

「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、新規のレーザーアブレーション光学系を構築することによってナノ粒子単独で電池特性を評価可能な量の LiCoO_2 および LiMn_2O_4 のナノ粒子を作製することに成功した。また、焼成法(リチウム過剰法)による LiCoO_2 正極のナノ化に加えて、より安価な正極活物質である LiMnPO_4 のリチウム過剰法によるナノサイズ化の可能性を見いだした。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において、充放電に伴う容量低下の改善、および、容量のさらなる向上に向けてナノ炭素の分散性制御を検討した。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、多成分系遷移金属酸化物や導電性高分子などを取り上げ、容量向上を検討した。

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。反応面積を増加させ大電流を取得するため、リチウム過剰法により正極活物質 LiCoO_2 のナノ化に成功し、25C の大電流放電で (2 分 24 秒で放電完了)、正極利用率 80% を達成している。今年度は、 LiCoO_2 に比べて安価で実用性の高い LiMnPO_4 のナノ化を検討し、酢酸マンガんに過剰のリン酸と酢酸リチウムを加え焼成することで 200-500 nm の LiMnPO_4 粒子の合成に成功した (図 1) (特許出願中)。これにより容量が増加

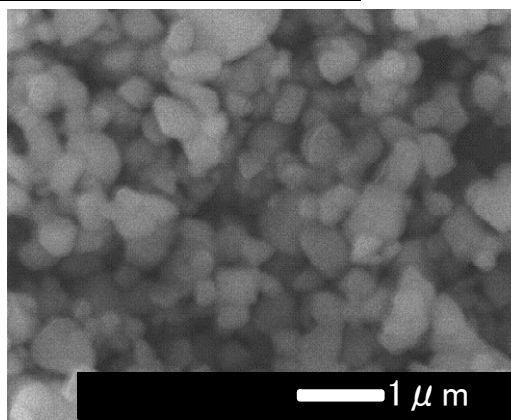


図 1 LiMnPO_4 ナノ粒子

したが電気自動車用には不十分であり更に検討する。また、多孔体電極理論を用いて計算を行い、実験結果との比較を行ったが一致せず、今後、理論の改良をおこなう。

2) ナノ構造単位材料の製造と評価に関する研究(辻 正治)

これまで、液相レーザーアブレーション法によって作製したナノ粒子の電池レベルでの評価が困難であった最大の理由は、試料の飛散により、高強度のレーザー光照射を行うことが困難であったことであるが、図1(上)に示すような光学系を用いることにより、この問題を解決した。

図1(下)に示すように、これまで使用可能な最大レーザー高強度 30 mJ では、原料マイクロ粒子が多量に残存しているのに対し、150 mJ のレーザー光を照射した場合には、マイクロ粒子はほとんど消滅した。

図2に高強度レーザー光を照射して作製した LiMn_2O_4 ナノ粒子を正極に用いて作製したコイン電池の放電時のレート特性を示す。低レートでは主として組成変化が原因で容量が低下したが、高レートでは原料に比べて相対的に容量が増加した。これは、ナノ粒子化によって比表面積が増加し、 Li^+ の充放電効率が増加したことによると考えられる。

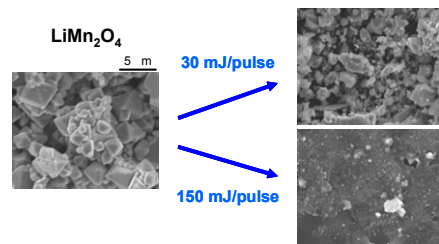
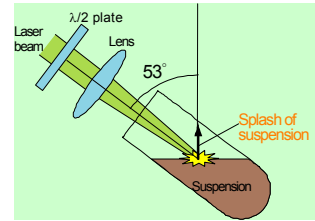


図1: 改良したアブレーション光学系(上)とアブレーション前後の試料形態変化(下)

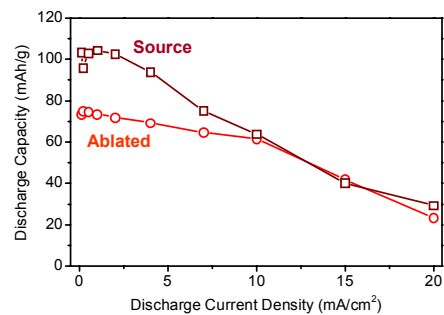


図2: 作製した LiMn_2O_4 ナノ粒子を用いた Li^+ 電池の放電レート特性

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、シュウ酸による活性化処理をした炭素繊維 VGCF に酸化鉄を担持したところ容量が増加する傾向がみられた。また、図1のようなカーボンナノチューブ内部に酸化鉄を入れた試料の合成に成功し、電気化学特性を取得中である。

