

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760513

研究課題名（和文）ナノ構造体イオニクスの原子分解能解析

研究課題名（英文）Atomic resolution analysis of nanostructures in solid-state ionics

研究代表者

吉川 純（KIKKAWA JUN）

独立行政法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・研究員

研究者番号：20435754

研究成果の概要（和文）：ナノ構造体電極材料は二次電池を高性能化できる可能性がある。本研究では、直径 50nm 以下の二酸化バナジウム（A）ナノワイヤと、厚さ 50-1100 ナノメートルの単結晶五酸化バナジウム・シートをシリコン基板、アルミニウム箔上へそれぞれ成長することに成功した。後者に関して、リチウムイオン二次電池の正極としての性能を調べた。初回放電で、バナジウムイオンが 5 価から 4 価、一部 3 価へ還元していることが確認された。また、充放電レート特性についても調べた。

研究成果の概要（英文）：Nanostructures for electrode materials can enhance the performance of rechargeable batteries. In this study,  $\text{VO}_2$  (A) nanowires with diameter of less than 50 nm and single-crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  sheets with thicknesses of 50-100 nm were grown on silicon substrates and aluminum foils respectively by the physical vapor transport method. We investigated the performance of the nanometer-thick  $\text{V}_2\text{O}_5$  sheets grown on an aluminum foil as a positive electrode material in lithium-ion batteries. Vanadium ions were reduced from 5+ to 4+ and partially to 3+ during the first discharge. A charge-discharge rate was also measured.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：機能性セラミックス

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は、電気自動車電源等への応用が期待され、実現すれば車両からの  $\text{CO}_2$  排出がなくなり、環境問題に大きく貢献する。この電池は、正極と負極、その間の電解液で構成される。充電時は、Li イオン

が負極側へ移動し、電子が集電体（金属板）から外部回路を通じて負極側へ移動する。放電時は移動の向きが逆になる。いかに多くの Li イオンを貯蔵・移動できるかを表す充放電容量や Li イオン移動の可逆性を表すサイクル特性（電池寿命）など、電池性能の大部分を正極材料である遷移金属酸化物が支配す

る。現在、製品化されている小型携帯機器用の正極材料は、殆どが  $\text{LiCoO}_2$  である（負極はグラファイト）。しかし、移動体（自動車等）用や定置型用の大型電池を実用化するには、 $\text{Co}$  のようなレアメタルではなく、資源豊富な元素で構成され、従来よりも飛躍的に優れた充放電容量、サイクル特性を達成する正極材料の開発が不可欠であり、基礎材料開発が進められている。正極材料をナノ構造化（ナノ粒子、ナノワイヤ、複合ナノ構造など）すると、従来のマイクロ粒子に比べて充放電の速さや容量、可逆性が飛躍的に向上する。理由として、(a)  $\text{Li}$  イオンの固体内拡散距離が短くなる、(b) 電解液と接触する被表面積が増大する、(c)  $\text{Li}$  イオン出入りに伴う体積膨張率が大きくなる、などのサイズ効果に加え、(d) 表面に  $\text{Li}$  イオンが貯蔵される、(e) 酸素イオンが出入りする、などのナノ構造体特有の現象が起こりうる。ナノ粒子の場合、粒子間の電子伝導は導電剤を介して行う必要があるが、ナノワイヤの場合、動径方向に (a)–(e) の機能を持つと同時に、軸方向への電子伝導も可能になる。しかし、一般にこれら正極材料におけるナノ構造体特有の現象・機能性の実体は実験的に殆ど明らかにされていない。構造制御されたナノ構造体の作製とその電気化学的特性との相関を明らかにすることが必要とされている。

## 2. 研究の目的

本研究では、バナジウム酸化物を対象にナノ構造体作製と電気化学特性を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

成長実験は、物理的気相輸送成長方法

(Physical vapor transport method) により、行った。これは、石英管の中央に、原料となる粉末を設置し、下流側の基板または箔上に生成物を成長させる方法である。この方法により、(1) アセチルアセトナート錯体を原料とした酸化バナジウム・ナノ構造体作製、と (2) 二酸化バナジウム粉末を原料とした酸化バナジウム・ナノ構造体作製を行った。(2) では、集電体として機能するアルミニウム箔上に直接バナジウム酸化物を成長させた。生成物の分析には、各種電子顕微鏡法や X 線光電子分光法などを用いた。

