

# 新規ナノポーラス材料を電極に応用

## リチウム2次電池のパワー密度を2桁向上

最近開発した結晶性ナノポーラス酸化物をリチウム2次電池の電極（負極）にすることにより、ナノサイズで配向された細孔（ナノチャンネル：直径=5nm）を通してリチウムイオン（Li<sup>+</sup>）と電解液の電極内部への移動を容易にした。また、Li<sup>+</sup>が膨大な表面積をもつ微細管に吸着する特性により、スーパーキャパシタ機能を発現させ、従来のリチウム2次電池と同程度のエネルギー密度を維持した上で、パワー密度が2桁以上向上することを確認した。さらにこのナノチャンネルを形成するフレームワークに電子伝導性機能を持たせることで、充・放電特性がより向上することも確認した。

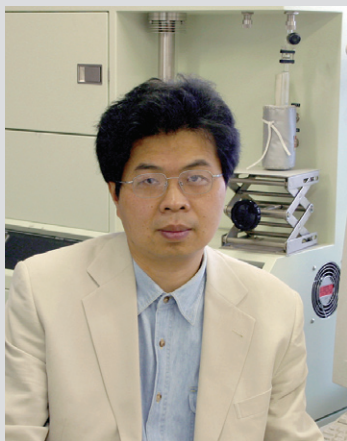
A newly developed crystalline-glass mesoporous nanocomposite (CGMN) TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> has been applied to a negative electrode of lithium rechargeable battery. The transport of lithium ions (Li<sup>+</sup>) and electrolyte solution is facilitated by oriented nano-channel structures. The chemical adsorption/desorption of lithium ion at enormous surface area of the nano-channels realizes super-capacitor function to ensure high energy density as comparable to conventional lithium rechargeable batteries and to upgrade the power density by two orders of magnitude or more. Furthermore, providing electronic conduction property to the framework by incorporating electronic conductive oxides into the framework of TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CGMN significantly improves charge-discharge characteristics.

周 豪慎 Zhou Haoshen

hs.zhou@aist.go.jp

エネルギー技術研究部門  
ナノエネルギー材料グループ 主任研究員

1985年中国南京大学理学院固体物理学科卒業。1994年東京大学大学院化学工学専攻修了、工学博士。同年理化学研究所基礎科学特別研究員。1997年通商産業省工業技術院電子技術総合研究所研究員、翌年同所主任研究員。現在、独立行政法人産業技術総合研究所主任研究員 / 独立行政法人科学技術振興機構（JST）さきがけ研究21兼任。今はナノ構造材料をベースとした半導体MIS型環境検出センサー、光導波路環境検出センサー、バイオセンサー、リチウム2次電池、スーパーキャパシタ、色素増感型太陽電池などについて研究を行っている。



クリーンなエネルギー源として、燃料電池や2次電池を電源とする電気自動車世界的に注目されている。しかし、出力（瞬発パワー）密度の小さい燃料電池あるいは2次電池だけを動力源とする場合、十分な加速性能や登坂性能を得ることは難しい。このため、補助電源を搭載したり燃料電池や2次電池自体の瞬発パワー密度（W/kg）の大幅な向上が必要である。高瞬発パワー密度と長時間持続する高エネルギー密度を同時に備えた蓄電機器が開発されれば、自動車以外にもノート型パソコンや携帯

電話などさまざまな先端技術分野において広範な利用が期待される。しかし、このような2つの性能を同時に満たすリチウム2次電池の実現は、電極材料が存在しないため困難と考えられていた。

われわれは、最近開発した結晶性金属酸化物複合ナノポーラス材料<sup>12)</sup>リチウム2次電池の電極（負極）として使用すると、ナノサイズで配向されたナノチャンネルを通して、Li<sup>+</sup>と電解液が電極内部へ容易に移動することを確認した。さらに、Li<sup>+</sup>が膨大な表面積をもつ多孔質電極材料に吸着する現象を利用

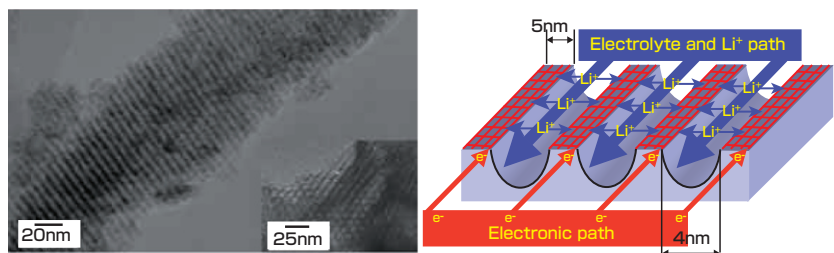


図1 三次元構造を持つ微結晶TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ナノポーラス材料の透過電子顕微鏡写真（左）とイオンの輸送経路と電子の伝導経路の両方をもつイメージ（右）

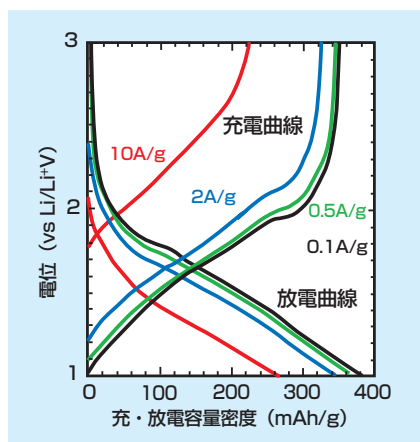


図2 結晶性金属酸化物複合ナノポーラス  $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  材料の定電流充・放電特性

