

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630264

研究課題名(和文)メカノ・ナノ分散と超臨界を利用した新規複合負極材料の創製

研究課題名(英文)Elucidation of new cathode materials using mechanically nano-dispersed and super critical processing techniques

研究代表者

福永 俊晴 (FUKUNAGA, TOSHIHARU)

京都大学・原子炉実験所・教授

研究者番号：60142072

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)：本研究は、リチウム二次電池の負極としてSiをグラファイト中にメカニカルミリング(MM)法でナノ分散させ、新規負極材料を創製することを目的とする。その方法は、まずグラファイト中にSiをMM法でナノ分散させ、CO₂の超臨界を用いて、グラファイトのナノポーラス状態を形成させる。MM法によるSiのナノ分散の状態を中性子小角散乱で観察している。イオン安定サイトとイオン伝導経路の解明のためのリバースモンテカルロ(RMC)法とボンダバレンスサム(BVS)解析法の開発は順調に行われ、超イオン伝導体を使ったイオン安定サイトとイオン伝導経路の視覚化に世界で初めて成功している。

研究成果の概要(英文)：In this study, we are planning to create a new cathode material with high capacity, high output and high safety for solid-state lithium-ion batteries. Porous cathode materials with dispersed nano-silicon particles have been tried to synthesize by mechanical milling and super-critical processing techniques. The nano-silicon-dispersed materials produced by mechanical milling were investigated to clarify the size and segregation of the silicon particles by neutron small scattering method. The production of porous graphite materials has been successful by using the super-critical processing technique with CO₂ gas. The visualization of conduction pathways and stable site of lithium ions in the structure was succeeded by combining reverse Monte Carlo (RMC) modeling and the bond valence sum (BVS) method based on the synchrotron X-ray and time-of-flight neutron diffraction data.

研究分野：材料物性

キーワード：ナノ分散 負極材料 電池特性 X線回折 中性子回折 原子構造 リチウム二次電池 イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

2007年のIPCC報告により温室効果ガス排出が地球温暖化の主要因としてほぼ確実視され、今世紀末には化石燃料不足の深刻化も予想される現在、環境・エネルギー関係の研究が重要視されている。その中でも環境材料・エネルギー材料の開発が急がれているのが現状である。その中でも蓄電池材料の安定性と高容量化が要求され、期待されている。現在、リチウム二次電池では、実用化されている負極〔炭素(理論容量: 372 mAh/g)〕よりも高いエネルギー密度を有するSi(理論容量: 4200 mAh/g)系が新規負極材料として期待されている。しかし、これら電極材料は充放電時にLiと合金化・脱合金化する際に大きく体積が変化し、電極内部が崩壊・欠落するため、電極寿命が非常に短いことが大きな問題となっている。

2. 研究の目的

リチウム二次電池の負極として実用化されている炭素よりも高いエネルギー密度を有するSiをグラファイト中にメカニカルミリング(MM)法でナノ分散させ、実用化されている負極よりも高いエネルギー密度を有する新規負極材料を創製することを目的とする。その方法は、まずグラファイト中にSiOをMM法でナノ分散させ、その後、加熱処理を行い、グラファイト中に生成した非架橋炭素でSiOの酸素を還元し、SiO表面にSiを析出させる。さらに、充電速度すなわちリチウムイオンの移動を高めるためにCO₂の超臨界を用いてグラファイトのナノポーラス状態を形成させる。本研究の目的の一つは新規負極材料の創製を目指し、二つ目は、ナノ分散の状態、SiO表面上のSi析出状態、そしてグラファイトの状態などの情報を得るため、中性子の特徴を利用した小角散乱、回折、準弾性散乱などの基礎研究を行うことにある。

3. 研究の方法

本研究計画は、第1段階としてグラファイトとSiO粉末の混合粉末をメカニカルミリング(MM)法で混合させると共にナノ化させ、ナノグラファイト中にSiOナノ粒子をナノ分散させる。第2段階として、MM法でナノ化、混合させたグラファイト・SiO混合粉末を高温・高压容器にいれ、高温で熱処理することによってSiO粒子表面を非架橋炭素(ダンダリングボンド)で還元し、Siを析出させる。第3段階では、CO₂の超臨界温度・圧力で処理をしてグラファイトのポーラス化を行う。

そして、第4段階目では、上記それぞれの段階で電池特性を測定する。さらに第5段階目では、中性子散乱の特徴を用い、ナノ化、ナノ分散、ポーラス度を小角散乱で、非架橋炭素の状態やリチウムイオンを入れた場合のリチウムの存在位置やその拡散経路を全散乱、非弾性散乱、準弾性散乱で明らかにする基礎研究を展開する。

