

「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 正極のナノ化ナノ化の限界を追求し、25C の大電流放電で、正極利用率 80% を達成 (他機関では、70%) 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、容量 500mAh/g を達成 (他機関では 300mAh/g) 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、約 400 F/g の容量を達成 (他機関では約 250F/g) した。

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) ナノ構造単位材料を用いたリチウムイオン二次電池の研究 (山木 準一)

電気自動車用の加速性能を向上させ、快適な乗り心地を得るため、リチウムイオン電池を大電流放電可能とする研究を行っている。反応面積増加のため、正極活物質である LiCoO_2 の焼成法によるナノ化の限界を検討した。通常の焼成法ではナノ化は困難なため、リチウム過剰法 (特許出願中 特開 2003-229126) という新規手法を検討し、混合物ではあるが 3 nm 程度の微粒子を得る事に成功した (図 1)。20 nm 程度のナノ化 LiCoO_2 を用いて、市販のリチウムイオン電池と同じ手法で正極シートを作製し、

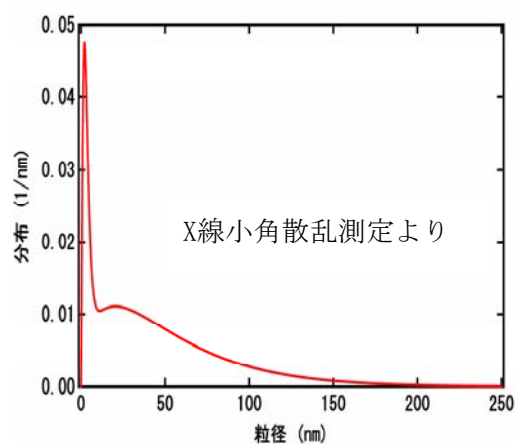


図 1 LiCoO_2 の粒径分布

25C の大電流放電で（2 分 24 秒で放電完了）、正極利用率 80%を達成（小電流放電時の容量の 80%を維持）した（図 2）。他機関では、25C の大電流放電では、正極利用率 70%であり、これを凌ぐ特性が、ナノ化 LiCoO_2 を用いる事で達成できることが実証された。しかし、実験結果は、 LiCoO_2 の粒径や電極厚さ、電極内の空隙率、導電剤として混合するアセチレンブラック (AB) の量など多くのパラメータにより複雑に影響され、傾向がつかめないことが分かった。そのため、これらのパラメータを考慮した多孔体電極理論を用いて理論計算を行い、実験結果の整理を開始した。

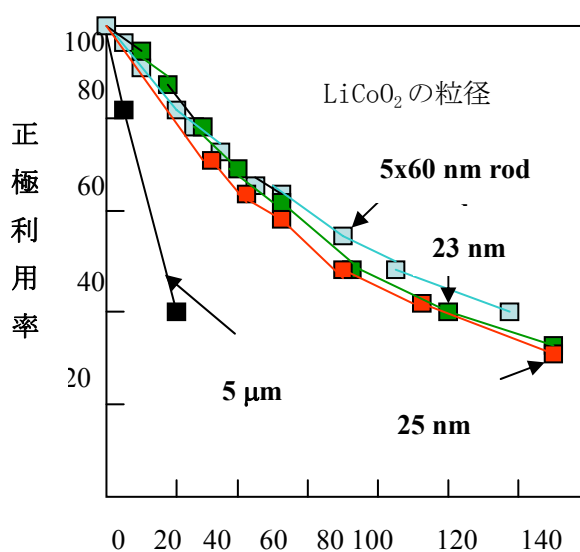


図 2 正極利用率の放電速度依存性

2) ナノ構造単位材料の製造と評価に関する研究（辻 正治）

図 3 に LiMn_2O_4 を水中に分散しアブレーションを行うことによって生成した TEM 像を示す。生成物の粒径や形状は LiCoO_2 と比較して大きな差は見られなかった。一方、 LiMn_2O_4 と LiCoO_2 のナノ粒子生成効率を見積もったところ、それぞれ 6、2%であり、 LiCoO_2 と比較すると 3 倍に増加した。また、組成分析の結果、Li の溶出は LiCoO_2 に比べて少ないことが明らかになった。すなわち、 LiMn_2O_4 は LiCoO_2 に比べて、「機械的に分解しやすい」材料であると言える。今後このような生成効率と材料物性との関係を明らかにする予定である。

