

# ナノエネルギー材料

## 単層カーボンナノチューブを用いた高性能キャパシタ

### 電気二重層キャパシタ

電気二重層キャパシタは、ハイパワー（高出力）、メンテナンスフリー（高サイクル寿命）、安全性に優れています。急速な放電が可能なることから、急速予熱のための電源として、現在、新規マーケットが開拓されており、待機電源が不要になることから、各種機器の省エネルギー化が可能になります。

キャパシタは、リチウムイオン2次電池に比べ、急速な充放電が可能ですが、蓄えられるエネルギーが少ない欠点があります。キャパシタ開発の最大の課題は、蓄えるエネルギーを増やす、すなわち高エネルギー密度化ですが、現状の活性炭電極では既に限界に達しています。そこで、カーボンナノチューブ(CNT)を電極に用いたキャパシタの開発が期待されています。

### CNT 電極の可能性

高エネルギー密度を達成するには電極表面積が大きいことが必須です。

CNTの革新的な成長技術である「スーパードロース技術」（詳細については、本誌6ページに紹介されています。）を用いると、高密度で垂直配列した長尺の単層ナノチューブ(図1)が作製可能です。私たちは、これをCNTフォレストと名付けました。CNTフォレストは、これまでのCNTでは類を見ない大きな表面積を持ちます。これをキャパシタ電極として用いることにより、飛躍的なエネルギー密度の向上が可能になります。さらに、粉体成型によって作製される活性炭電極のような接触抵抗が無いため、電極材料に起因するセルの内部抵抗を最小限にすることができます(図2)。これは蓄電デバイスとして良好な充放電特性をもち、高いパワー密度を達成可能であることを示しています。

### プロジェクトと期待される経済波及効果

産総研が中心となり、平成18年度より「カーボンナノチューブキャパシタ

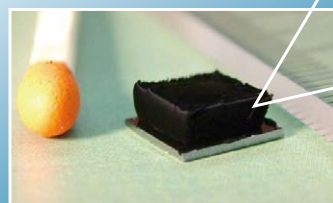
開発プロジェクト」が開始されました。CNTキャパシタは高性能を示すと期待されますが、実用化のためには、CNTの製造コストを大幅に下げる必要があります。このためには、CNTの大量合成技術の開発が必要不可欠です。本プロジェクトでは、CNTフォレストの大量合成技術を開発するとともに、CNTフォレストを用いて高エネルギー密度のキャパシタを開発します。

高エネルギー密度の電気二重層キャパシタは、携帯機器等用の小型のものから、コピー機、プリンターの予熱電源用の中型のもの、幅広い分野での省エネルギー化用途で使われることが期待されています。さらに、自動車・鉄道等の大型のものでは、回生電源としての用途の他、ハイパワーの蓄電デバイスを必要とするハイブリッド自動車用電源として、極めて大きな市場が見込まれ、省エネルギーに大きく貢献することが期待されています。

ナノカーボン研究センター  
湯村 守雄

### 世界記録 高密度高純度配列制御成長

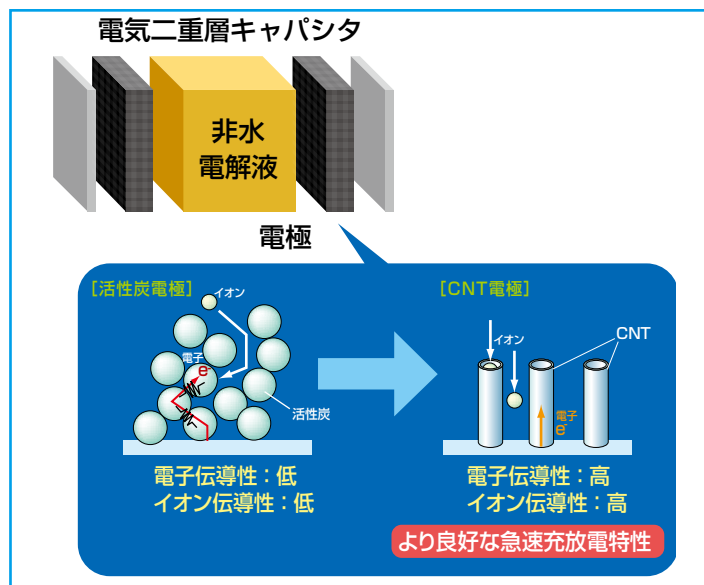
基板上で従来(2~3 ミクロン)の1000倍(2500 ミクロン)の高さに達する超高密度成長に成功



(拡大写真)

図1 CNTフォレスト  
(畠賢治 他、Science 306 (2004) pp.1362)

図2  
活性炭電極とCNT  
電極との比較



## ナノ構造を利用したリチウムイオン2次電池

電気自動車や携帯電話などモバイル電気製品の進化にともない、リチウムイオン2次電池の大容量化とハイパワー化が求められています。それらに応えるために、私たちはナノ構造を有する活物質をリチウムイオン2次電池の電極に応用することを試みてきました。

