

“新たな低炭素エネルギー社会に対応した
新型電池の開発”

松本 太・池原飛之・田邊豊和・片岡利介・大坂武男・長澤 浩
・阿部英樹・持田由幸・入井友海太

“Development of Novel Battery towards New Low Carbon Energy Society”

Futoshi MATSUMOTO・Takayuki IKAHARA・Toyokazu TANABE
・Toshiyuki KATAOKA・Takeo OHSAKA・Hiroshi NAGASAWA
・Hideki ABE・Yoshiyuki MOCHIDA・Yuuta IRII

神奈川大学工学研究所所報 第39号 別刷

Reprinted from

SCIENCE REPORTS OF
RESEARCH INSTITUTE FOR ENGINEERING
KANAGAWA UNIVERSITY

No.39 DEC.2016



“新たな低炭素エネルギー社会に対応した 新型電池の開発”

松本 太¹・池原飛之²・田邊豊和³・片岡利介⁴・大坂武男⁵・長澤 浩⁶
・阿部英樹⁷・持田由幸⁸・入井友海太⁹

“Development of Novel Battery towards New Low Carbon Energy Society”

Futoshi MATSUMOTO・Takayuki IKAHARA・Toyokazu TANABE・

Toshiyuki KATAOKA・Takeo OHSAKA・Hiroshi NAGASAWA

・Hideki ABE・Yoshiyuki MOCHIDA・Yuuta IRII

1. 緒言*

近年の温暖化問題から二酸化炭素を可能な限り排出し

1: 教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry,
Kanagawa University

2: 教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry,
Kanagawa University

3: 特別助教 神奈川大学工学部物質生命化学科
Assistant Professor, Dept. of Material and Life
Chemistry, Kanagawa University

4: 特別助教 神奈川大学工学部物質生命化学科
Assistant Professor, Dept. of Material and Life
Chemistry, Kanagawa University

5: 客員教授 神奈川大学工学研究所
Visiting Professor Research Institute for
Engineering, Kanagawa University

6: 客員教授 神奈川大学工学研究所
Visiting Professor Research Institute for
Engineering, Kanagawa University

7: 客員教授 神奈川大学工学研究所
Visiting Professor Research Institute for
Engineering, Kanagawa University

8: 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Visiting Researcher Research Institute for
Engineering, Kanagawa University

9: 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Visiting Researcher Research Institute for
Engineering, Kanagawa University

ない低炭素社会への移行が我々の社会の重要な課題となっている。エネルギーを効率的に使う方法の一つとしてリチウムイオン電池、燃料電池などが注目されてきており、数年ぐらい前から幾つかの自動車会社が市販のリチウムイオン電池車、燃料電池車を販売し始めている。しかし、これらの電気自動車が私たちの生活に広くいきわたるためには、性能の向上・製品の低価格化など、さらに開発すべき点は多く残されている。本プロジェクトは、学内外の電池関連の研究者が集結し、これらの問題に対して、電気化学、材料化学などの観点から研究開発に取り組み、問題を解決する糸口を提案し、それらを地元の企業と協力して製品開発まで結びつけようと考え、本プロジェクトを行っている。その活動の中には、神奈川大学新型電池オープンラボのように企業と共同研究による研究開発を目的に実施されている事業も含まれる。¹⁾

2. 研究内容の紹介

今年度新たに企業と共同研究を開始した研究内容を3件、簡単に紹介する。

2.1. Liイオンキャパシタ用電極作製のための穴空き集電銅箔を用いたLiドーブ反応の高速化

リチウムイオンキャパシタ (LIC) には高出力化のためグラファイトなどの負極へのLiイオンのプレドーブが必要であるが、このプレドーブにおいては多孔質集電体を用いた垂直プレドーブ法が用いられている。これまでの報告によると多孔質

集電体上の細孔の径が数 μm のものにおいて最もドープ時間が短く、細孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以下になるとドープ時間が長くなることを見出されている。²⁾ また、穴空き集電体を作る技術は、パンチング、電解エッチング等が報告されているが、上述の報告にあるような細孔径数 μm を有する集電体を作ることはこれらの既存の技術では難しい。そこで本研究では、レーザーを用いて細孔を規則的に空けた穴空き Cu 集電体を作製し(Fig. 1)、十数 μm から数 μm の細孔径を有する条件でLiイオンのプレドープ反応速度を比較し、これらの穴空き集電体の有効性について検討を行っている。

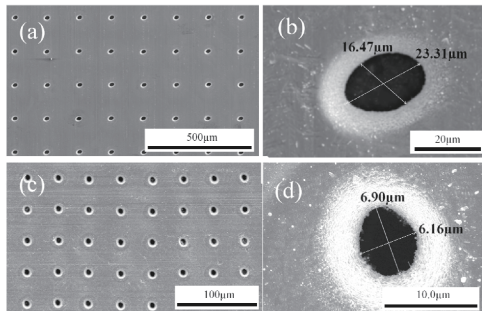


Fig. 1 穴空き集電体の表面SEM像。(a) 開口率1%, 平均孔径 $20\ \mu\text{m}$, (b) 開口率1%, 平均孔径 $5\ \mu\text{m}$ 。