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。

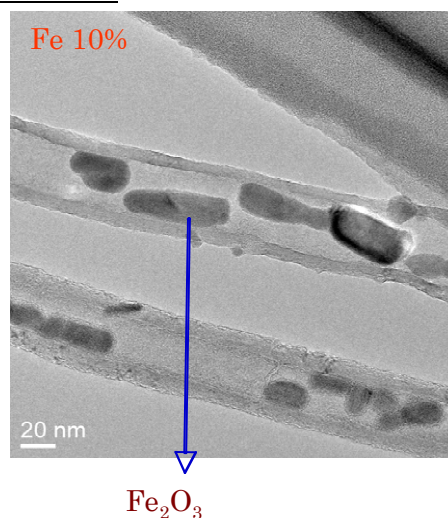


図1 カーボンナノチューブ内部に酸化鉄を入れた試料

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)

擬似容量を用いるレドックスタイプの電気化学キャパシタ用電極材料として、遷移金属酸化物や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電析法により作製した。電位走査電析法により作製したコバルト系材料については、ニッケルとの2成分系とすることにより、単独成分の場合の2倍近い比容量を得ることができた。この電極の比容量は、測定した10万回の充放電サイクル後もほぼ安定であった。一方、定電位電析により作製したポリアニリンでは、図1のSEM写真に示すように、30 – 60 nm 径のナノワイヤを形成し、約 800 F/g という高い比容量が得られた。

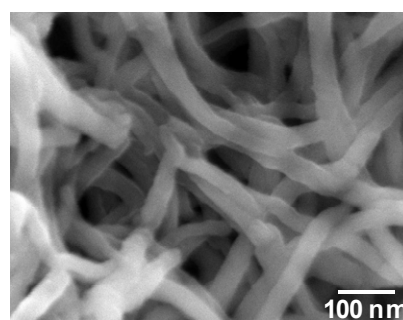


図1 定電位電析により作製したポリアニリンナノワイヤのSEM写真

3. 研究実施体制

(1) 山木グループ

①研究者名

山木 準一 (九州大学先導物質化学研究所 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

(2) 辻グループ

①研究者名

辻 正治 (九州大学先導物質化学研究所 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

(3) 江頭・山木グループ

①研究者名

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
- ・ 常温熔融塩電解液のリチウム二次電池への応用

(4) 三浦グループ

①研究者名

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. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

国内

- T. Doi, A. Fukuda, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, "Low-temperature synthesis of graphitized nanofibers by a spray pyrolysis method and their electrochemical properties" 炭素、225、329-332 (2006年11月)
- N. Yoshimoto, M. Yonezaki, M. Egashira, M. Morita, "Electrocatalysts Deposited on Poly(N-methyl-pyrrole)/Nafion Composite Films I. Anodic Oxidation of Ethanol at Platinum Microparticle", *Electrochemistry*, **75**(2), 190-192 (2007年2月)
- M. Egashira, M. Yonezaki, N. Yoshimoto, M. Morita, "Electrocatalysts Deposited on Poly(N-methyl-pyrrole)/Nafion Composite Films II. Effect of Ruthenium Co-catalyst on Ethanol Oxidation", *Electrochemistry*, **75**(2), 193-196 (2007年2月)

国際

- T. Shinomiya, V. Gupta, N. Miura, "Effects of electrochemical-deposition method and microstructure on the capacitive characteristics of nano-sized manganese oxide" *Electrochimica Acta*, **51**, 4412-4419 (2006年4月)
- H. Ago, N. Uehara, K. Ikeda, R. Ohdo, K. Nakamura, and M. Tsuji "Synthesis of horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes with controllable density and