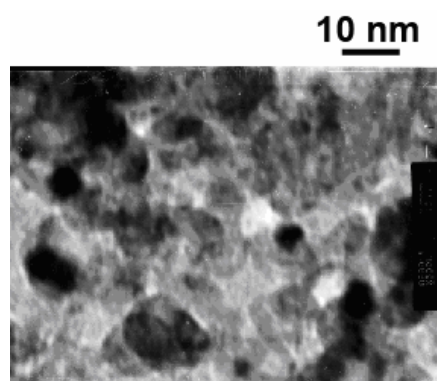


図 3: LiMn_2O_4 の水中レーザーアブレーションによって生成したナノ粒子

電池の放電特性では、 LiCoO_2 が原料に比べて容量低下を示しているのに対し、 LiMn_2O_4 では変化は小さかった。Li の溶出量の違いが原因であると考えられる。今後ナノ粒子の含有率を増加させ、ナノ粒子化の影響をより明らかに評価する予定である。

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）

鉄／ナノ炭素複合電極の更なる特性向上を企図して、電極あるいは電解液に種々の硫化物を添加した。ナノ炭素 Tube-CNF あるいはアセチレンブラック上に酸化鉄を担持した複合電極について、 K_2S を 0.1 M 含むアルカリ水溶液中で定電流充放電試験を行うことにより、

酸化鉄に対し 500 mAh/g 以上の放電容量を達成した。従来の 300 mAh/g に比べ本検討により容量の大幅な改善が見られた。更なる鉄／ナノ炭素複合電極の利用効率およびサイクル特性の改善に向けて、ナノ炭素の分散状態の改善を試みた。ナノ炭素に超音波分散前処理を施したところ、分散溶媒および時間を適切に選択することにより、鉄の酸化還元電流が増大し効果が確認された。

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)

電気化学キャパシタに用いる電極材料として、遷移金属酸化物、カーボンナノチューブ、導電性高分子などを取り上げ、それらのナノ構造物よりなる電極薄膜を主に電析法により作製した。図 4 には、従来報告のある定電位電析法と定電流電析法、および独自の高速電位走査電析法により得られた各酸化マンガン電極の比容量を比較して示した。400 mV/s という速い電位走査速度で電析した場合において、約 400 F/g もの高比容量が得られることがわかった(従来のこの系の最高値は 250 F/g)。次に、導電性高分子の一種であるポリアニリンをカーボンナノチューブ (CNT) 上に電析させた複合材料を作製し、キャパシタ特性について検討を加えたところ、CNT 上にポリアニリンを 73 wt% の割合で電析した場合には、440 F/g (従来のこの系の最高値は 310 F/g) という高い比容量が得られた。

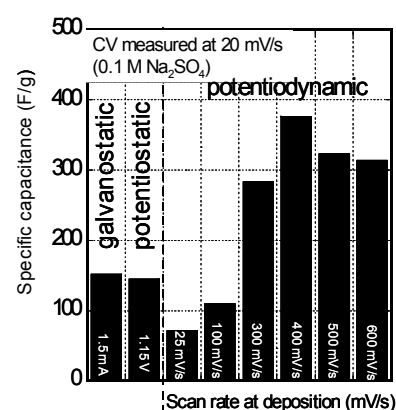


図 4 種々の条件下で電析した MnO₂ 薄膜電極の比容量の比較

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 (九州大学先端物質化学研究所、教授)
- ②研究項目：リチウムイオン電池用正負極ナノ活物質の作製と評価

「辻」グループ

- ①研究分担グループ長：辻 正治 (九州大学先端物質化学研究所、教授)
- ②研究項目：金属および酸化物ナノ微粒子の液相レーザーアブレーション法・マイクロ波加熱法による合成

