

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14094

研究課題名(和文)正負極分極アシストによる超高速充放電Liイオン電池の実現

研究課題名(英文)Development of ultrahigh rate lithium ion battery via polarization assist incorporation into electrodes

研究代表者

寺西 貴志(Teranishi, Takashi)

岡山大学・自然科学研究科・助教

研究者番号：90598690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：秒単位での超高速充放電が可能なLiイオン電池の開発が求められている。本研究は正負両極に分極アシスト機構を同時導入することで界面電荷移動の活性を相乗効果的に高めることを目的とした。正極にチタン酸バリウムBaTiO<sub>3</sub>を液相法により担持したLiCoO<sub>2</sub>を、負極は酸化グラフェンrGOおよびそれを窒化したN-rGOを作製し、全電池評価を行った。結果、正極BTO-LCO/負極rGOにおいて、改質前の試料(未処理LCO/グラファイト)に対して、10Cレート・5サイクル目で約15倍もの容量改善があった。正負極に導入した分極アシスト機構により、Liイオン電池の出力特性を劇的に改善できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：There is huge demand for lithium ion battery with ultrahigh rate capability. We aim to simultaneously incorporate polarization assist architecture into both cathode and anode electrodes, in attempt to activate interfacial charge transfer. LiCoO<sub>2</sub> modified with BaTiO<sub>3</sub> is utilized as cathode, while the graphene oxides, rGO, and nitridized rGO are employed for anode active material for assembling full cells. In fact, modified electrodes exhibit significantly greater power density; discharge capacity of modified sample at 5th cycle at 10C rate is ca. 15 times as high as conventional electrodes, i.e., bare LCO/Graphite. The result implies the polarization assist architecture incorporated into both cathodes and anodes effectively improves the power density of lithium ion batteries.

研究分野：強誘電体セラミックス, 無機材料化学

キーワード：リチウムイオン電池 急速充放電 分極アシスト 酸化グラフェン 強誘電体

1. 研究開始当初の背景

近年のハイブリッド自動車(HEV)や電気自動車(EV)の爆発的な普及に伴い、走行快適性・優れた燃費性のために高速で充放電可能な車載用蓄電池に対する需要が急速に高まっている[1]。電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタは高速充放電時の容量保持特性、すなわち出力密度は特段優れる一方、エネルギー密度はリチウムイオン電池を大きく下回っており、主としてバックアップ電源への応用に留まっている。一般に高いエネルギー密度(～200Wh/kg)を持つリチウムイオン電池を出発として高速充放電特性、すなわち出力密度を劇的に向上することができれば、次世代車載用蓄電池に向けて極めて魅力的な実用電源候補となることに間違いはない。この実現に向け優れた出力特性を有する正負極材料の開発は不可避である。上述を踏まえ、本研究で提案する電池構造を図1に示す。

まず正極については、活物質粒子に強誘電体人工界面を担持させたナノコンポジットとする。BTOに代表される強誘電体は、強誘電性ドメインやソフトモードに起因した大きな誘電分極をもつ。充放電時の直流電界下において、この分極を形成する双極子モーメントは強誘電体内に図1左のように現れる。陽イオンであるLiイオンは充電時、活物質から脱離する際に界面の負電荷に引き寄せられ、放電時、すなわちLiイオンが活物質内に戻る際は負電荷がLiイオンを引き寄せる。こうした強誘電体人工界面の、いわば電荷誘導効果が活物質内へのLiイオンの円滑な挿入脱離反応をアシストすることで、高速充放電特性が劇的に改善することを期待している[2-4]。実際、20Cレート(満充放電時間3分に相当)という高速充放電時において、強誘電体担持試料は未処理試料の実に12倍以上の容量特性を達成している。

一方負極に関しては、グラフェン類が従来の黒鉛にない高い放電容量を有することを明らかにしている[5]。グラフェン層間に少量のカーボンナノチューブ(CNT)や金属ナノ粒子をスペーサーとして導入したところ、放電容量は1000mAh/gを超えた。これは黒鉛の実に3倍近い値である。本研究ではこの層間拡張グラフェンに対し、ヘテロ元素を置換量と位置を精密に制御して導入する。具体的には、ヘテロ元素としてグラフェンを構成する炭素の電気陰性度(2.55)よりも大きい値を有する窒素N(3.04)、酸素O(3.44)などをエッジ部に選択的に置換する。炭素-ヘテロ元素結合間の電気陰性度の違いに由来した分極効果により、正極と同様、Liイオンのグラフェンへの挿入脱離反応がアシストされ、高速充放電特性が向上することが期待できる(図1右)。