- polarized Raman spectroscopy" *Chemical Physics Letters*, 421(4-6), 399-403 (2006年4月)
- B. Hang, T. Watanabe, M. Egashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, "The effect of additives on the electrochemical properties of Fe/C composite for Fe/air battery anode" *J. Power Sources*, 155(2), 461-469 (2006年4月)
 - J.Z. Zhang, Z.-Z. Gu, H.H. Chen, A. Fujishima, O. Sato, "Inverse morpho butterfly: A new approach to photonic crystal" *J. Nanoscience and Nanotechnology* 6 (4), 1173-1176 (2006年4月)
 - B.F. Xue, H.X. Wang, Y.S. Hu, H. Li, Z.X.Wang, Q.B. Meng, X.J. Huang, L.Q. Chen, O. Sato, A. Fujishima, "Highly efficient dye-sensitized solar cells using a composite electrolyte" *Comptes Rendus Chimie* 9 (5-6), 627-630 (2006年5-6月)
 - V. Gupta, N. Miura, "High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline" *Materials Letters*, 60(12), 1466-1469 (2006年6月)
 - T. Kawamura, S. Okada, J. Yamaki, "Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells" *J. Power Sources*, 156(2), 547-554 (2006年6月)
 - J. Tao, YZ. Zhang YL. Bai YL, O. Sato, "One-dimensional ferromagnetic complexes built with Mn(II)3O units" *Inorg. Chem.* 45, 4877-48798 (2006年6月)
 - V. Gupta, N. Miura, "Influence of the microstructure on the supercapacitive behavior of polyaniline /single-wall carbon nanotube Composites" *J. Power Sources*, 157(1), 616-620 (2006年6月)
 - M. Morita, A. Kishimoto, N. Yoshimoto, and M. Egashira, "Electrochemical quartz crystal microbalance analysis of the cathodic process in a lithium-ion battery" *Res. Chem. Intermed.*, 32(5-6), 523-532 (2006年7月)
 - Y.Z. Zhang, G.P. Duan, O. Sato, S. Gao, "Structures and magnetism of cyano-bridged grid-like two-dimensional 4f-3d arrays" *J. Mater. Chem.* 162625-2634 (2006年7月)
 - K.Takahashi, H.B. Cui, Y. Okano, Kobayashi H, Einaga Y, Sato O, "Electrical conductivity modulation coupled to a high-spin-low-spin conversion in the molecular system [Fe-III(qsal)₂][Ni(dmit)₃]₃center dot CH₃CN center dot H₂O" *Inorg. Chem.* 45, 5739-5741 (2006年7月)
 - V. Gupta, P. Scharff, N. Miura, "Synthesis of three-dimensional C₆₀ micro-flowers: A scanning electron microscopy study" *Materials Letters*, 60(17-18), 2278-2281 (2006年8月)
 - M. Morita, T. Kaigaishi, N. Yoshimoto, M. Egashira, T. Aida, "Effects of the Electrolyte Composition on the Electric Double-Layer Capacitance at Carbon

- Electrodes”, *Electrochemistry and Solid-State Letters*, 9(8), A386-A389 (2006年8月)
- M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim, K. Kimura, X. Zhang, S. Hikino, and M. Nishio, “Crystal structures and growth mechanisms of Au@Ag core-shell nanoparticles prepared by microwave-polyol method” *Crystal Growth & Design*, 6(8), 1801-1807 (2006年8月)
 - M. Egashira, Y. Yamamoto, T. Fukutake, N. Yoshimoto, M. Morita, “A novel method for preparation of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids”, *Journal of Fluorine Chemistry*, 127(9), 1261-1264 (2006年9月)
 - T. Shiratsuchi, S. Okada, J. Yamaki, T. Nishida, “FePO₄ cathode properties for Li and Na secondary cells”, *J. Power Sources*, 159(1), 268-271 (2006年9月)
 - H.Uono, B-C.Kim, T.Fuse, M.Ue, J.Yamaki, “Optimized structure of silicon/carbon/graphite composites as an anode material for Li-ion batteries” *Journal of the Electrochemical Society*, 153(9),A1708-A1713 (2006年9月)
 - T. Tsuji, Y. Okazaki, T. Higuchi, M. Tsuji, “Laser-induced morphology changes of silver colloids prepared by laser ablation in water: Enhancement of anisotropic shape conversions by chloride ions” *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 183(3), 297-303 (2006年10月)
 - L. Zhao, I. Watanabe, T. Doi, S. Okada, J. Yamaki, “TG-MS analysis of solid electrolyte interphase (SEI) on graphite negative-electrode in lithium-ion batteries” *J. Power Sources*, 161(2), 1275-1280 (2006年10月)
 - M.Moritsugu, S.N. Kim, T.Ogata, T.Nonaka, S.Kurihara S.Kubo, H.Segawa, O.Sato, “Photochemical switching behavior of azofunctionalized polymer liquid crystal/SiO₂ composite photonic crystal” *Apply. Phys. Lett.* 89, 153131 (2006年10月).
 - M. Egashira, M. Tanaka-Nakagawa, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, "Charge-discharge and high temperature reaction of LiCoO₂ in ionic liquid electrolytes based on cyano-substituted quaternary ammonium cation", *Journal of Power Sources*, 160(2), 1387-1390 (2006年10月)
 - K. Shima, K. Shizuka, M. Ue, H. Ota, T. Hatozaki, and J. Yamaki, "Reaction mechanism of aromatic compounds as an overcharge protection agent for 4 V class lithium-ion cells", *J. Power Sources*, 161, 1264-1274 (2006年10月)
 - B. Hang, I. Watanabe, T. Doi, S. Okada, J. Yamaki, "Electrochemical properties of nano-sized Fe₂O₃-loaded carbon as a lithium battery anode" *Journal of Power Sources*, 161(2), 1281-1287 (2006年10月)
 - T.Yoshida, K.Kitoh, T.Mori, H.Katsukawa, J.Yamaki, “Influence of electrode active materials on safety performance of large and high-power Li-ion batteries for hybrid

