

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K20975

研究課題名(和文)ゼオライト骨格構造を鋳型とする全固体型2次電池の開発

研究課題名(英文)Development of all-solid-state rechargeable battery using zeolite frame work as template

研究代表者

野村 信福(NOMURA, SHINFUKU)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：20263957

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：完全固体型2次電池を実現するために、ゼオライトの骨格構造に着目し、これを電池の基盤材料とする、正極、負極、電解質の開発を実施した。正極材料には多孔質の立体構造を持つSOD(ソーダライト)フレームワーク型のゼオライトを用いた。負極材料には、ゼオライトの立体構造・多孔性を有する炭素材料の合成を目指し有機溶媒中でゼオライトを鋳型として液中プラズマを用いて行った。電解質材料にはGISフレームワークを利用した。一連の研究から、骨格構造の質量比率から計算できる電気容量はFe系で406 Ah/kg、Mn系で1000 Ah/kgを超えることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン二次電池を超える電池開発は、あらゆる産業分野の発展に寄与できる究極の研究課題である。本研究では、ゼオライト骨格構造(フレームワーク)の立体構造を有する二次電池の開発を行った。正極、電解質、負極をすべてゼオライトの結晶構造体で構成できると、現在のリチウムイオン電池の3～5倍の理論電池容量を持つ長寿命の電池が実現できる。

研究成果の概要(英文)：We focused on a microporous structure of zeolite and developed a positive electrode, a negative electrode for the rechargeable battery. Sodalite framework (SOD) zeolite is used as the material for the positive electrode instead of the conventional materials. As the negative electrode material, we tried to synthesize a carbon material having a three-dimensional structure and porosity of zeolite was synthesized in an organic solvent by in-liquid plasma method. GIS framework was used as the electrolyte material. From a series of studies, it was found that the capacity of Si-Fe-based SOD zeolite was that can be calculated from the amount of charge per unit mass exceeds 406 Ah/kg for the Fe and 1000 Ah/kg for the Mn.

研究分野：熱工学

キーワード：二次電池 電池 ゼオライト 正極 負極 電解質 フレームワーク 液中プラズマ

1. 研究開始当初の背景

新型二次電池の開発は、エネルギー貯蔵、環境問題を解決できる重要な研究テーマである。商業的に用いられているリチウムイオン電池の材料は化学構造的な立場から、好ましくない箇所が少なくない。正極材料としてはコバルト酸リチウムに代表される層状酸化物があるが、この物質からなる正極材は、コバルトやニッケルなど希少金属を含んでいるために高価であり、作動異常時に酸化物から解離した酸素が発生し、この酸素と電解質の有機液体が熱反応（危険な燃焼）を引き起こす可能性が指摘されている。負極材料としては、グラファイトを代表とする炭素材料が用いられている。炭素系負極材料の問題点として、Li をため込む容量が十分でないことがある。また、電解質としては、エチレンカーボネートなど有機溶剤に Li 塩を溶解して使用されている。これらの問題を解決するために、著者らは、ゼオライトの三次元の骨格構造に着目し、この骨格構造に遷移金属を組み込み、リチウムイオン電池の正極をつくることを提案する。また、負極にはゼオライトを鋳型として多孔質な炭素材料を合成してこれを用いることを提案する。更に、リチウムイオン型に置換したイオン交換容量の大きなゼオライトを電解質に用いれば、発火の危険性をなくすることができる。これらの3種の素材を利用すれば、薄膜状の完全固体型二次電池が構成できる。

2. 研究の目的

本研究では、ゼオライト骨格構造（フレームワーク）の立体構造を有する大容量の完全固体型結晶性二次電池を開発する。正極、電解質をゼオライト構造体で構成し、負極には多孔質な炭素材料を用いると、結晶性の高い大容量の薄膜二次電池が実現する。以下に本研究目的を述べる。