2.2. 水系バインダー適用のための高電圧正極材料粒子表面コーティングと充放電特性の向上

リチウム電池用正極材料のバインダーにおいて、有害な有機物質を含まない水系バインダーが注目されている。しかし、水系バインダーを用いた場合、溶媒として使用している水に正極材料の成分が溶出してしまうなどの問題がある。³⁾ 一方、正極材料の表面にカーボン系酸化物のコーティング処理を施すことに

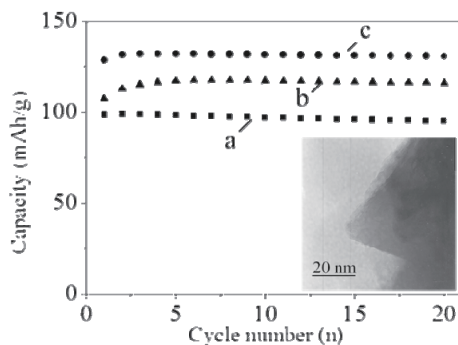


Fig. 2 水系バインダーを用いて作製した未処理 (a)、 Al_2O_3 (b) およびカーボン (c) コーティング処理を施した正極材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の充放電試験結果。挿入図: Al_2O_3 コーティング正極材料のTEM像

より、正極材料と溶媒の接触を防ぎ、耐水性、導電性能の向上などの新機能を付与することが可能であると期待されている。本研究では、正極材料としてスピネル構造を有するニッケルマンガン酸リチウム($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)を適用し、カーボン及び金属酸化物のコーティング手法を検討することにより充放電特性の向上を目指し、さらに耐水性の高いコーティング処理を施した正極材料による水系バインダーへの適応を検討している (Fig. 2)。

2.3. Pt系ナノ粒子/ TiO_2 /カップスタックカーボンナノチューブの電極触媒特性と耐久性の向上

固体高分子形燃料電池のカソード側で生じる酸素還元反応(ORR)の触媒として、カーボンブラック(CB)上に担持した白金(Pt)触媒(Pt/CB)が多用されている。しかし、Ptを用いた場合においても、ORRで高い過電圧が生じてしまう。また電極触媒の担持体として使用されているCBがORR中における高電位域で酸化反応が生じてしまうことによる触媒の劣化が問題となっている。これらの問題点を解決するために、カーボンナノチューブ(CNT)材料の高い安定性に着目した。とくに、カップを重ねたような形状を有するカップスタック型CNT(CSCNT)はグラフェンエッジ部位を多く有していることから、 TiO_2 などの酸化物の担持やコーティングをより容易にできることが期待できる。本研究では、 TiO_2 をコーティングしたCSCNT($\text{TiO}_2/\text{CSCNT}$)を担持体として使用し、選択的にPtを析出させ、さらにPbを添加し、金属間化合物化することでPt単体よりも高いORR活性が期待でき、同時に担持体の高い電気化学的安定性を有していることから、ORR活性及び耐久性についての評価を行っている (Fig. 3)。⁴⁾

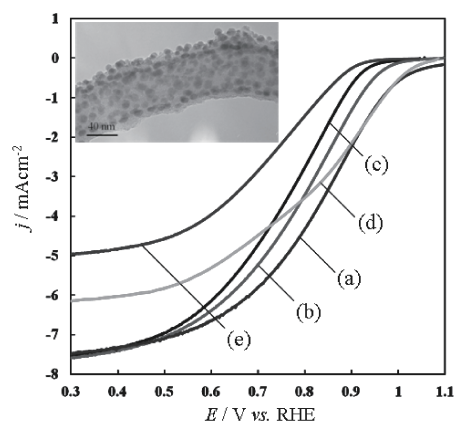


Fig. 3 PtPb/ TiO_2 /CSCNT (a), Pt/ TiO_2 /CSCNT (b), Pt/CB (c), PtPb/CB (d), PtPb/ TiO_2 (e)を用いた $0.1\ \text{M}\ \text{HClO}_4$ 溶液中のCV測定におけるORRのボルタモグラム。 O_2 飽和, 電極回転速度: $1600\ \text{rpm}$, 掃引速度: $10\ \text{mVs}^{-1}$, 挿入図:PtPb/ TiO_2 /CSCNTのTEM像

3. 終わりに

本プロジェクトでは、今年度2名の客員教授をメンバーに加え、新型電池に関わる要素研究を主に企業との共同研究で行った。本報告では、二次電池の研究成果を述べたが、その他に燃料電池電極触媒や光触媒による水素エネルギーの生成についての研究も行っている。これらの成果に関しては既に報告している研究成果を以下に発表論文として列記したので、それらをご参照いただきたい。

参考文献

- (1) 神奈川大学工学研究所報第38号, p.64-66 (2015).
- (2) T. Utsunomiya, *et al.*, *JP Patent*, P2011-210995.
- (3) K. Notake, *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, **46(3)**, 267-278 (2016).
- (4) F. Ando, *et al.*, *Chem Lett.*, **44(12)**, 1741-1743 (2015).