- electric vehicles" *Electrochemical and Solid State Letters*, 9(10)A458-A462 (2006年10月)
- S. Hayami, N. Motokawa, A. Shuto, N. Masuhara, Y. Umebayashi, Y. Maeda, O. Sato, K. Inoue, R. Kawajiri, Y. Kumura, T. Okubo, T. Mitani, "Hysteresis loops in dielectric properties of the thermochromic copper(II) compounds" *Chem. Lett.*, **35**, 1114-1115 (2006年10月).
 - V. Gupta, P. Scharff, N. Miura, "Ultrasound induced growth of C₆₀ fullerites over KBr" *Materials Letters*, **60**, 3156-3159 (2006年11月)
 - H. Ago, N. Uehara, S. Imamura, M. Tsuji, M. Yumura, A. Tanaka, N. Tomonaga, and T. Setoguchi, "Gas-analysis of CVD process of for high-yield growth of single- and double-walled carbon nanotubes over supported catalysts" *Carbon*, **144**(14), 2912-2918 (2006年11月)
 - M. Moritsugu, S.N. Kim, T. Ogata, T. Nonaka, S. Kurihara, S. Kubo, O. Sato "Phototunable Liquid Crystalline Photonic Band Gap Material" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **458**, 111-119 (2006年11月).
 - M. Egashira, Y. Utsunomiya, N. Yoshimoto and M. Morita, "Effects of the Surface Treatment of the Al₂O₃ Filler on the Lithium Electrode/Solid Polymer Electrolyte Interface Properties", *Electrochim. Acta*, **52**, 1082-1086. (2006年11月)
 - V. Gupta, N. Miura, "Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors" *Electrochimica Acta*, **52**(4), 1721-1726 (2006年12月)
 - Yue-Ling Bai, Jun Tao, Wolfgang Wernsdorfer, Osamu Sato, Rong-Bin Huang, and Lan-Sun Zheng "Coexistence of Magnetization Relaxation and Dielectric Relaxation in a Single-Chain Magnet" *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16428-16429 (2006年12月).
 - N. Yoshimoto, Y. Niida, M. Egashira and M. Morita, "Nonflammable Gel Electrolyte Containing Alkyl Phosphate for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Power Sources*, **163**, 238-242 (2006年12月)
 - H. Ago, E. Uchimura, T. Saito, S. Ohshima, M. Tsuji, M. Yumura, and M. Miyake, "Mechanical immobilization of HeLa cells on aligned carbon nanotube array" *Materials Letters*, **60**(29-30), 3851-3854 (2006年12月).
 - V. Gupta, T. Shinomiya, N. Miura, "Electrochemically Synthesized Nanostructural Materials for Supercapacitor Applications" *Recent Advances in Supercapacitors*, 17-28 (2006年12月)
 - M. Tsuji, M. Kubokawa, R. Yano, N. Miyamae, T. Tsuji, M.-S. Jun, S. Hong, S. Lim, S.-H. Yoon, and I. Mochida "Fast preparation of PtRu catalysts supported on carbon nano-fibers by microwave-polyol method and their application to fuel cell"

Langmuir, **23**, No. 2, 387-390 (2007 年 1 月)

- M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, and X. Zhang, "Rapid Synthesis of Silver Nanostructures by Using Microwave-polyol Method with the Assistance of Pt Seeds and Polyvinylpyrrolidone" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 293(2-3), 185-194 (2007 年 2 月)
- M. Tsuji, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, and X. Zhang "Rapid preparation of silver nanorods and nanowires by a microwave-polyol method in the presence of Pt catalyst and polyvinylpyrrolidone" *Crystal Growth & Design*, **7**, No. 2, 311-320 (2007 年 2 月).
- O. Sato, J. Tao, Y.Z. Zhang "Control of Magnetic Properties through External Stimuli" *Angew. Chem. Int. Ed.* 46(13), 2152-2187 (2007 年 3 月)
- H. Ago, K. Imamoto, N. Ishigami, R. Ohdo, N. Uehara, K. Ikeda, and M. Tsuji, "Competition and corporation between lattice-oriented growth and step-templated growth of aligned carbon nanotubes on sapphire" *Applied Physics Letters*, 90, No. 12, 123112 (2007 年 3 月)

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願:6 件 (CREST 研究期間累積件数:17 件)