

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18325

研究課題名（和文）酸化物ナノ粒子・カーボンの直接複合化のための液体燃焼合成

研究課題名（英文）Direct compositing of oxide and carbon by solution combustion synthesis

研究代表者

朱 春宇（ZHU, Chunyu）

北海道大学・工学研究院・特任助教

研究者番号：30749255

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン電池のエネルギー密度の向上には、負極活物質の容量密度の向上が不可欠である。そのため、従来のグラファイトより2倍以上の容量を有する安価な遷移金属酸化物に着目された。酸化物を負極材料に適用する際には、充放電に伴う体積膨張・収縮や低い導電性であり、このため良好な出力およびサイクル特性が得られない。そして、本研究では、液体燃焼合成法により遷移金属酸化物のナノ化及び炭素との複合化によって、リチウムイオン電池負極材料としての出力及びサイクル寿命を改善できた。

研究成果の概要（英文）：For increasing the energy density of lithium ion batteries, it is vital to increase the capacity of negative material. In this study, we focused on the non-expensive transition metal oxides, which have capacities of more than two times of conventional graphite. However, due to severe volume change problem upon charging-discharging, it is difficult to obtain a good rate and cycling performance. To solve this problem, we proposed a solution combustion synthesis to produce nano-oxide/carbon composites, which is effective to increase the rate and cycling performance of the oxide negative materials.

研究分野：材料工学

キーワード：リチウム電池 負極 複合体 酸化物

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池のエネルギー密度の向上には、負極活物質の容量密度の向上が不可欠である。そのため、従来のグラファイトより高い容量を有する安価な負極材料の開発が求められている。遷移金属酸化物 (Fe, Mn, Ni, Cu 等の酸化物) はリチウムイオンと反応し、遷移金属と酸化リチウムを可逆的に生成する。遷移金属酸化物はリチウム金属に対して約 1V の電位、600 ~ 1200 mAh/g の高い理論容量を有しているため(従来のグラファイトの 2 倍以上)、リチウム電池の負極材料として極めて有望である。遷移金属酸化物を負極材料に適用する際の問題は、充放電に伴う体積膨張・収縮や低い導電性であり、このため良好な出力およびサイクル特性が得られない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、液体燃焼合成法により遷移金属酸化物のナノ化及び炭素との複合化によって、リチウムイオン電池負極材料としての出力及びサイクル寿命の改善である。

3. 研究の方法

(1) 液体燃焼合成時、多量の有機化合物燃料の添加が炭素源となり、不活性雰囲気下での燃焼合成によりナノ酸化鉄・カーボン複合体が短時間に直接生成する。

(2) 液体燃焼合成ゲル原料をカーボン母材へ含浸し、不活性雰囲気下での燃焼合成により複合体を直接生成する。

(3) テンプレートを添加し、燃焼合成により、多孔質複合体を合成する。

4. 研究成果

(1) 鉄酸化物・炭素複合体の合成：硝酸鉄・グリシンを使った液体燃焼合成によって、多量のグリシン燃料の添加が炭素源となり、不活性雰囲気下での熱処理によりナノ酸化鉄・炭素複合体の作成に成功した。得られた複合体は、XRD、SEM、TEM 等の分析技術を利用して、その形態及び構造を同定した。加え、複合体の充放電等の電気化学特性を評価した。従来のグラファイト負極に比べ 2 倍ぐらいの容量を有する複合体の開発に成功した。

(2) 酸化マンガン・炭素複合体の合成：上記鉄酸化物・炭素複合体の合成と同様に、酸化マンガン・炭素複合体の作製にも成功した。その最適な合成条件を明らかにした。

(3) 液体燃焼合成のゲル原料を高導電性のケッチェンブラック・グラフェンナノフレークと混合し、不活性雰囲気下での one-step 燃焼合成により高性能複合体を直接合成できた。

(4) バイオマス原料であるコットンファイバーをテンプレート・炭素源として利用し、酸化物・炭素複合体の合成も成功した。

上記研究をさらに発展し、多孔質炭素の合成にも適用できた。

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 11 件)

(1) Cheng-Gong Han, Chunyu Zhu, Nan Sheng, Yoshitaka Aoki, Hiroki Habazaki, and Tomohiro Akiyama. A facile one-pot synthesis of FeO_x/carbon/graphene composites as superior anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2017. 235: 88-97.

