

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630316

研究課題名(和文)単層ナノシート合成技術を応用したリチウムイオン二次電池正極活物質の創製

研究課題名(英文)Creation of a cathode for lithium ion secondary battery applying a single nano-sheet synthesis process.

研究代表者

下位 法弘(Shimoi, Norihiro)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：40624002

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：多層構造を有する正極活物質の高容量化はリチウムイオン二次電池において重要な研究課題である。そこで我々は、ナノレイヤー構造を有する酸化チタンの湿式合成を応用して正極活物質の合成を試みた。酸化チタンのナノシートを層間間隔を任意に制御しつつ多層化するために、従来の酸化チタンを構成するナノシート間の架橋化に用いるアルカリ金属のカウンターイオンを高分子ポリマーに置き換える実験を試行している。結果、酸化チタンナノシートの層間構造を任意に制御し得る湿式プロセス条件を構築することに成功した。今後は本構造を用い、リチウムイオンを任意に酸化チタン層間に充填し得る技術の開発が必要である。

研究成果の概要(英文)：Cathode with multi-layered structure is essential as an active material in lithium-ion batteries because it provides both high-charge and stable optimal cycle characteristics. The authors attempted to realize a composite by a simple wet process approach of individual titanium-oxide nanolayers and high molecular polymer to serve as an active material and create new cathode material of a lithium-ion battery. The composite with titanium oxide nano-layers and high molecular polymer allowed with the bridges of cross-link between titanium oxide nano-layers and the dangling bonds of high molecular polymers. The authors successfully achieved the synthesis of an active composite unites the structural features of an active material based on titanium oxide nano-layer composite as an cathode in Li-ion battery.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン二次電池 正極 ナノシート 酸化チタン 有機ボンディング

### 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災による大停電を経験し、自前で多量のエネルギーを作り貯め、自前で消費するシステムの必要性が高まっている。その候補としてはリチウムイオン二次電池が有力であるが、正極活物質の単位重量当たりの充放電容量を多くする必要があり、

そこで申請者は、単位質量当たりのリチウム充填量を自由に調整できる容器を任意に設計し、かつエネルギー密度を損なわない蓄電池の正極活物質を構築する。リチウムを充填する容器として、金属酸化物もしくはカーボングラファイトのナノシート合成技術を応用し、層間距離を変えるべく任意の高分子ポリマーで層間を保持した層状の器を作製する。さらに、層間に導電性高分子をマトリクス材として充填し、リチウムを電気化学的に安定に挿入していくことで、高エネルギー密度かつ高容量正極活物質を創製していくことを、本研究の目的とする。

### 2. 研究の目的

エネルギーの蓄電に有望視されているリチウムイオン二次電池について、多種多様な活物質材料が研究開発されているが、正極の場合エネルギー蓄電容量とエネルギー出力密度の両方を兼ね備えた正極活物質は未だ創出されていない。そこで、金属酸化物もしくはグラファイトのナノシート合成技術を応用し、任意にエネルギー容量を制御できるリチウム格納活物質を創製する。我々は、酸化チタンナノシートによる層構造の構築に成功しているが、層間距離を自由に制御するには至っていない。そこで本申請では、層間距離を高分子ポリマーで任意に調節し、層間にリチウムを安定に充填していくことで、充放電容量を現状の正極より格段に向上させた正極活物質を創製していくことを、本研究の目的とする。

### 3. 研究の方法

我々が合成実績のある酸化チタン化合物の液相合成手法により、金属酸化物型多層膜の構造構築を試行した。当該多層膜は合成溶媒の前駆体濃度及びpH調により酸化チタンの酸化度を制御しつつ層数を制御することが可能になる。そこで層数を制御した酸化チタンを合成し、高分子ポリマーでナノシートを架橋化する出発物質として、KやFeが含まれる酸化チタン化合物 ( $K_{0.8}Ti_{1.2}Fe_{0.8}O_4$ 等) を用いている。酸化チタン層にアルカリ金属がカウンターイオンとして存在するが、水系で溶解が可能な導電性高分子を含む高分子ポリマーを添加した酸水溶液で処理する。その際、カウンターイオンが水素イオンに置換され、さらに電氣的な処理を施すこと

で高分子ポリマーが層間に挿入される。酸化チタンナノシートは負に帯電しており、導電性高分子を帯電させる環境が可能であれば、酸化チタン層間への高分子ポリマー挿入が可能になると予測する。さらに酸化チタン層への均等な挿入を達成すべく、本研究では低分子系界面活性剤を使用する予定である。ポリマーとのミセル形成は、酸化チタン層へのポリマー均等挿入に有効な手法であると推測する。

### 4. 研究成果

初期実験として、酸化チタンによるナノシートを合成した。合成時、層間にアルカリ金属がカウンターイオンとして存在するが(図1参照)、導電性高分子を添加した酸水溶液処理でカウンターイオンを水素イオンに置換する。その際、導電性高分子が水素イオンと入れ替わって挿入され、ナノシートを固定しながら層間を任意に制御できるプロセス技術を見出すことができた。図2に、透過型電子顕微鏡(TEM)にて層状の様子を示した写真を示す。回折パターンより、層構造を形成することに成功した。