「江頭・山木」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：金属空気電池用負極の作製と評価

「三浦」グループ

①研究分担グループ長：三浦 則雄（九州大学産学連携センター、教授）

②研究項目：電気化学キャパシタ用電極の作製と評価

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文（原著論文）発表

- M. Morita, T. Shirai, M. Egashira, N. Yoshimoto, “Conductance Behavior of Polymeric Ion-gel Containing Magnesium Salt”, *Electrochemistry*, 73(8), 579-581 (2005 年 8 月)
- M. Egashira, H. Shimomura, N. Yoshimoto, M. Morita, J. Yamaki, “Effect of Carbonate Additives on the Conductivity of Lithium Salt Solution of Ionic Liquid”, *Electrochemistry*, 73(8), 585-588 (2005 年 8 月)
- I. Murayama, N. Yoshimoto, M. Egashira, M. Morita, Y. Kobayashi, M. Ishikawa, “Characteristics of Electric Double Layer Capacitors with an Ionic Liquid Electrolyte Containing Li ion”, *Electrochemistry*, 73(8), 600-602 (2005 年 8 月)
- M. Egashira, S. Okada, J. Yamaki, N. Yoshimoto, M. Morita, “Effect of small cation addition on the conductivity of quaternary ammonium-based ionic liquid”, *Electrochimica Acta*, 50(18), 3708-3712 (2005 年 6 月)
- N. Yoshimoto, T. Shirai, M. Morita, “A novel polymeric gel electrolyte systems containing magnesium salt with ionic liquid”, *Electrochimica Acta*, 50(19), 3866-3871 (2005 年 6 月)
- T. Tsuji, T. Higuchi, and M. Tsuji, “Laser-induced structural conversions of silver nanoparticles in water — Formation of nanorods and nanoprisms —”, *Chemistry Letters*, 34(4), 476-477 (2005 年 4 月)
- T. Tsuji, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki, and M. Tsuji, “Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids: Influence of solvent on composition of prepared nanoparticles”, *Applied Surface Science*, 243(1-4), 216-221 (2005 年 4 月)
- H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito, M. Yumura, and M. Tsuji, “CVD growth of single-walled carbon nanotubes with narrow diameter distribution over Fe/MgO catalyst and their fluorescence spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry B*, 109(20), 10035-10041 (2005 年 5 月)
- H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, N. Uehara, and M. Tsuji, “Aligned growth of isolated single-wall carbon nanotubes programmed by atomic arrangement of substrate surface” *Chemical Physics Letters*, 408, 433-438 (2005 年 6 月)
- S. Kubo, Z. Gu, K. Takahashi, A. Fujishima, H. Segawa, O. Sato, “Control of the optical properties of liquid crystal-infiltrated inverse opal structures using photo irradiation and/or an electric field” *Chemistry of Materials*, 17, 2298-2309 (2005 年 5 月)
- Z. Gu, Y. H. Yu, H. Zhang, H. Chen, Z. Lu, A. Fujishima, O. Sato, “Self-assembly of

