

「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

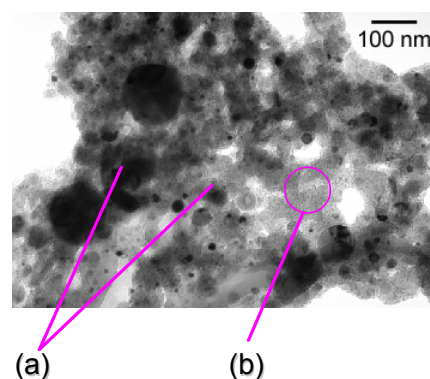
本研究は、ナノ構造の新規構築と制御により、新規機能の発現の学術的解明と、電力貯蔵デバイスであるリチウムイオン電池や金属空気電池・キャパシタの性能向上を目指すものである。これまで、ナノ構造単位材料の合成法と物性制御法、およびデバイスの安全性確立手法について研究を行ってきた。その結果、Liの含有量が不足するものの、液相レーザーアブレーション法によるリチウムイオン電池正極 LiCoO_2 の超ナノ微粒子化に成功した。また、焼成法による LiCoO_2 正極のナノ化の限界を追求し、これを用いたリチウムイオン電池用正極は、1分30秒で完全放電を達成出来、大電流取得に向け大きく前進した。さらに、種々のナノ炭素上に酸化鉄を含浸担持した金属空気電池負極は、大きな充放電電流を得ることができ、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、種々の手法を検討した結果、高速の電位走査電析法により作製した酸化インジウムや酸化マンガン薄膜電極を用いたときに、従来よりも高い容量を得ることができた。

研究は、ほぼ予定通り進行しており、今後は、ナノ化技術をエネルギーデバイスに適用した場合の高機能化と新機能開拓についての研究に重点を移す

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 ナノ粒子化] ナノ粒子の組成変化を抑制するため、組成の詳細な解析と変化の機構を行った。右図に示すように生成したナノ粒子には(a)球形と(b)不定形の2種類のナノ粒子が含まれ、組成もそれぞれ LiCoO_2 、 Co_3O_4 であることが明らかになった。后者はプラズマ過程における溶媒との反応によって生成していると考えられ、溶媒種に有機溶媒やLi飽和溶液を用いることにより生成をある程度抑制できることがわかった。



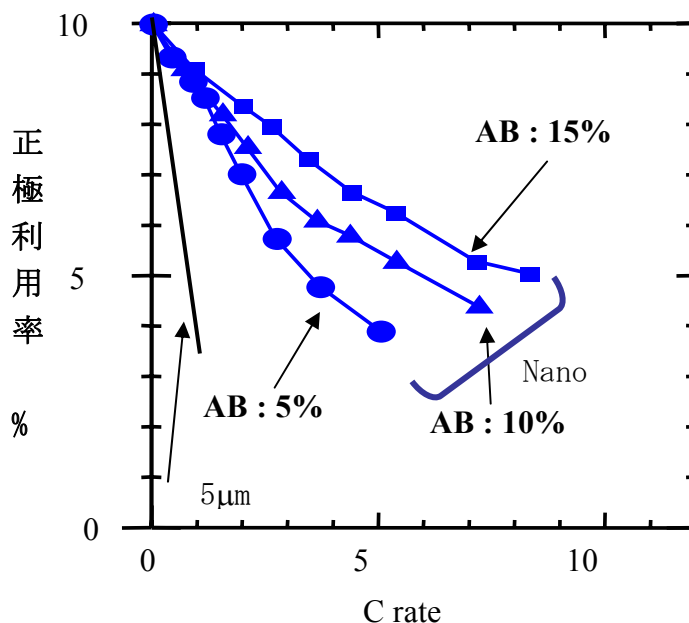
[コバルト酸化物ナノ粒子化] 液相レーザーアブレーションにおける組成変化の機構を調べるためコバルト酸化物のナノ粒子化を行った。水、エタノール、ヘキサンなどの溶媒種に依存した組成変化が起こることを明らかにし、アブレーション過程における物質の分解、溶媒との反応、脱離についての知見が得られた。

