

“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 (3)”

松本 太¹・池原 飛之²・田邊豊和³・大坂武男⁴
・長澤 浩⁵・入井友海太⁶・安東信雄⁷・郡司貴雄⁸

“Development of Novel Battery towards New Low Carbon Energy Society (3)”

Futoshi MATSUMOTO¹・Takayuki IKAHARA²・Toyokazu TANABE³
・Takao OHSAKA⁴・Hiroshi NAGASAWA⁵・Yuuta IRII⁶・Nobuo ANDO⁷・Takao GUNJI⁸

1. 緒言

本プロジェクトは、次世代の新型電池の開発に焦点を当て、産学連携のもとに行われているプロジェクトである。これまでリチウムイオン電池、燃料電池、空気電池などに関して研究を進めてきており、多くの外部資金の援助により、研究を進めてきている。また、本プロジェクトは、新型電池オープンラボ事業との連携により運営されている (<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/matsumotolab/index309.html>)。

2. 研究結果紹介

本文では2017年度の研究成果の中で、“水系バインダーのリチウムイオン電池への適用に関する正極材料への金属酸化物のコーティングに関する研究”に関する結果を簡単に報告する。

2. 1 水系バインダー適用のための LiMO_2 の表面コーティングと充放電特性の安定化

現在、リチウムイオン二次電池 (LIB) 用水系バインダーの開発が注目されている。従来の溶剤系バインダー polyvinylidene difluoride (PVdF) の塗工に用いられる溶媒 N-methyl-1-pyrrolidone (NMP) は、発がん性物質や催奇形性といった人体への悪影響があるため、その代替として、環境

Table 1 The conditions of TiO_x coating method which used TTIP or TBOT as the precursors.

Sample No.	TTIP solution (g)		
	TTIP	2-propanol	H ₂ O
(a)	50	-	25
(b)	50	-	50
(c)	25	25	25
(d)	10	40	20

Sample No.	TBOT solution (g)		
	TBOT	1-butanol	H ₂ O
(e)	50	-	25
(f)	50	-	50
(g)	25	25	25
(h)	10	40	20

負荷が
少ない
水系バ
インダ
ーの研
究が急
務とな
って
いる。し
かし、従
来の水
系バイ
ンダー

は耐酸化性が低く、また正極材料中の Li^+ や遷移金属イオンが溶媒である水に溶出する問題があるため、実用化に至っていない。これまで我々のグループの研究で、耐酸化性を有する新規水系バインダー Fluorine Acrylic Emulsion (FAE, JSR) の開発に成功しているが、耐水性改善の課題が残っている。耐水性の改善策としては、正極材料粒子の表面処理及び組成最適化が挙げられる。正極材料の表面処理への検討としては、表面に TiO_x をコーティングすることで、耐水性の向上を目指した。

正極材料への表面処理の検討については、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_{1-a-b}\text{O}_2$ (NCA) (日本化学産業、NC-02) を対象とした。NCA は、高い放電容量を有しているが、Ni-rich の材料であるため、水

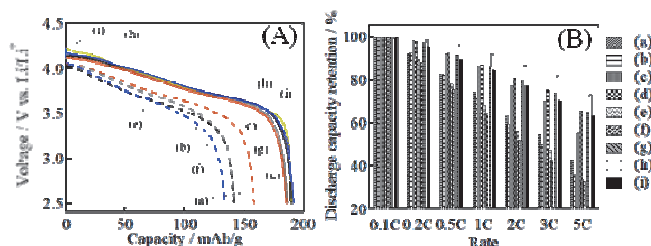


Figure 1 (A) 1st cycle discharge curves and (B) rate performance for TiO_x -coated NCA samples (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) with FAE and (i) bare NCA with PVdF, respectively.

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

7: 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Researcher 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

に浸漬されると、容量が低下する。 TiO_x のコーティング方法は、50 g の NCA を 2-propanol 及び 1-butanol の中に分散させ、Ti の前駆体 titanium tetra-isopropoxide (TTIP) 及び tetra butyl titanate (TBOT) を加えたあと、純水を入れて加水分解させた。最後に、吸引濾過した粉末は空气中で 450 °C で 6 時間焼成した。

Figure 1-(A) に合成した NCA 及び TiO_x コーティングされた NCA の 1st cycle 目の放電曲線を示す。水系バインダー FAE を用いた場合、最も前駆体濃度を薄く加えた Sample (d) 及び (h) では PVdF を用いた NCA 正極材料と近い放電容量を示した。次に、前駆体を 50 % 希釈した Sample (c) 及び (g) では、若干容量低下が見られた。一方で、合成段階で前駆体だけを加え、溶媒で希釈せず合成した Sample (a)、(b)、(e)、(f) では、激しい容量低下が見られた。つまり、正極の性能は Sample (h) \approx (d) > (g) > (c) > (a) > (b) > (e) > (f) の序列であった。また、この性能の違いは Fig. 1-(A) の放電曲線の初期電位ドロップが大きいことが性能低下の原因であることが分かった。さらに、高速放電試験の結果 (Fig. 1-(B)) も同じ挙動を示していた。この結果はコーティング層の厚さによると考えられたことから、TEM による表面層の観察を行った。Figure 2 に Sample (d)

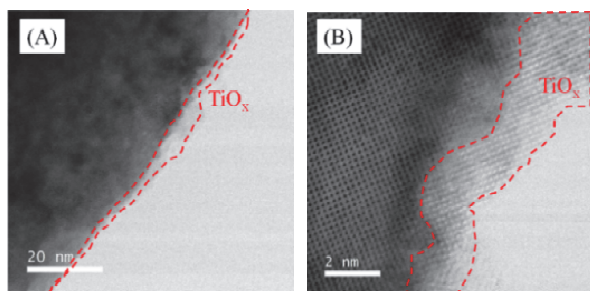


Figure 2 TEM images of the sample of TBOT-4. (A) low- and (B) high-magnification images.