- monodisperse spheres on substrates with different wettability” *Apply. Phys. A.* 81, 47-49 (2005 年 6 月)
- M. Zou, M. Yoshio, S. Gopukumar, and J. Yamaki, “Performance characteristics of Li/Li1+xCoO2 cells”, *Materials Research Bulletin*, 40 (4): 708-714 (2005 年 4 月)
 - B. T. Hang, M. Egashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, S-H Yoon, and I. Mochida, “The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal-air battery anode”, *J. Power Sources*, Volume 143, Issues 1-2, Pages 256-264 (2005 年 4 月)
 - T. Doi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, “Lithium-ion transfer at an electrolyte/heat-treated non-graphitizable carbon electrode interface”, *J. Electrochem. Soc.*, 152(8), A1521-A1525 (2005 年 8 月)
 - T. Doi, K. Takeda, T. Fukutsuka, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, “Surface modification of graphitized carbonaceous materials by electropolymerization of thiophene and their effects on electrochemical properties”, *Carbon*, 43(11), 2352-2357 (2005 年 9 月)
 - M. Egashira, S. Okada, Y. Korai, J. Yamaki, I. Mochida, “Toluene-insoluble fraction of fullerene-soot as the electrode of a double-layer capacitor”, *J. Power Sources*, 148, 116-120 (2005 年 9 月)
 - T. Kawamura, M. Makidera, S. Okada, K. Koga, N. Miura, J. Yamaki, “Effect of nano-size LiCoO2 cathode powders on Li-ion cells” *J. Power Sources*, 146, 27-32 (2005 年 8 月)
 - S. Okada, T. Yamamoto, Y. Okazaki, J. Yamaki, M. Tokunaga and T. Nishida, “Cathode properties of amorphous and crystalline FePO4”, *J. Power Sources*, 146, 570-574 (2005 年 8 月)
 - S. Okada, M. Ueno, Y. Uebou and J. Yamaki, “Fluoride phosphate Li2CoPO4F as a high-voltage cathode in Li-ion batteries”, *J. Power Sources*, 146, 565-569 (2005 年 8 月)
 - ZH. Ni, HZ. Kou, L. Zheng, YH. Zhao, LF. Zhang, RJ. Wang, AL. Cui, O. Sato, “Assembly of azido- or cyano-bridged binuclear complexes containing the bulky [Mn(phen)2]2+ building block: Syntheses, crystal structures, and magnetic properties”, *Inorg. Chem.* 44, 4728-4736 (2005 年 6 月)
 - M. Suda, Y. Miyazaki, Y. Hagiwara, O. Sato, S. Shiratori, Y. Einaga, “Photoswitchable magnetic layer-by-layer films consisting of azobenzene derivatives and iron oxide nanoparticles”, *Chem. Lett.* 34, 1028-1029 (2005 年 7 月)
 - M. Taguchi, K. Yamada, K. Suzuki, O. Sato, Y. Einaga, “Photoswitchable magnetic nanoparticles of prussian blue with amphiphilic azobenzene”, *Chem. Mater.*, 17, 4554-4559 (2005 年 8 月)
 - V. Gupta, N. Miura, “Large-area network of polyaniline nanowires prepared by potentiostatic deposition process”, *Electrochemistry Communications*, 7(10), 995-999 (2005 年 10 月)
 - V. Gupta, N. Miura, “Electrochemically deposited polyaniline nanowire’s network a

- high-performance electrode material for redox supercapacitor” *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(12)A630-A632 (2005 年 12 月)
- M. Egashira, M. Nakagawa, I. Watanabe, S. Okada and J. Yamaki, “Cyano-containing quaternary ammonium-based ionic liquid as a ‘co-solvent’ for lithium battery electrolyte ” *J. Power Sources*, 146, 685-688 (2005 年 8 月)
 - B. T. Hang, T. Watanabe, M. Eashira, S. Okada, J. Yamaki, S. Hata, S-H. Yoon, I. Mochida, “The electrochemical properties of Fe₂O₃-loaded carbon electrodes for iron–air battery anodes ” *J. Power Sources*, 150, 261-271 (2005 年 10 月)
 - K. Takahsshi, H.B.Cui, H. Kobayashi, Y. Einaga, O. Sato, “The Light-induced Excited Spin State Trapping Effect on Ni(dmit)₂ Salt with an Fe(III) Spin-crossover Cation: [Fe(qsal)₂][Ni(dmit)₂] · 2CH₃CN” *Chem. Lett.* 34, 1240-1241 (2005 年 9 月).
 - S. Hayami, G. Juhász, Y. Maeda, T. Yokoyama, O. Sato, “Novel Structure and magnetic property for 1-D Iron(II)-Manganese(II) LIESST Compound Bridged by Cyanide” *Inorg. Chem.* 44, 7289-7291 (2005 年 10 月).
 - T. Yamamoto, Y. Umemura, O. Sato, Y. Einaga, “Observation of the Anisotropic Photoinduced Magnetization Effect in Co-Fe Prussian Blue Thin Films Fabricated by Using the Clay Langmuir-Blodgett Films as a Template” *J. Am. Chem. Soc.* 127, 16065-16073 (2005 年 11 月).
 - Z.-H. Ni, H.-Z. Kou, L.-F. Zhang, C. Ge, A.-L. Cui, R.-J. Wang, Y.-D. Li, O. Sato, “[Mn^{III}(salen)]₆[Fe^{III}(bpmb)(CN)₂]₆·7H₂O: a Unique Cyanide-Bridged Nanosized Molecular Wheel” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 44, 7742-7745 (2005 年 12 月).
 - M. Tsuji, N. Miyamae, K. Matsumoto, S. Hikino, and T. Tsuji, “Rapid formation of novel Au core-Ag shell nanostructures by a microwave-polyol method” *Chem. Lett.*, 34(11), 1518-1519 (2005 年 11 月)
 - M. Tsuji, K. Matsumoto, T. Tsuji, and H. Kawazumi, “Rapid synthesis of gold nanostructures by a microwave-polyol method with the assistance of C_nTAB (*n* = 10, 12, 14, 16) or C₁₆PC” *Mater. Lett.*, 59(29-30), 3856-3860 (2005 年 12 月)
 - T. Kawamura, T. Tanaka, M. Egashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, “Methyl Difluoroacetate Inhibits Corrosion of Aluminum Cathode Current Collector for Lithium Ion Cells”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(9) A459-A463 (2005 年 9 月)
 - B. T. Hang, T. Watanabe, M. Eashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, “Comparative Study of Fe₂O₃-Nanoloaded Carbon and Fe₂O₃-Nano/Carbon Mixed Composites for Iron-Air Battery Anodes”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(9) A476-A480 (2005 年 9 月)
 - J. Yamaki, M. Makidera, T. Kawamura, M. Egashira, S. Okada, “Voltage prediction of nano-sized LiNiO₂ cathode for use in Li-ion cells”, *J. Power Sources*, 153(2), 245-250 (2006 年 2 月)

