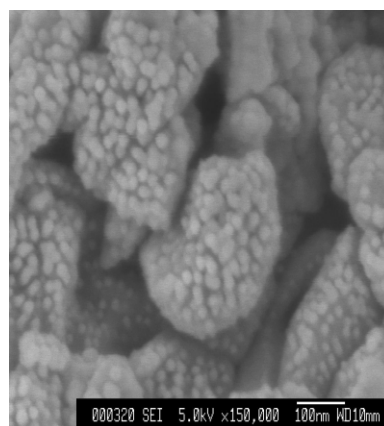


種の検討を行っている。

[金属微粒子-金属空気電池負極] マイクロ波法による金と銀のナノ材料の作製を検討し、60–90 nmの金ナノ結晶や、直径約40 nm、長さが500 nm以上の銀ナノワイヤーの作成に成功した。

2. ナノ構造単位材料を用いたリチウムイオン二次電池の研究 (山木 準一)

[LiCoO₂正極のナノ化] 新規焼成法によりLiCoO₂正極のナノ化の可能性を見出し、現在特許出願中である。右図に示すように15 nm程度の細かい粒子が固まった構造になっている。粒径の制御も容易で、今後、限界細小粒径や挑戦や粒子の分離を検討する。



合成したLiCoO₂のSEM像

[LiCoO₂正極のナノ化による開回路電位の変化] 静電ポテンシャルによるLiNiO₂の電位の計算を行った所、10 nm以下のナノ粒子で電位が変化する可能性があることが予想された。また、層面内の大きさを減らすと電位が上昇し、層の厚みを減らすと電位低下することが予想された。

同じ結晶構造を持つLiCoO₂ではLiNiO₂と同様の傾向が見られると予想できるので、実験を行った。ナノ粒径 (15–30 nm) のLiCoO₂正極では、粒径5 μmのLiCoO₂正極より10 mVほど高い開回路電位を示した。今後、さらに詳細な検討を行う。

[LiCoO₂正極のナノ化による大電流放電の可能性]

電極の特性はLiCoO₂の粒径以外にポロシティや電極厚みに大きく依存するので、これらのファクターを出来るだけ同じにして比較した。粒径30 nm以下のナノLi_xCoO₂電極では、粒径5 μmの電極に比べて、6 mA/cm²放電では容量は増加しなかったが、12 mA/cm²放電は容量は50–80%増加した。

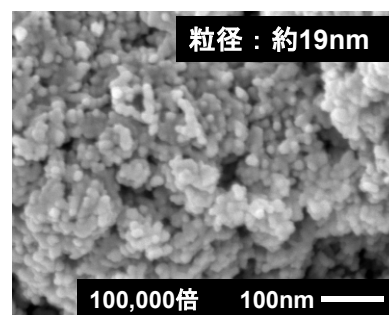
[新規正極材料] 安価な鉄源を用いたFePO₄やLiFePO₄の乾式メカニカルミリングあるいは焼成前の炭素プレカーサ混入により、数ナノオーダーの炭素コートが形成でき、容量の増加を達成出来た。

3. ナノ構造単位材料を用いた金属空気電池の研究 (山木 準一)

天然黒鉛 (直径約100 μm)、アセチレンブラック (直径約100 nm)、気相成長炭素繊維 (直径約100 μm)、および2種のナノ炭素繊維 (tube typeおよびplatelet type; 直径約10 nm)に鉄粉を混合し、炭素の種類による変化を検討した。電極のサイクリックボルタモメトリーにより、サイクル数の増加とともに鉄の電気化学反応の電流が増加し、ナノ炭素繊維 (tube type) 電極では、より大きな電流が得られ、また充放電ピークの幅も非常に狭くなっていることが分かった。このことから、ナノ炭素繊維 (tube type) 電極は金属空気電池負極として優れていることが分かった。

4. ナノ構造単位材料を用いた電気化学キャパシタの研究 (三浦 則雄)

[ITO /カーボン複合電極] 硝酸塩分解法で得られた粒径40-50 nmの ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt}\% \text{ SnO}_2$) 粒子をカーボンに5 wt%添加した場合には、カーボン単独電極の174 F/gと比較して比容量の向上は小さく、200 F/g程度であった。一方、逆沈殿法で得られた約19 nm のITOナノ粒子



逆沈殿法によるITOナノ粒子のFE-SEM像

(右図参照) を5 wt%添加した場合には305 F/gを示し、約75%も比容量が増加した。また、この複合電極の長期充放電特性を検討した結果、500サイクル後でもカーボン単独の場合に比べて約60%の比容量増加が見られた。