## 4. 研究成果

4. 1 アセチルアセトナート錯体を用いた酸化バナジウム・ナノワイヤの成長： 図 1 は、酸素雰囲気下、 $355^\circ\text{C}$  で成長したナノワイヤ凝集体の走査電子顕微鏡像である。雰囲気依存性を調べた結果、酸化雰囲気でのみこのようなナノワイヤ構造が生成されることがわかった。透過電子顕微鏡観察の結果、ナ

ノワイヤの多くは、幅が  $50\text{nm}$  以下であることがわかった。電子線回折による構造解析の結果、生成されたワイヤは正方晶  $\text{VO}_2(\text{A})$  の可能性が高いことがわかった。また、アセチルアセトナート錯体から  $\text{VO}_2(\text{A})$  に至る化学反応式を検討した。

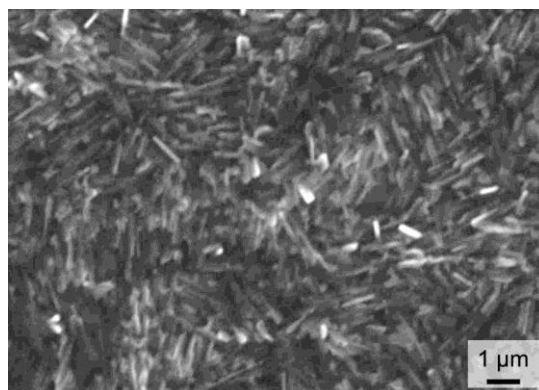


図 1：アセチルアセトナート錯体を原料として生成した酸化バナジウム・ナノワイヤ

4. 2 五酸化バナジウム・シートのアルミニウム箔上への直接成長： 図 2 は、 $400^\circ\text{C}$  の位置に置かれたアルミニウム箔上に成長した生成物の走査電子顕微鏡像である。高密度にマイクロメートルサイズの平たいシート形状をした生成物が形成されていることがわかる。特徴的なのは、アルミニウム箔集電体表面に垂直方向にシートが立つようにして配向する傾向があることである。電子顕微鏡観察や電子エネルギー損失分光法等から、生成物のサイズは平面方向に数  $\mu\text{m}$  で、厚さが  $50\text{--}100\text{nm}$  程度であることがわかった。電子回折による構造解析と、電子エネルギー損失分光法による電子構造解析を行ったところ、単結晶五酸化バナジウムであることが判明した。五酸化バナジウム・シートの結晶構造モデルを図 3 に示す。ここで、赤が酸素原子、青がバナジウム原子を表す。側面から見ると、 $[001]$  方向に積層した構造をしていることがわかる。

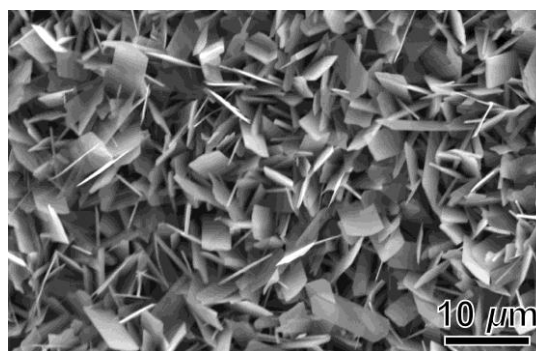


図 2：アルミニウム箔上に成長した五酸化バナジウム・シート

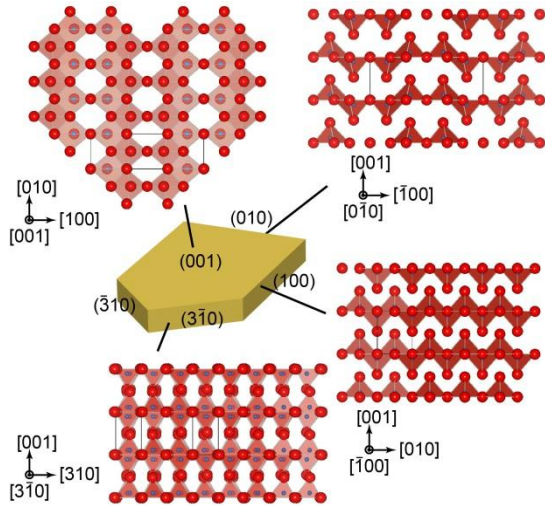


図3：五酸化バナジウム・シートの結晶構造モデル

4. 3 五酸化バナジウム・シート/アルミニウム箔正極の電気特性：4. 2で得られた五酸化バナジウム・シート/アルミニウム箔を正極とし、負極をリチウム金属、電解液を1 M  $\text{LiPF}_6$  EC/DMC (1:1)として、リチウムイオン二次電池としての電気化学特性を調べた。図4は、アルミニウム箔単位面積あたりの電流を  $6.7 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ 、とした場合の5回までの電圧と容量の関係を示したものである。