### 高表面積による大容量化とハイパワー化

物質のサイズがナノオーダーまで小さくなると、バルクとは異なる物性が現れます。リチウムイオン2次電池用電極材料についても同様でした。例えば、アナターゼ型二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )へのリチウムイオン挿入・脱離は可能ですが、ルチル型 $\text{TiO}_2$ へのリチウムイオン挿入・脱離は不可能であることが知られていました。ところが、ルチル型 $\text{TiO}_2$ でもサイズが15nmまで小さくなると、リチウムイオンの挿入・脱離が可能となり、かつ放電容量は365mAh/gにまで達します。さらに、アナターゼ型 $\text{TiO}_2$ についても、バ

ルクの理論容量は約167mAh/gですが、6nmのナノ粒子では、放電容量が360mAh/gに増加します。この様に、従来の活物質でもナノサイズまで小さくなると放電容量が著しく増加します。これは表面積の増加による効果です。

表面積の増加による性能向上は、出力特性にも現れます。6nmのアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ ナノ粒子では、10A/gの高レート(レート=充放電の速さ)でも240mAh/gと高い放電容量が得られます。さらに、このナノ粒子と同じ高比表面積を有するナノポーラス結晶性 $\text{TiO}_2$ では、放電容量の増加と出力特性の向上(0.1A/gの低レートで約380mAh/g、10A/gの高レートで約260mAh/g)が観察されています。出力特性の向上は、ナノ細孔内へのリチウムイオンと電解液の移動が容易にできたことによるものです(図1)。ナノ粒子の場合もこれと同様に粒子間にナノオーダーの細孔があります。

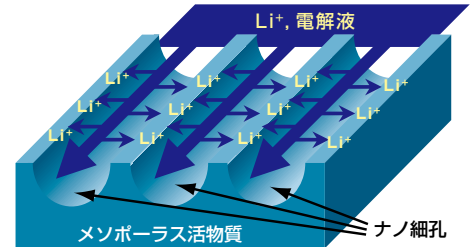


図1 メソポーラス活物質のナノ細孔によるリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) の拡散経路イメージ

### 導電パスの構築による更なるハイパワー化

リチウムイオン2次電池に限らず、2次電池の充放電には、イオンと電子による酸化・還元が関わっています。ハイパワー(短時間で充放電)を実現するためには、効率的な活物質へのリチウムイオンの拡散パスと、電子の伝導パスの確立が必要となります。そこで、ナノポーラス構造を持つ活物質を導電性金属ワイヤーの上に数百ナノ程度の厚みでコーティングした複合体を構築しました。金属ワイヤーが電子の伝導パスとして、ナノ細孔がリチウムイオンの拡散パスとして、それぞれの役割を果たします(図2)。

既に、NiO/Ni系では、10A/gの高レートにおいても活物質に対して約800mAh/gの放電容量が得られています。現在は、導電性ナノワイヤーやナノチューブの表面にナノポーラス構造を有する活物質をコーティングすることで、リチウムイオン電池の大容量化とハイパワー化への試みを行っています。

エネルギー技術研究部門  
周 豪慎

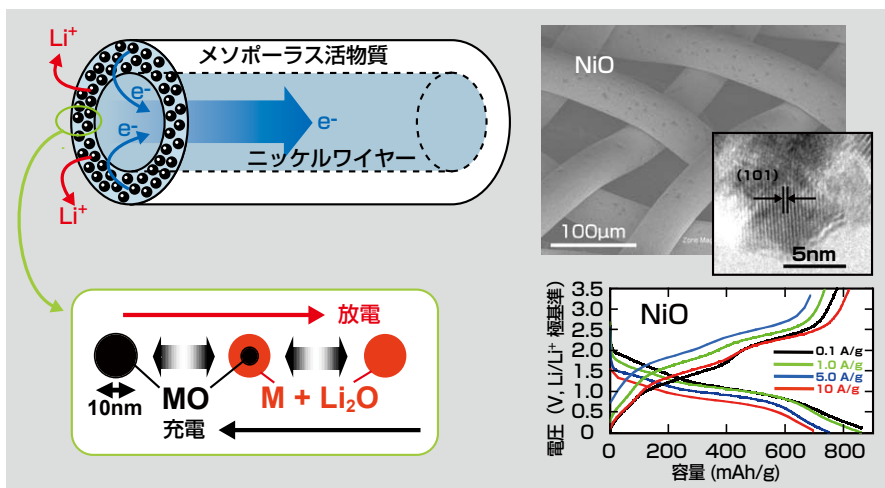


図2 金属ワイヤーにナノポーラス活物質を構築することにより電子伝導パスとイオン拡散パスを両立