発表論文

- (1) Takao Gunji, Arockiam John Jeevagan, Masanari Hashimoto, Toshiaki Nozawa, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Masahiro Miyauchi and Futoshi Matsumoto, Photocatalytic Decomposition of Various Organic Compounds Over WO₃-Supported Ordered Intermetallic PtPb co-Catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **181**, 475-480 (2016).
- (2) 方 雪琴, 上原一真, 金子信悟, 佐藤静夏, 田邊豊和, 郡司貴雄, 松本 太, 塩化アルミニウム/1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド/トルエン浴からの光沢性を有するアルミニウム電気めっき膜の作製における添加剤の影響, *Electrochemistry*, **84 (1)** 17-24 (2015).
- (3) Fuma Ando, Takao Gunji, Hikaru Fujima, Tsuyoshi Takeda, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Futoshi Matsumoto, Preparation of PtPb/TiO₂/Cup-Stacked Carbon Nanotube Composite for Enhancement of Electrocatalytic Reaction of Oxygen Reduction Reaction, *Chem Lett.*, **44(12)**, 1741-1743(2015).
- (4) Genki Kobayashi, Yuta Irii, Futoshi Matsumoto, Atsushi Ito, Yasuhiko Ohsawa, Shinji Yamamoto, Yitao Cui, Jin-Young Son, Yuichi Sato, Improving Cycling Performance of Li[Li_{0.2}Ni_{0.18}Co_{0.03}Mn_{0.58}]O₂ through Combination of Al₂O₃-based Surface Modification and Stepwise Pre-cycling, *J. Power Sources*, **303**, 250-256(2016).
- (5) K. Notake, T. Gunji, S. Kosemura, Y. Mochizuki, T. Tanabe, S. Kaneko, S. Ugawa, H. Lee, F. Matsumoto, The Application of a Water-Based Hybrid Polymer Binder to a High-Voltage and High-Capacity Li-rich Solid-Solution Cathode and Its Performance in Li-Ion Batteries, *J. Appl. Electrochem.*, **46(3)**, 267-278 (2016).
- (6) A.J. Jeevagan, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, F. Matsumoto, Enhancement of the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction on Pd₃Pb Ordered Intermetallic Catalyst in Alkaline Aqueous Solutions, *J. Appl. Electrochem.*, **46**, 745-753 (2016).
- (7) T. Tanabe, W. Miyazawa, T. Gunji, M. Hashimoto, S. Kaneko, T. Nozawa, M. Miyauchi, F. Matsumoto, Site-selective deposition of binary Pt-Pb alloy nanoparticles on TiO₂ nanorod for acetic acid oxidative decomposition, *J. Catal.*, **340**, 276-286 (2016).
- (8) T. Gunji, K. Sasaki, A. J. Jeevagan, T. Tanabe, S. Kaneko, F. Matsumoto, Enhanced Oxygen Reduction Reactions and

- Stable Long-term Activity on TiO₂-supported Dealloyed PtCu Nanoparticles in Acidic Aqueous Solutions, *ECS Transactions*, Electrochemical Society, Inc., **66(39)**, 1-8 (2015).
- (9) Takuya Kuzuoka, Tomohiro Kouno, Tomohiro Koyama, Yuji Morita, Keitaro Yamazaki, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Ben Nanzai, Futoshi Matsumoto, Development of Moving Micro-Machines That Use Hydrogen Peroxide and Glucose as Fuels, *ECS Transactions*, Electrochemical Society, Inc., **69(39)**, 17-26 (2015).
 - (10) Takao Gunji, Masanari Hashimoto, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Futoshi Matsumoto, Preparation of Ordered Intermetallic PtBi co-Catalyst Nanoparticles/WO₃ and its Photocatalytic Activity towards Decomposition of Acetic Acid, *ECS Transactions*, Electrochemical Society, Inc., **69(39)**, 11-16 (2015).
 - (11) Kazuma Uehara, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Futoshi Matsumoto, The effect of Brightener on the Fabrication of Electroplated Bright Aluminum Films Using an AlCl₃-EMIC-Toluene Bath, *ECS Transactions*, Electrochemical Society, Inc., **69(29)**, 7-13 (2015).
 - (12) Fuma Ando, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Tsuyoshi Takeda, Takeo Ohsaka, Futoshi Matsumoto, Enhancement of the Oxygen Reduction Reaction (ORR) on a PtPb Nanoparticle/TiO₂/Cup-Stacked Carbon Nanotube Composite in Acidic Aqueous Solutions based on the Electronic Interaction between PtPb and TiO₂, *ECS Transactions* **72 (33)**, 53-62 (2016).
 - (13) Takuya Kuzuoka, Tomohiro Kouno, Tomohiro Koyama, Yuji Morita, Keitaro Yamazaki, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Ben Nanzai, Futoshi Matsumoto, Development of Moving Micro-Machines That Use Hydrogen Peroxide and Glucose as Fuels, *ECS Transactions* **69 (39)**, 17-26 (2016).