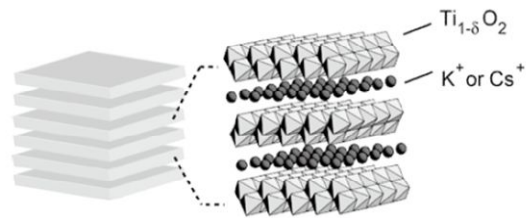


図1 酸化チタン層構造 概略図

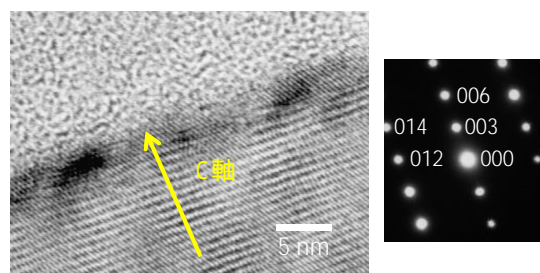


図2 左：酸化チタン積層構造TEM写真  
右：TEM回折パターン

図2は、成膜合成後のレイヤー表面近傍における酸化チタン膜の断面を示している。高分子ポリマーの架橋化による酸化チタン層の数行化は、酸化チタンナノシートの負帯電荷量及び高分子ポリマー(本研究ではPVDFを使用)を添加した酸水溶液(本研究では過酸化水素水ベースで四塩化チタン・ホウ酸・塩化カリウムを添加)のpHの均一性に大きく依存することが判明している。pHが小さい方向で高分子ポリマーによる架橋化

が促進されるが、酸化チタンナノシートの合成反応エネルギーが小さくなる方向になるため、pH調整によるナノシート合成と高分子ポリマー架橋の最適化を施す必要がある。

図3は酸化チタン層構造について層間距離と水溶液のpHの相関を表す。pH値が小さくなるにつれ層間距離が大きくなり、酸化チタンナノシートの層間距離の制御に成功している。

なお、本プロセスは合成温度を50℃に制御固定し、酸化チタンの合成速度を最適化した条件で酸化チタンナノシートの多段合成に成功している。本研究では合成温度及び高分子ポリマーの組成制御による酸化チタンナノシート合成最適化は検討途中であり、リチウムイオンを安易に充填しうる空間の合成制御はさらなる検討を必要とする。

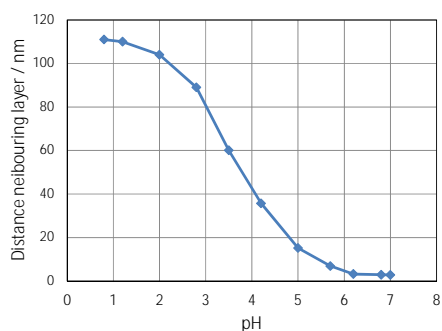


図3 酸水溶液 pH 値と合成ナノレイヤー層間距離の関係

100層程度の酸化チタンナノシート群の合成に成功した後、リチウムイオンを充填する技術の確立に注力した。リチウムイオンを酸化チタンの層間に効率よく充填するために、電気化学的に溶液中でリチウムイオンを添加挿入する技術を検討した。カウンター電極に金属リチウムシートを使用し、挿入側電極（当該酸化チタンナノシート群）を仮想負極に見立て、リチウムイオンを金属リチウム酸化チタンナノシート群に挿入する基礎原理を見出すことに成功している。図4にリチウムイオン挿入の基礎回路を示す。

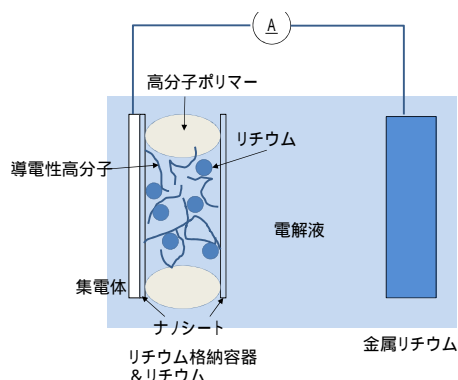


図4 充電システム及び格納容器の概略

電気化学的手法によりリチウムイオンを酸化チタン層間に挿入する条件を電気化学的に制御する技術確立を検討中である。酸化チタンナノシートの層間に効率よくリチウムイオンを挿入するためには、層間距離を均一にしない限りリチウムイオンが均一に充填されない。層間距離の敷衍化を制御することは、ある程度の精度（層間距離ばらつき＝平均的層間距離の±20%程度）で可能であるが、リチウムイオン添加容量は単位質量あたりの充電容量はコバルト酸リチウムの約1/10程度であった。これはリチウムイオンが酸化チタンに効率良く充填されていないことを表している。なお、負極に金属リチウムを使用した場合の電位差は2.12Vであり、充放電容量は約26mAh/gであった。

## 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）

Norihiro Shimoi, Zhang Qiwu, Sharon Marie Garrido and Yasumitsu Tanaka. Mechanochemical approaches to employ silicon as a lithium-ion battery cathode. AIP Advances, under publication. 査読あり

〔学会発表〕（計1件）

応用物理学会（北海道大学（札幌））  
H26.9.18 下位法弘 湿式プロセスによる高分子ポリマー-金属酸化物活物質の合成

〔産業財産権〕

出願状況（計1件）

名称：リチウムイオン二次電池用活物質およびその製造方法並びに二次電池用負極及びそれをを用いた二次電池

発明者：下位法弘

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013-178679

出願年月日：2013年8月29日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

URL：<http://www.tanaka-toba.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下位 法弘 (SHIMOI, Norihiro)  
東北大学大学院・環境科学研究科・准教授  
研究者番号：40624002

(2) 研究分担者

田中 泰光 (TANAKA, Yasumitsu)  
東北大学大学院・環境科学研究科・教授  
研究者番号：50624003

高橋 英志 (TAKAHASHI, Hideyuki)  
東北大学大学院・環境科学研究科・准教授  
研究者番号：90312652

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：