- (1) ゼオライトの骨格構造に遷移金属を組み込んだ正極材料を開発する。
- (2) ゼオライト骨格構造を鋳型として多孔質な炭素材料を合成して負極材料を開発する。
- (3) 陽イオン交換容量の大きいアルミノケイ酸構造の無機質ゼオライトを利用した電解質を開発する。

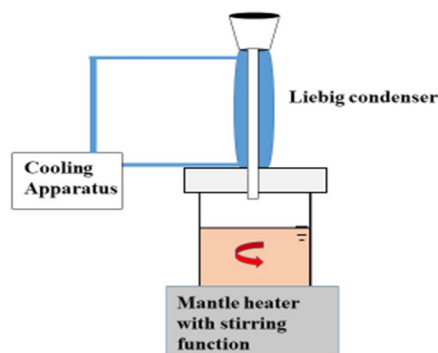


Fig. 1 Equipment for synthesizing Zeolite

3. 研究の方法

(1) ゼオライト骨格の正極材料の開発

Fig. 1 に示すようなリービッヒ冷却管を備えた加熱攪拌装置に Table 1 に例示する合成母液を入れ、24 時間 104（沸騰）で加熱を続けて合成物を得た。得られた合成物をろ過、水洗し、110 で7時間乾燥後、分析を行った。Table 1 では遷移金属として鉄を使っているが、この他、マンガンについても検討を行った。また、合成装置は、Fig1. のような大気圧での装置の他、Fig. 2 に示す耐圧反応容器を用いて 150 まで加熱する検討も行った。

Table 1 Mother liquor for synthesizing Si-Al+Si zeolite

Deionized water	300 mL
Sodium Hydroxide	100 g
Ion(III) nitrate nonahydrate	13.5 g
Sodium bromide	154.3 g
Colloidal Silica	30 g
Aluminum hydroxide	11.7 g

分析は以下の項目を実施した。

- ①XRD、XRF、または EDS、熱重量分析、陽イオン交換容量

(2) 陽イオン交換容量の大きなゼオライトを用いた電解質の開発

Fig. 2 に示すような耐圧反応容器に Table 2 に例示する合成母液を入れて密閉し、150 の恒温乾燥器で 14 日間加熱を続けて合成物を得た。得られた合成物を 20,000 rpm × 80 分間超遠心し、得られたゲル状物質を 110 で2時間乾燥後、分析を行った。