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] 昨年度、新規焼成法によりLiCoO₂正極粒子は15 nmまでのナノ化出来たが、今年度は4 nmを達成した。電極作成が困難で、今後、改善し特性を評価する。

[LiCoO₂正極のナノ化による大電流放電の可能性]

直径20 nmのナノLiCoO₂正極を用い導電材 (AB:アセチレンブラック) 量を変える事で大電流放電が可能となり、1分30秒で完全放電する40 C(C rare)で容量 (正極利用率) は70 %を維持する事が出来た。



[新規正極材料] 安価な鉄源を用いたFePO₄やLiFePO₄などのオリビン系正極の利用のため、ナノ化を関東電化工業株式会社と共同で検討中である。また、その他正極材料のナノ化を、インドの国立電気化学中央研究所と共同で検討中である。

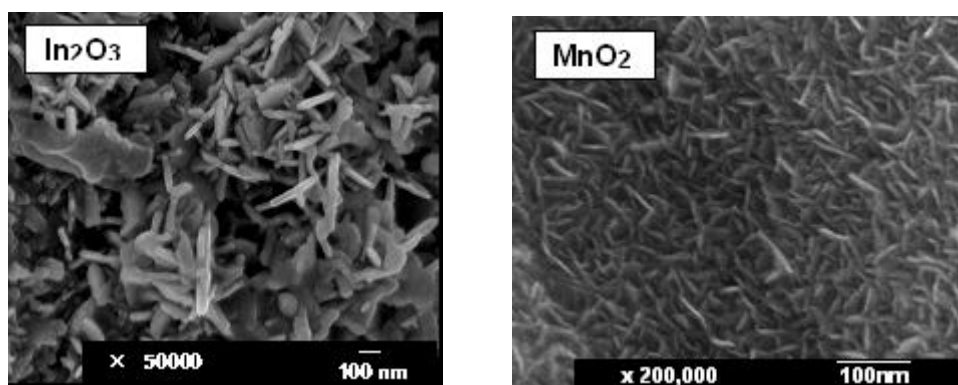
3) ナノ構造単位材料を用いた金属空気電池の研究 (江頭 港)

炭素の表面に微粒子上の鉄塩を高度に分散させた複合材料の構築を目的として、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)に硝酸鉄を含浸担持し、400℃で焼成して酸化鉄-炭素複合材料の調製を試みた。この複合材料につき空気電池の負極特性をサイクリックボルタンメトリーで評価したところ、鉄と炭素を混合した材料を用いた場合に比べ大きな充放電電流を得ることができた。鉄-炭素混合電極、および上記の複合電極につき定電流充放電により電極特性を詳細に検討した。この中ではtube type CNFに酸化鉄を含浸担持した電極が、約150 mAh/gと最も高い充放電容量を安定して示した。

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)

カーボンを全く用いずに、従来のRuO₂ などの高価な材料ではなく、In₂O₃ やMnO₂のような安価な酸化物薄膜を電位走査電析法により作製した。まず、これまでに全く報告例のないIn₂O₃電極については、サイクリックボルタモグラム (CV) の形状は短形に比較的近

かった。CV測定時の電位走査速度が、車載用として要求される500 mV/sという高速においても、この電極は90 F/gという比較的良好な比容量を示すことを初めて見出した。この場合、SEM写真に示すようにポーラスな構造を有する In_2O_3 薄膜が形成されていた。一方、



MnO_2 については、比容量は電析時の電位走査速度に大きく依存することがわかった。高速の電位走査速度で電析した時には、SEM写真からわかるようにナノ構造を示すアモルファス MnO_2 薄膜の形成が見られた。この場合には、これまでの報告値よりもかなり高いキャパシタ特性を示すことがわかった。

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電気化学キャパシタの研究

(参考)

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

江頭グループ

- ① 研究分担グループ長：江頭 港（山口大学工学部応用化学工学科、助教授）
- ② 研究項目：ナノ構造単位材料を用いた金属空気電池の研究

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

国際論文

- Takeshi Tsuji, Toshihiko Kakita, Taro Hamagami, Tetsuya Kawamura, Junichi Yamaki, Masaharu Tsuji, “Preparation of Nanoparticles of LiCoO_2 Using

Laser Ablation in Liquids”、*CHEMISTRY LETTERS* 33 (9): 1136-1137 (2004年9月).