- T. Yoshida, M. Takahashi, S. Morikawa, C. Ihara, H. Katsukawa, T. Shiratsuchi, J. Yamaki, “Degradation Mechanism and Life Prediction of Lithium-Ion Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, 153(3), A576-A582 (2006 年 3 月) .
- A. Sivashaumugam, R. Thirunakaran, M. Zou, M. Yoshio, J. Yamaki, S. Gopu Kumar, “Glycine-Assisted Sol-Gel Combustion Synthesis and Characterization of Aluminum-Doped LiNiVO_4 for Use in Lithium-Ion Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, 153(3), A497-A503 (2006 年 3 月) .
- Izumi Watanabe and Jun-ichi Yamaki, "Thermalgravimetrimass spectrometry studies on the thermal stability of graphite anodes with electrolyte in lithium-ion battery”, *Journal of Power Sources*, 153(2), 402-404 (2006 年 2 月)
- V. Gupta, N. Miura, “High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline”, *Materials Letters*, 60, 1466-1469 (2006 年 3 月)
- S. Hayami, T. Kawahara, Y. Maeda, K. Inoue, O. Sato “Influence of the Intermolecular Interaction on Photo-induced Spin-transition of $[\text{Fe}(\text{R-pap})_2]\text{X}$ ” *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 266, 521-525 (2005 年 11 月).
- Z.H. Ni, H.Z. Kou, L.F. Zhang, W.W. Ni, Y.B. Jiang, A.L. Cui, J. Ribas, O. Sato “*mer*- $[\text{Fe}(\text{pcq})(\text{CN})_3]$: A novel Cyanide-containing Building Block and its Application to Assembling Cyanide-bridged Trinuclear $(\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}})\text{-Mn}^{\text{II}}$ Complexes [$\text{pcq}^- = 8\text{-(pyridine-2-carboxamido)quinoline anion}$ ” *Inorg. Chem.* 44, 9631-9633 (2005 年 12 月).
- J. Tao, H. Maruyama, O. Sato “Valence tautomeric transitions with thermal hysteresis around room temperature and photoinduced effects observed in a cobalt-tetraoxolene complex”, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 1790-1791 (2006 年 2 月)
- A. Sivashanmugam, R. Thirunakaran, Meijing Zou, Masaki Yoshio, Jun-ichi Yamaki, and S. Gopukumar, “Glycine-Assisted Sol-Gel Combustion Synthesis and Characterization of Aluminum-Doped LiNiVO_4 for Use in Lithium-Ion Batteries” *J. Electrochemical Society*, 153(3), A497-A503 (2006 年 3 月)

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 7 件 (CREST 研究期間累積件数 : 11 件)