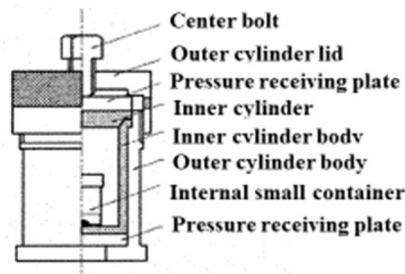


Fig. 2 Autoclave for synthesizing zeolite

分析は以下の項目を実施した。

- ①XRD、XRF、または EDS、熱重量分析、陽イオン交換容量

#### 4. 研究成果

##### (1) ゼオライト骨格の正極材料の開発

Si-Al+Fe 系のゼオライトについて XRD にて分析した結果を Fig. 3 に、またこの XRD の解析データを Table 2 に示す。

XRD のスペクトルデータから、ピーク強度が大きく、ピーク形状もはっきりしており、ソーダライトフレームワークの結晶構造ができていると考えられる。

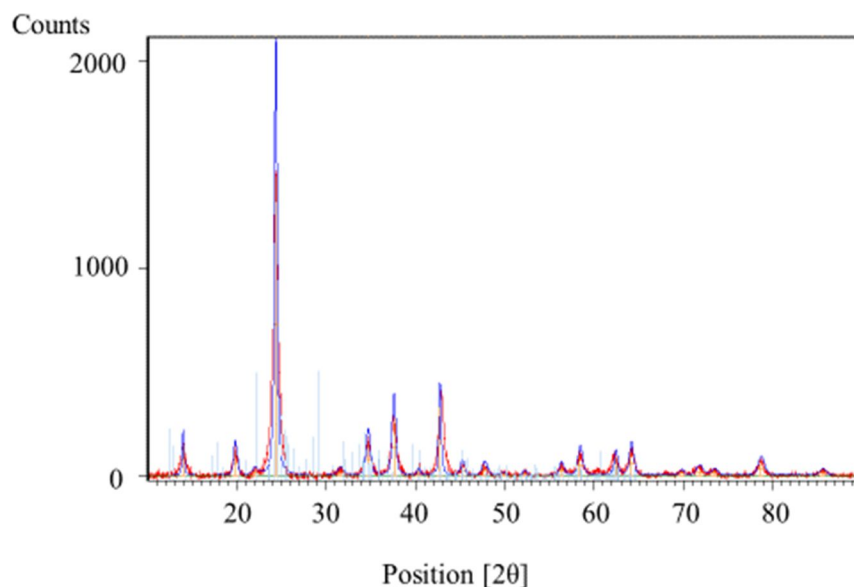


Fig. 3 Analysis result of Si-Al+Fe Zeolite by XRD

Table 2. Analysis result of X-ray reflection position, d-spacing and relative strength

Si - Al zeolite			Si - Al + Fe zeolite		
Pos. [2θ]	d-spacing [Å]	Relative Intensity [%]	Pos. [2θ]	d-spacing [Å]	Relative Intensity [%]
14.0001	6.32064	7.68	13.9633	6.34246	10.28
19.8287	4.47392	8.75	19.8106	4.48165	7.79
22.0682	4.02469	1	22.0102	4.03851	1.66
24.3676	3.64988	100	24.3387	3.65716	100

ソーダライトフレームワークの結晶構造のミラー指数[200]面である面間隔  $d=4.4$  [Å] 付近や [110]面である  $d=6.3$  [Å] 付近を比較すると、面間隔  $d$  や相対強度に変化が見られ、[110]面である  $d=6.3$  [Å] 付近の相対強度については大きく変化している。これはゼオライトの構造内に鉄が組み込まれていることで値が変化したと考えられる。ただし、XRF 解析の結果から、鉄が検出された割合は、設計値の 1/2 程度であり、より高い組み込み率を目指して更に研究を進めたい。

##### (2) 陽イオン交換容量の大きなゼオライトを用いた電解質の開発

溶液の電解質を固体電解質に置き換えるためには、固体電解質のイオン伝導率が溶液と同等以上に大きくなければならない。リチウムイオンのイオン伝導性を大きくするには、電解質層を薄くすることと、リチウムイオンの保持能力を高めなければならない。これをゼオライトで達成しようとする、陽イオン交換容量の大きなゼオライトが必要になる。ゼオライトの陽イオン交換容量を増大させるには、イオン交換サイトである Al 原子の割合を大きくする必要がある。ゼオライトの特性の一つにケイバン比（結晶中の Si モル数 / Al モル数の比）がある。レーウエンシュタイン則でケイバン比は 1.0 を下回るとはできないと言われてきている。このケイバン比 1.0 という値が、ゼオライト研究者の間で限界と見なされてきており、ケイバン比 1.0 のゼオライトは MAP (Maximum Aluminum P type) と呼ばれている。しかし、第一原理計算により我々は、ケイバン比が 1.0 以下でも安定に存在できる場合があるという結果を得たので、本研究で、ケイバン比 0.55 ~ 1.07 の範囲でのゼオライト合成を試みた。

150 × 14 日にわたる合成期間の後、合成物を遠心分離して、その溶液を XRD で分析した結果が

Fig. 4~6である。

この結果を見ると、ケイバン比 = 0.55 のものは結晶ができているようだが、ケイバン比 = 0.81 および 1.07 では結晶はできていないようである。今後、更に温度を高め、合成時間を延ばす方向で検討し、結晶性の合成物を目指していきたい。