- K. R. Prasad, K. Koga, N. Miura、 “Electrochemical Deposition of Nanostructured Indium Oxide : High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitors”、*Chem. Mater.*, 16, 1845-1847 (2004年4月).
- N. Miura, S. Oonishi, K. R. Prasad、 “Indium Tin Oxide/Carbon Composite Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors”、*Electrochemical and Solid-State Letter*, 7 (8), A247-A249 (2004年6月).
- K. R. Prasad, N. Miura、 “Potentiodynamically Deposited Nanostructured Manganese Dioxide as Electrode Material for Electrochemical Redox Supercapacitors”、*Journal of Power Sources*, 135, 354-360 (2004年4月).
- K. R. Prasad, N. Miura、 “Electrochemically Synthesized MnO₂-Based Mixed Oxides for High Performance Redox Supercapacitors”、*Electrochemistry Communications*, 6, 1004-1008 (2004年8月).
- K. R. Prasad, N. Miura、 “Electrochemical Synthesis and Characterization of Nanostructured Tin Oxide for Electrochemical Redox Supercapacitors”、*Electrochemistry Communications*, 6, 849-852 (2004年7月).
- M. Tsuji, Y. Nishizawa, M. Hashimoto, 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, 370-371, (2004年4月).
- T. Tsuji, Y. Tsuboi, N. Kitamura, and M. Tsuji、 “Investigation of Formation Process of Metal Colloids Prepared by Laser Ablation in Water: Observation of Ejection of Matter with Microsecond-Time-Resolved Imaging” *Applied Surface Science*. 229, 365-371, (2004年5月).
- H. Ago, K. Nakamura, S. Imamura, and M. Tsuji “Growth of Double-wall Carbon Nanotubes with Diameter-controlled Iron Oxide Nanoparticles Supported on MgO” *Chemical Physics Letters*, 391, 308-313, (2004年6月).
- M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, T. Tsuji “Synthesis of Gold Nanorods and Nanowires by a Microwave-Polyol Methods”、*Materials Letters*, 58, 2326-2330, (2004年6月).
- T. Tsuji, T. Kakita, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki, M. Tsuji、 “Preparation of Nanoparticles of LiCoO₂ Using Laser Ablation in Liquids”、*Chemistry Letters*, 33, 1136-1137, (2004年9月).
- H. Ago, K. Nakamura, N. Uehara, T. Tsuji、 “Roles of Metal-Support Interaction in Growth of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes Studied with Diameter-Controlled Iron Particles Supported on MgO” *J. Phys. Chem. B*, 108, 18908-18915, (2004

年12月).