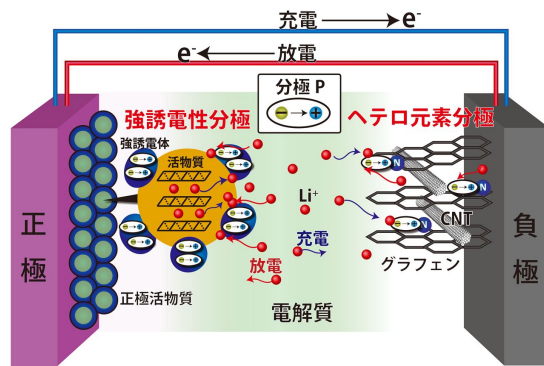


図1 本研究で提案する正負極分極制御による超高速充放電リチウムイオン電池

2. 研究の目的

以上を踏まえ、本研究は正負両極に分極アシスト機構を同時導入することでLiイオンの電荷移動速度を相乗効果的に高め、高速充放電を可能とする革新的リチウムイオン二次電池を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

3-1. 液相法による誘電体 LiCoO<sub>2</sub> 複合正極の作製

これまでの検討において、図1からも推定される通り、曲率の高い強誘電体-活物質-電解液の三相界面付近において、電界集中が生じ分極が増強されると考えられる。我々は三相界面においてLiの優先拡散パスが存在すると仮定し、三相界面の密度増大に向けた検討も行っている。三相界面の密度を増大させるには、より粒子径が小さく分散性のよいBTナノ粒子の被覆が必要である。従来のゾルゲル法では、Ba前駆体として酢酸バリウムを用いたが、酢酸塩は溶媒脱離時に固体析出することが知られている。酢酸バリウムの融点が約450であることから、溶媒の酢酸(沸点118)が気化する温度において酢酸バリウムは元来固体であり、溶媒が気化する比較的低温で凝集粒子となって析出してしまう。そこで、本研究では金属有機化合物分解(MOD)法によるBTOの担持を試みた。

前駆体の酢酸バリウム、Tiブトキシドの代わりに、オクチル酸Baとオクチル酸Tiを用い、溶媒にオクチル酸(沸点227)を選択した。オクチル酸Ba、Tiの融点は200-250以下であるが、溶媒のオクチル酸(沸点227)が気化する温度では、オクチル酸塩はほぼ液体として存在していると考えられる。またオクチル酸塩は長鎖アルキル基を有するため、一般に有機溶媒への溶解性が高く、高温まで析出にくいことが特徴である。従って、オクチル酸塩自体が分解する温度まで上がった後で固体が生成するため、結晶析出のように凝集粒子を形成しにくく、高分散性かつ粒径の小さなBTO粒子が得られると期待した。試料合成は、BTO-MOD液(豊島製作所製)を用いた。BTO担持量は、従来ゾルゲル法で最適であった対LCOで1mol%に固定とした。

LCO(日本化学工業, 平均粒径  $\sim 3 \mu\text{m}$ )を無水エタノール中に超音波分散させた。そこにMOD液を添加し, 混合溶液を攪拌しながら加熱し溶媒揮発を行った。溶媒除去後, 650 $\cdot$ 20時間熱処理によりBTOの結晶化を行った。

### 3-2. グラフェン基負極の合成

市販グラファイトから合成した酸化グラフェンを出発原料とした。酸化グラフェンを200mL水中に加え, 一定量のヒドラジンを添加した。混合溶液を90 $^{\circ}$ に加熱し, ろ過・水洗した。その後, 凍結乾燥し, 粉末試料を得た。得られた還元酸化グラフェンをrGOとする。さらに, rGOの窒素処理を行った。rGO粉末を水中に分散させ, 一定量の尿素を加えて冷凍乾燥させた。次に, 冷凍乾燥粉を $\text{N}_2$ 雰囲気中で600 $^{\circ}$ 2時間アニールし, 窒素化した。得られた試料をN-rGOとする。

### 3-3. 作製した正負極材を用いたフルセルでの高速充放電評価

合成した複合活物質粉末を用いて高速充放電試験を行った。電池評価に際し, まず正極シートを作製した。BTO-LCOコンポジット粉末: 導電助剤(カーボンブラック): 結着剤(PVDFポリマー)を7:2:1 wt比にて混合し, 下地電極のAl箔に塗布後, 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空乾燥を行った。

負極シートについては, rGOまたはN-rGOと導電助剤(カーボンブラック)を7:1wtで混合した。続いて, 上記合材とPVDFを9:1wt比にて混合した。正極と同様, 作製した負極シートは120 $^{\circ}\text{C}$ にて真空乾燥を行った。

作製した正極・負極シートを用いて, 全電池評価を行った。電解液を1mol/L LiPF<sub>6</sub>(EC:DEC=3:7 混合溶媒)とし, 2032型コインセルを組み立てた。充放電試験における電位範囲は2.7-4.3V, 1Cレート160mA/gとし充放電レートを1C(1時間満充放電)から100C(36秒満充放電)まで各5サイクルずつ段階的にレートを引き上げていながら評価した。