して、スーパーキャパシタ特性をもつことも発見した。これらの特徴により、パワー密度は従来のリチウムイオン2次電池に比べて2桁以上も大きくなった。また、このナノチャンネルを形作るフレームワークに $\text{Li}^+$ の輸送経路と電子の伝導経路が共存する機能を持たせると(図1)、充・放電特性がさらに向上することも確認した<sup>3)</sup>。

次に結晶性金属酸化物複合ナノポーラス材料( $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ )を、リチウム2次電池の電極として評価した。活物質アナターゼ $\text{TiO}_2$ のもつ最大理論容量は $165\text{mAh/g}$ である。しかし、電流密度 $0.1\text{A/g}$ での定電流の充・放電容量はこの最大理論容量をはるかに越えている上に、可逆的に充・放電できる容量も $370\text{mAh/g}$ まで達することを確認した(図2黒線)。これは、 $\text{Li}^+$ のアナターゼ $\text{TiO}_2$ への酸化還元容量だけでは説明できず、結晶性金属酸化物複合ナノポーラス材料( $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ )のナノ細孔の表面に $\text{Li}^+$ が化学的に吸着されることを示しており、この吸着特性がスーパーキャパシタの特徴になっている(図3赤線)。このように酸化還元容量と吸着容量を同時に実現できるので、スーパーキャパシタ機能をもつリチウム2次電池の実現が可能になる。

この電極材料は、充・放電の電流

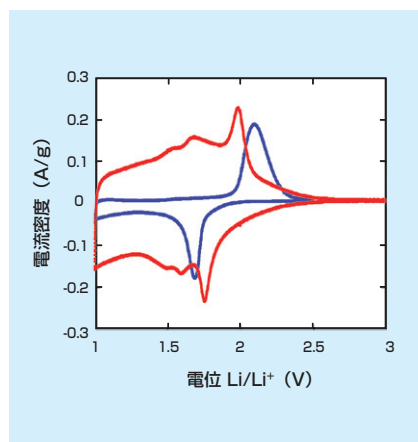


図3 結晶性金属酸化物ナノポーラス  $\text{TiO}_2$  と従来の  $\text{TiO}_2$  の CV 曲線

密度(パワー密度に相当)を $0.1\text{A/g}$ から $10\text{A/g}$ まで2桁増やしても、依然約 $270\text{mAh/g}$ 程度の高い充・放電容量密度(エネルギー密度に相当)を維持している(図2赤線)。サイクル特性(繰り返しの充・放電に対する耐久性)も大幅に改善され、 $10\text{A/g}$ の電流密度で充・放電すると、 $200$ サイクル目に $195\text{mAh/g}$ 、 $800$ サイクル目でも $160\text{mAh/g}$ という容量をもち、耐久性でも優れた電極材料であることを確認した。これらの結果により、瞬発パワー密度も従来の電池に比べて約2桁アップすることが確認された。

さらに、結晶性金属酸化物複合ナノポーラス材料のフレームワーク中に存在するガラス相 $\text{P}_2\text{O}_5$ に電子伝導性をもつ機能性物質 $\text{CuO}$ あるいは $\text{SnO}_2$ をドーピングし、電子伝導性をもつ多元結晶性金属酸化物複合ナノポーラス材料( $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CuO}$ と $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ )を電極と

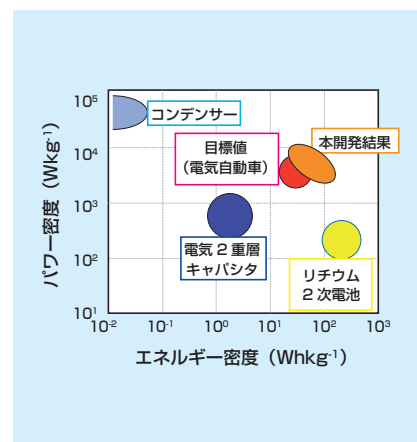


図4 結晶性金属酸化物ナノポーラス材料のエネルギー密度とパワー密度の位置づけ

した電池は、電子伝導性が改善されるため、より高い電流密度(パワー密度に相当)でも高い充・放電容量密度(エネルギー密度に相当)を維持することを確認した<sup>3)</sup>。

この結晶性金属酸化物複合ナノポーラス材料を負極として用い、 $4\text{V}$ 級の正極材料と組み合わせて実用電池とした場合、電解液、ケースなどの重さを考慮しても、持続エネルギー密度、瞬発パワー密度は、すでに自動車用蓄電機器がめざす開発目標をほぼ達成したことになる(図4)。

今後、他の電極材料についても、ナノチャンネル構造を導入して、グラファイト結晶性をもつナノポーラスカーボンやナノポーラスリン酸鉄リチウムを開発し、電池への応用を試みる予定である<sup>45)</sup>。また、実用化を進めるためには、この材料の大量合成技術と低コスト化が課題である。

#### 関連情報：

- <sup>1)</sup> 周 豪慎：AIST Today, NO.4, p.13 (2004) .
- <sup>2)</sup> Donglin Li, Haoshen Zhou, Itaru Honma, Nature Materials, Vol.3, 65-72, (2004) .
- <sup>3)</sup> Haoshen Zhou, Donglin Li, Mitsuhiro Hibino, Itaru Honma : Angew. Chem. Int. Ed. Vol.44, 797-802, (2005) .
- <sup>4)</sup> Haoshen Zhou, Shenmin Zhu, Mitsuhiro Hibino, Itaru Honma, Masaki Ichihara : Adv. Mater. Vol.15, 2107-2111, (2003) .
- <sup>5)</sup> Shenmin Zhu, Haoshen Zhou, Toshikazu Miyoshi, Mitsuhiro Hibino, Itaru Honma, Masaki Ichihara : Adv. Mater. Vol.16, 2012-2017, (2004) .