- H. Ago, S. Ohshima, K. Tsukuagoshi, M. Tsuji, and M. Yumura, "Formation Mechanism of Carbon Nanotubes in the Gas-phase Synthesis from the Colloidal Solution of Nanoparticles", *Current Applied Physics*, 5, 128-132, (2005年2月).
- K. R. Prasad, N. Miura, "Electrochemically Deposited Nanowhiskers of Nickel Oxide as a High-power Pseudocapacitive Electrode", *Applied Physics Letters*, 85(18), 4199-4201 (2004年11月).
- K. R. Prasad, N. Miura, "Polyaniline-MnO₂ Composite Electrode for High Energy Density Electrochemical Capacitor", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(11), A425-A428 (2004年11月).
- M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, and T. Tsuji, "Microwave-assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solutions", *Chemistry-A European Journal*, 11, 440 (2005年1月).
- Shigeto OKADA, J. Yamaki, "Iron-based cathodes/anodes for Li-ion and post Li-ion batteries" *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 10(7), 1104-1113 (2004年11月).
- K. Shima, M. Ue, J. Yamaki, "Redox mediator as an overcharge protection agent for 4 V class lithium-ion rechargeable cells", *Electrochemistry*, 71(12), 1231-1235 (2003年12月).
- Hitoshi Ota, Kuniyoshi Shima, Makoto Ue and Jun-ichi Yamaki, "Effect of vinylene carbonate as additive to electrolyte for lithium metal anode", *Electrochimica Acta*, 49(4), 565-572. (2004年2月).
- Kazuhiko Takeno, Masahiro Ichimura, Kazuo Takano, Junichi Yamaki and Shigeto Okada, "Quick testing of batteries in lithium-ion battery packs with impedance-measuring technology", *J. Power Sources*, 128(1), 67-75 (2004年3月)
- Zou MJ, Yoshio M, Gopukumar S, Yamaki J "Synthesis and electrochemical performance of high voltage cycling (LiMCoO₂)-Co-0.05-0-0.95 as cathode material for lithium rechargeable cells", *ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE LETTERS*, 7(7), A176-A179 (2004年7月).
- Eui-Sun Hong, Shigeto Okada, Takaki Sonoda, S. Gopukumar, and Jun-ichi Yamaki, "Thermal Stability of Electrolytes with Mixtures of LiPF₆ and LiBF₄ Used in Lithium-Ion Cells", *J. Electrochem. Soc.*, 151(11), A1836-A1840 (2004年11月).
- Hitoshi Ota, Yuuichi Sakata, Yumiko Otake, Kuniyoshi Shima, Makoto Ue, and Jun-ichi Yamaki, "Structural and Functional Analysis of Surface Film on Li

Anode in Vinylene Carbonate-Containing Electrolyte”, *J. Electrochem. Soc.*, 151(11), A1778-A1788 (2004年11月).

- Minato Egashira, Shigeto Okada, Jun-ichi Yamaki, Diego Alejandro Dri, Francesco Bonadies and Bruno Scrosati, “The preparation of quaternary ammonium-based ionic liquid containing a cyano group and its properties in a lithium battery electrolyte”, *Journal of Power Sources*, 138 (1-2), 240-244, (2004年11月).
- J. Yamaki, T. Tanaka, I. Watanabe, M. Egashira, S. Okada, “Inhibition Effect of Aluminum Corrosion by Use of Lithium Imide/Methyl Difluoroacetate Electrolyte for Use in Li Cells”, *Proceedings of the sixth China international battery fair*, Beijing China, (2004年4月).
- N. Yoshimoto, H. Nomura, T. Shirai, M. Ishikawa and M. Morita, “Ionic Conductance of Gel Electrolyte Using a Polyurethane matrix for Rechargeable lithium Batteries”, *Electrochimica Acta*, 50(2-3), 275-279 (2004年1月).
- M. Morita, Jin-Li Qiao, N. Yoshimoto and M. Ishikawa, “Application of Proton Conducting polymeric Electrolytes to Electrochemical Capacitors”, *Electrochimica Acta*, 50(2-3), 837-841(2004年2月).
- M. Morita, T. Shirai, N. Yoshimoto and M. Ishikawa, “Ionic Conductance Behavior of Polymeric Gel Electrolyte Containing Ionic Liquid Mixed with Magnesium Salt”, *J. Power Sources*, 139(1-2), 351-355 (2004年7月).

国内論文

- 辻 正治、辻 剛志、橋本昌幸、西澤 幸、“マイクロ波照射下での金属ナノ材料の合成”、*放射線化学*、77, 8-17, (2004年4月).
- 辻 剛志、辻 正治、“水中レーザーアブレーションによる金属ナノ構造体の創製”、*レーザー研究*、特集号、33, 36-40, (2005年1月).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：1件 (CREST研究期間累積件数：5件)