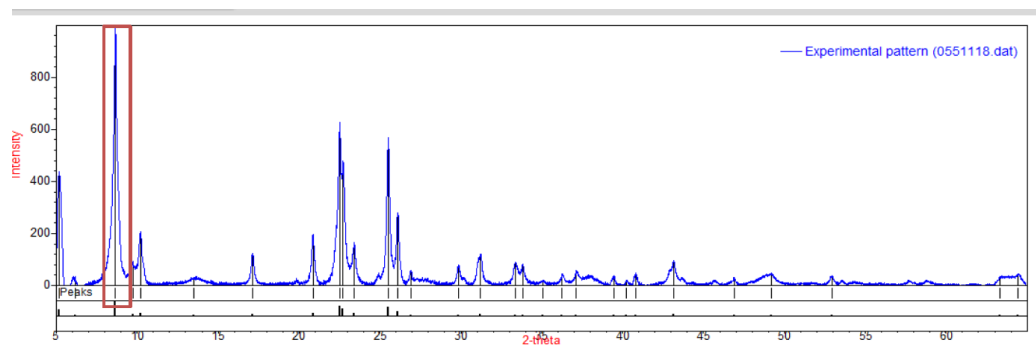


Fig. 4 XRD results for synthesized product from mother liquor of Si/Al=0.55

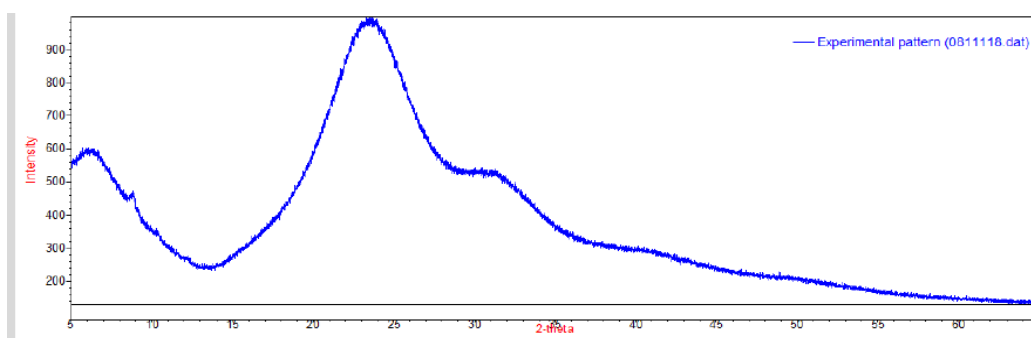


Fig. 5 XRD results for synthesized product from mother liquor of Si/Al=0.81

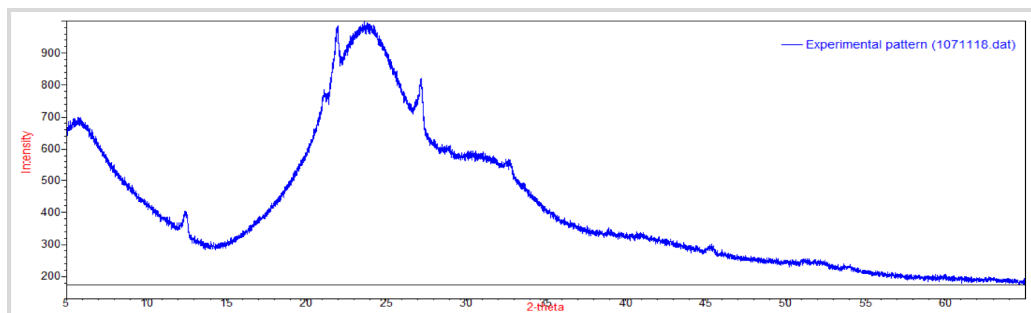


Fig. 6 XRD results for synthesized product from mother liquor of Si/Al=1.07

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hirokazu Murata, Shinfuku Nomura, Junichi Nakajima, Yuito Izumi
2. 発表標題 Development of positive electrode material for lithium-ion rechargeable batteries using zeolite
3. 学会等名 9th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------