## 4. 研究成果

図2に各正負極を用いて作製したフルセルにおける高速充放電特性を示す。今回, 改質した電極材の比較対象となる試料, すなわち正極: 未処理LCO(bare LCO)/負極: グラファイトでは, 初期容量は80mAh/g程度を示し, 充放電Cレートの増大に伴い, 放電容量は急激に劣化した。20Cレート(3分間満充放電)ではほとんど容量が得られていないことが分かる。続いて, 正極にのみ分極機構を導入したBTO-LCO/グラファイトについては, 未処理LCO/グラファイトに比べてレート特性の改善が見られた。BTOの誘電分極効果と推定した。

一方, 負極にrGOを用いた場合(Bare LCO/rGO), グラファイトに比べ, 初期容量が大幅に増大した。これはrGOとグラファイトの

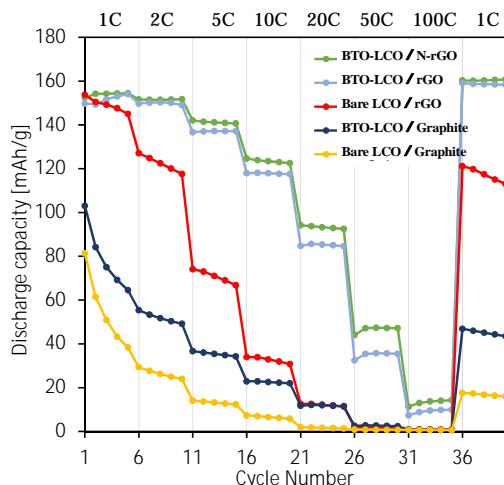


図2 各種改質電極を用いて作製したフルセルにおける高速充放電特性

理論容量の違いによるものである。さらに, 正極にBTO-LCO, 負極にrGOを用いたところ, 未処理LCO/グラファイト系に比べて劇的な高速充放電特性の改善が見られた。例として10Cレート $\cdot$ 5サイクル目において, BTO-LCO/rGOは未処理品(Bare LCO/Graphite)の実に約15倍の改善であった。正負極の両者に図1で示した分極アシスト効果を導入したことにより, LIBの高速充放電特性を劇的に改善できることが明らかとなった。一方, rGOを窒素化したBTO-LCO/N-rGOについては, rGOに対して僅かに出力特性の改善が見られた。今後, 窒素化量を最適化することで, さらなるレート特性の改善が期待できる。

## 参考文献

- [1]NEDO 二次電池技術開発ロードマップ2013 (Battery RM2013), NEDO (2013).
- [2]T. Teranishi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 143904 (2014).
- [3]T. Teranishi et al., *ECS Electrochem. Lett.*, **4**, A137-A140 (2015).
- [4]T. Teranishi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 10NB02-1-5 (2015).
- [5]仁科勇太 特願 2015-047409.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

- 1) Low-temperature High-rate Capabilities of Lithium Batteries via Polarization-assisted Ion Pathways, T. Teranishi, N. Katsuji, K. Chajima, S. Yasuhara, M. Inohara, Y. Yoshikawa, S. Yasui, H. Hayashi, A. Kishimoto, M. Itoh, *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1700413-1-7 (2018). 査読有り

[学会発表](計5件)

- 1) 寺西貴志, 難波拓也, 勝治直人, 吉川

祐未, 林秀考, 岸本昭, “誘電分極界面を利用したリチウムイオン二次電池の高出力化”, 2018年3月15-17日, 日本セラミックス協会2018年会, 仙台

- 2) Benot Campeon, Yuta Nishina, Dual electro-functionalization and electro-exfoliation of graphite material for lithium ion battery using diazonium salts, 第44回炭素材料学会, 2017年12月6-8日, 群馬
- 3) Benot Campeon, Yuta Nishina, Unlocking the science of pyridinic site for electrical application by synthesizing molecularly defined pyridinic-doped material, グラフェン・酸化グラフェン合同シンポジウム, 2017年12月8日, 東京
- 4) 寺西貴志, 吉川祐未, 林秀考, 岸本昭, “誘電体界面を利用した高速充放電 Li イオン電池の開発”, 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 2017年9月19-21日, 神戸 (招待講演)
- 5) 寺西貴志, 吉川祐未, 茶島圭介, 勝治直人, 難波拓也, 林秀考, 岸本昭, “高出力 Li イオン電池に向けたペロブスカイト強誘電体 SEI の検討”, 第57回電池討論会, 2016年11月29日-12月1日, 千葉

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

寺西 貴志 (TERANISHI TAKASHI)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・助教  
研究者番号: 90598690

### (2) 研究分担者

仁科 勇太 (NISHINA YUTA)  
岡山大学・異分野融合先端研究コア・准教授  
研究者番号: 50585940

岸本 昭 (KISHIMOTO AKIRA)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号: 30211874

林 秀考 (HAYASHI HIDETAKA)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号: 90164954