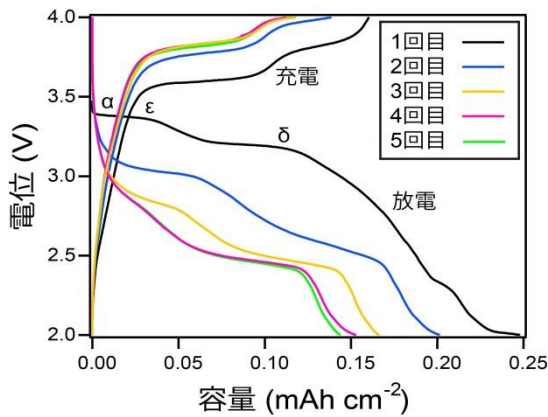


図4：五酸化バナジウム・シート/アルミニウム箔正極の充放電特性

1 回目の放電曲線形状から、バナジウムイオンの5価から4価への還元、さら一部は4価から3価への還元が起きて、リチウムイオンが五酸化バナジウムにモル比1を超えて挿入されていることがわかった。充放電回数に伴い、充電曲線は形状が変わらず電位上昇が4サイクル目まで見られる一方、放電曲線は1

サイクル目と2サイクル目以降では形状の違いが現れるとともに、電位が低下する傾向にあった。1 回目放電で一部構造変化が起きていること、充放電初期 (3 サイクル目ぐらいまで) において、内部抵抗の増加が起きている可能性がある。これらいくつかの課題は残るものの、結着剤等を用いないリチウムイオン二次電池の正極構造として、機能することが示された。

図5は、同様な方法で、電流密度  $R$  と容量の関係 (レート特性)、サイクル特性を調べたものである。電位は2.0-4.5Vとした。 $R=6.7 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$  下の10サイクル目あたりで急激な容量低下がみられる。電流密度を10倍にすると容量はざっと1/10になる。 $61$  サイクル目に電流密度を小さく ( $R=3.3 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ ) すると、ある程度は容量が出る期待される容量値よりも小さく、サイクル中に不可逆的な容量低下を招いているといえる。現時点で、容量低下の原因は不明であり、これらの問題を解決する必要があるといえる。

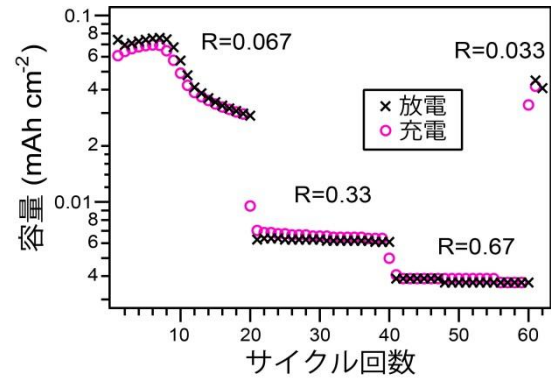


図5：充放電容量の電流密度依存性とサイクル特性

本研究で得られた成果をまとめると以下のとおりである。

- (1) アセチルアセトナート錯体を原料に用いて、 $\text{VO}_2(\text{A})$  ナノワイヤを成長させることに成功した。
- (2) ナノメートル厚さのシート形状をした五酸化バナジウム・シートをアルミニウム箔上に直接成長することに成功し、この箔がリチウムイオン二次電池の正極として機能することを示した。これは、簡易な工程で添加剤フリーなリチウムイオン二次電池正極を作製する方法であり、種々の正極活物質へ応用性を示すものである。今後の課題として、容量低下の原因を明らかにし、改善する必要がある。

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 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

1. 吉川純、橋田晃宜、香山正憲、“バインダーフリー二次電池電極の作製と評価”、日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会、2012 年 5 月 14-16、つくば国際会議場
2. 石部貴史、吉川純、中村芳明、酒井朗、“アセチルアセトナート錯体を用いた酸化バナジウム・ナノワイヤの成長”、第 72 回応用物理学学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 29-9 月 2 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 純 (KIKKAWA JUN)

独立行政法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・研究員

研究者番号：20435754

(2) 研究分担者

(なし)

(3) 連携研究者

(なし)