の TEM 像を示す。TEM 像から、 TiO_x のコーティング層は約 2 nm 程の厚さで形成していることが観察された。これは、合成段階で希釈作業を行ったことで、薄く且つ均一なコーティング層ができたと考えられる。また、コーティング層は正極材料と類似した構造で形成されていることから、 TiO_x 層はエピタキシャル的にコーティングしていることが推測される。一方で、正極性能が悪い結果を示した Sample (a)、(b)、(e)、(f) は、 TiO_x 層が厚く、不均一にコーティングされていることが観察された。材料表面の化学結合状態と耐水性能の関係を更なる検証するために、XPS により Ti の電子状態を評価した。Ti の $2p^{3/2}$ 軌道を評価すると、458 及び 459.5 eV 付近にピークが観測され、それぞれ Ti^{3+} 及び Ti^{4+} に由来するピークと推測される³。 Ti^{3+} 及び Ti^{4+} のピークの面積比を比較すると、Sample (d) 及び (h) はほぼ Ti^{3+} に帰属できることにに対し、性能の低い Sample (a)、(b) や (e)、(f) は Ti^{4+} を多く含んでいることが観測された。以上の結果から、 TiO_x コーティング

層が薄いことで、 Li^+ の脱挿入が容易になることが考えられる。また、 TiO_x コーティング層が Ti^{3+} を示していることから、 Ti^{3+} では Li^+ を通過させる能力を有していることにに対し、 Ti^{4+} では Li^+ の脱挿入を阻害することが推測される。

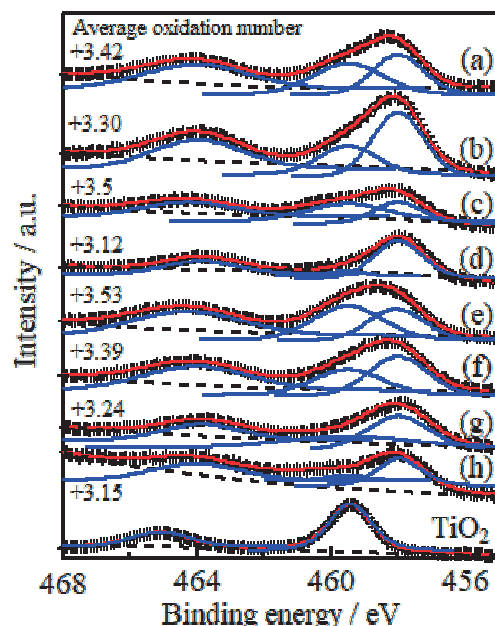


Figure 3 XPS spectra Ti 2p region for TiO_x -coated NCA sample ((a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h)) and reference TiO_2 .

3. 終わりに

本研究では、水系バインダー適用に可能な耐水性を有する正極粒子の調製を正極材料の表面コーティングによって実現した。チタン酸化物の他にアルミニウム酸化物、カーボンを用いてコーティングを検討したが、その中でチタン酸化物のコーティングが十分な耐水性能を付与することが確認できた。NCA 粒子表面に形成したコーティング層は薄く、さらに水を通さず、 Li^+ イオンを通す特別な層であると考察できた。 TiO_x コート層は、NCA 表面の構造に影響を受けて構造が形成されている特徴を有する。また、7 日間水に浸漬した TiO_x コート NCA は、水に浸漬しない場合の NCA+PVdF と同等の性能を示し、実用的にも十分な耐水性を有する。しかし、NCA 表面に形成される TiO_x コート層の組成・構造はまだ明らかになっていない。さらに、なぜ TiO_x コート層が良いのかについても明らかになっていない。この点についてさらに検討を行うことによって、様々な正極粒子表面への耐水性の付与の方法の確立ができるのではないかと考えられる。

4. 発表論文

(1) T. Tanabe, Y.B. Liu, K. Miyamoto, Y. Irii, F. Maki, Fumihiko Maki, T. Gunji, S. Kaneko, S. Ugawa, H. Lee, T. Ohsaka, F. Matsumoto, Synthesis of Water-Resistant Thin TiO_x Layer-Coated High-Voltage and High-Capacity $\text{iLiNiCo bAl 1-a-bO}_2$ ($a > 0, a > 0.85$) Cathode and Its Cathode Performance to Apply a Water-Based Hybrid Polymer Binder to Li-Ion Batteries, *Electrochimica Acta*, 258, 1348-1355 (2017).