[金属酸化薄膜単独電極] 金属硝酸塩を用いたスピコート法により得られた5種類の金属酸化薄膜電極を用いて、pHの異なる5種類の電解液中において比容量測定を行った結果、 In_2O_3 電極を1 M Na_2SO_3 溶液で測定したときに、31 F/g という比較的大きな比容量を示すことがわかった。一方、電析法により作製した In_2O_3 電極については、CV曲線はスピコート法の場合よりも可逆的であり、その形状も短形に比較的近いことがわかった。また、比容量も電位走査速度が100 mV/sの時に、スピコート法の場合の約3倍という良好な値を示すことを見出した。

3. 研究実施体制

山木グループ

- ① 研究分担グループ長：山木 準一 (九州大学先導物質化学研究所 教授)
- ② 研究項目：ナノ構造単位材料を用いたリチウムイオン二次電池および金属空気電池の研究

(参考) グループ分けをしていないので、参考のためサブグループ長を示す。

サブグループ長：辻 正治 (九州大学先導物質化学研究所 教授)

ナノ構造単位材料の製造と評価に関する研究

サブグループ長：三浦 則雄 (九州大学産学連携センター 教授)

ナノ構造単位材料を用いた電気化学キャパシタの研究

4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

(1) 論文発表

- T. Tsuji, N. Watanabe, and M. Tsuji, "Laser induced morphology change of silver colloids: formation of nano-size wires", Applied Surface Science, 211(1-4), 189-193 (平成15年 4月)
- M. Ihara, B.T. Hang, K. Sato, M. Egashira, S. Okada, and J. Yamaki, "Properties of carbon anodes and thermal stability in LiPF₆/methyl difluoroacetate electrolyte", J. Electrochem. Soc., 150 (11), A1476-A1483

(平成15年11月)

- M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, and T. Tsuji, "Preparation of gold nanoplates by a microwave-polyol method", *Chemistry Letters*, 32(12), 1114-1115 (平成15年12月)
- M. Egashira, T. Kiyabu, I. Watanabe, S. Okada, and J. Yamaki, "The effect of additives for room temperature molten salt-based lithium battery electrolytes", *Electrochemistry*, 71(12), 1114-1116 (平成15年12月)
- S. Okada, S. Sawa, Y. Uebo, M. Egashira, and J. Yamaki, "Charge-discharge mechanism of LiCoPO_4 cathode for rechargeable lithium batteries", *Electrochemistry*, 71(12), 1136-1138 (平成15年12月)
- T. Kawamura, T. Sonoda, S. Okada, and J. Yamaki, "Improvement of the stability of LiPF_6 electrolytes toward water by the addition of LiCl ", *Electrochemistry*, 71(12), 1139-1141 (平成15年12月)
- J. Yamaki, T. Tanaka, M. Ihara, K. Sato, I. Watanabe, M. Egashira, and S. Okada, "Thermal stability of methyl difluoroacetate as a novel electrolyte solvent for lithium batteries electrolytes", *Electrochemistry*, 71(12), 1154-1156 (平成15年12月)
- H. Ago, R. Azumi, S. Ohshima, H. Kataura, M. Yumura, "STM study of molecular adsorption on single-wall carbon nanotube surface", *Chem. Phys. Lett.*, 383(5,6) 469-474 (平成16年1月).
- Meijing Zou; Masaki Yoshio; S. Gopukumar, Jun-ichi Yamaki. "Synthesis of High-Voltage (4.5 V) Cycling Doped LiCoO_2 for Use in Lithium Rechargeable Cells", *Chemistry of Materials*, 15(25), 4699-4702 (平成15年12月).
- Shigeto Okada, Toshiyuki Tonuma, Yasushi Uebo and Jun-ichi Yamaki, "Anode properties of calcite-type MBO_3 (M:V, Fe)," *J. Power Sources*, 119-121, 621-625 (平成15年7月).
- Nick Iltchev, Yike Chen, Shigeto Okada and Jun-ichi Yamaki, " LiFePO_4 storage at room and elevated temperatures", *J. of Power Sources*, 119-121, 749-754 (平成15年7月).
- Jun-ichi Yamaki, Yasunori Baba, Noriko Katayama, Hideyasu Takatsuji, Minato Egashira and Shigeto Okada, "Thermal stability of electrolytes with Li_xCoO_2 cathode or lithiated carbon anode", *J. Power Sources*, 119-121, 789-793 (平成15年7月).
- M. Egashira, S. Okada, and J. Yamaki, "On the cycle behavior of various graphitic negative electrodes in a propylene carbonate-based electrolyte for lithium ion batteries", *J. Power Sources*, 124 (1): 237-240 (平成15年10月).

○ M. Tsuji, Y. Nishizawa, M. Hashimoto, and T. Tsuji, “Syntheses of Silver Nanofilms, Nanorods, and Nanowires by a Microwave-Polyol Method in the Presence of Pt Seeds and Polyvinylpyrrolidone”, Chemistry Letters, 33(4) 370-371 (平成16年4月)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：3件 (CREST研究期間累積件数：3件)