(2) Cheng-Gong Han, Chunyu Zhu, Genki Saito, Nan Sheng, Takahiro Nomura, Tomohiro Akiyama. Enhanced cycling performance of surface-doped LiMn₂O₄ modified by a Li₂CuO₂-Li₂NiO₂ solid solution for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2017. 224: p. 71-79.

(3) Chunyu Zhu, Cheng-gong Han, Genki Saito and Tomohiro Akiyama. Facile synthesis of MnO/carbon composites by a single-step nitrate-cellulose combustion synthesis for Li ion battery anode. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. 689: 931-937.

(4) Chunyu Zhu, Tomohiro Akiyama. Cotton derived porous carbon via an MgO template method for high performance lithium ion battery anode. *Green Chemistry*. 2016.

18(7): 2106-2114.

(5) Chunyu Zhu, Cheng-gong Han, Genki Saito and Tomohiro Akiyama. MnO nanocrystals incorporated in a N-containing carbon matrix for Li ion battery anodes. RSC Advances, 2016. 6(36): 30445-30453.

(6) Chunyu Zhu, Nan Sheng, Tomohiro Akiyama. MnO nanoparticles embedded in a carbon matrix for a high performance Li ion battery anode. RSC Advances, 2015. 5(27): 21066-21073.

(7) Chunyu Zhu*, Genki Saito, Tomohiro Akiyama. A facile solution combustion synthesis of nanosized amorphous iron oxide incorporated in a carbon matrix for use as a high-performance lithium ion battery anode material. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 633(0): 424-429.

(8) Genki Saito, Chunyu Zhu, Cheng-Gong Han, Norihito Sakaguchi, Tomohiro Akiyama. Solution combustion synthesis of porous Sn-C composite as anode material for lithium ion batteries. Advanced Powder Technology. 2016, 27 (4), 1730-1737.

(9) Cheng-Gong Han, Chunyu Zhu, Genki Saito, Tomohiro Akiyama. Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 surface-modified by a Mn^{4+} -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries, Electrochimica Acta. 2016, 209, 225-234.

(10) Yoshitaka Aoki, Tomoyuki Yamaguchi, Shohei Kobayashi, Chunyu Zhu and Hiroki Habazaki. High efficiency hydrogen membrane fuel cells with $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$.

electrolyte thin films and $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ solid anodes. The Electrochemical Society Journals. 2017, 164, 6: F577-F581.

(11) Takahiro Nomura, Nan Sheng, Chunyu Zhu, Genki Saito, Daiki Hanzaki, Takehito Hiraki, and Tomohiro Akiyama. Microencapsulated Phase Change Materials with High Heat Capacity and High Cyclic Durability for High-Temperature Thermal Energy Storage and Transportation. Applied Energy, 2017. 188: 9-18.

〔学会発表〕(計 4 件)

(1) Chunyu Zhu, Yoshitaka Aoki, and Hiroki Habazaki. Solution Combustion Synthesis of Transition Metal Oxide-Carbon Composite for Li Ion Battery Anode. PRIME 2016, 2016 October 2-7, Hawaii Convention Center, Honolulu.

(2) 朱春宇. リチウムイオン電池負極用酸化ナノ粒子・炭素複合体の簡易合成. 第32回ライラックセミナー・第22回若手研究者交流会. 2016年6月25-26日, おこばち山荘, 小樽

(3) 朱春宇. Facile synthesis of porous materials for energy storage. Silk Road International Symposium for Distinguished Young Scholars. 2016年12月20日 - 23日, 西安交通大学, 中国

(4) Chunyu ZHU and Tomohiro AKIYAMA. Facile synthesis of MnO/carbon composite with controlled carbon contents as high-performance negative electrode for Li ion batteries. International Symposium on Energy Conversion and Storage. 2015 May 31- June 01. Chinese Academy of Sciences (IPE-CAS) Beijing, China

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称:
発明者:
権利者:

種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

朱 春宇 (ZHU Chunyu)
北海道大学・工学研究院・特任助教
研究者番号：30749255

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()