4. 研究成果

本研究は、リチウム二次電池の負極としてSiをグラファイト中にメカニカルミリング(MM)法でナノ分散させ、新規負極材料を創製することであるので、まずグラファイト中にSiをMM法でナノ分散させる研究を展開した。その後、グラファイト中にSiOをMM法でナノ分散させる研究を展開している。これと平行してCO₂の超臨界を用いて、グラファイトのナノポーラス状態を形成させる研究を展開し、かなりポーラスなナノグラファイトの創製に成功しているが、材料学的に脆い性質を持っていることから、現在この改良を行っている最中である。MM法によるSiのナノ分散の状態を中性子小角散乱で観察している。Siのナノ分散とグラファイトのナノ化が小角散乱データとして測定されることから、その解析法として、小角散乱用のリバースモンテカルロ法のプログラムを開発しながら、真のナノ分散状態を明らかにしようとしており、その解析法はほぼ完成したと言って良いほどである。その他、Siナノ分散グラファイト中のリチウムイオン伝導経路と安定存在領域の解明のためのリバースモンテカルロ(RMC)法とボンドバレンスサム(BVS)解析法の開発は順調に行われており、この開発とともにやってきた超イオン伝導体を使ったイオン安定サイトとイオン伝導経路の視覚化には世界で初めて成功している。

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 3件)

1. K. Mori, S. Tomihira, K. Iwase, and T. Fukunaga, "Visualization of conduction pathways in a lanthanum lithium titanate superionic conductor synthesized by rapid cooling", *Solid State Ionics* 268 (2014) 76-81. 査読あり, DOI: 10.1016/j.ssi.2014.09.030

2. Y. Onodera, K. Mori, T. Otomo, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, and T. Fukunaga, "Structural origin of ionic conductivity for $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ metastable crystal by neutron and X-ray diffraction", J. Phys.: Conf. Ser. 502 (2014) 012021(1-4). 査読あり, DOI:10.1088/1742-6596/340/1/012058
3. K. Mori, T. Ichida, K. Iwase, T. Otomo, S. Kohara, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Y. Onodera, and T. Fukunaga, "Visualization of conduction pathways in lithium superionic conductors: $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glasses and $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass-ceramic", Chem. Phys. Lett. 584 (2013) 113-118. 査読あり, DOI:10.1016/j.cplett.2013.08.016

[学会発表] (計 7件)

1. 延壽寺啓悟、森一広、福永俊晴
” $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導ガラスのリチウムイオン伝導経路評価”、日本中性子科学会第 14 回年会、2014 年 12 月 11 – 12 日 札幌市 (北海道立道民活動センター)
2. 笠井拓矢、小野寺陽平、森一広、福永俊晴、”中性子回折による Li-Ge-P-S 系ガラス/結晶のイオン伝導空間解析”
日本中性子科学会第 14 回年会、2014 年 12 月 11 – 12 日 札幌市 (北海道立道民活動センター)
3. 延壽寺啓悟、森一広、市田智晴、小野寺陽平、福永俊晴、” $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導ガラスのリチウムイオン分布と可動経路”、日本金属学会 2014 年秋期講演大会、2014 年 9 月 24 – 26 日 名古屋市 (名古屋大)
4. 小野寺陽平、中島広志、森一広、大友季哉、福永俊晴、” Na-P-S 系超イオン伝導体におけるイオン伝導空間の解析”
日本金属学会 2014 年秋期講演大会、2014 年 9 月 24 – 26 日 名古屋市 (名古屋大)
5. 森一広、市田智晴、小野寺陽平、福永俊晴、”非晶質系固体電解質のリチウムイオン伝導経路の視覚化”、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、2014 年 9 月 9 – 11 日 鹿児島市 (鹿児島大)

6. 森一広、市田智晴、富平昌吾、小野寺陽平、福永俊晴、” $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導ガラスのリチウムイオン可動空間の視覚化”、日本中性子科学会第 13 回年会、2013 年 12 月 12 – 13 日 柏市 (さわやかちば県民プラザ)

7. 富平昌吾、森一広、福永俊晴、Joan Siewenie、”急冷処理を施した $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の中距離構造および Li イオン可動空間の予測”
日本金属学会 2013 年秋期講演大会、2013 年 9 月 17 -19 日 金沢市 (金沢大学)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0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 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/FukunagaLab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

福永 俊晴 (FUKUNAGA TOSHIHARU)
京都大学・原子炉実験所・教授
研究者番号：60142072

(2)研究分担者

森 一広 (MORI KAZUHIRO)
京都大学・原子炉実験所・准教授
研究者番号：40362412

(3) 研究分担者

小野寺 陽平 (ONODERA YOHEI)

京都大学・原子炉実験所・助教

研究者番号：20531031