



ナノテクを用いた高出力型リチウム二次電池の産官学連携開発

はじめに

高出力型リチウム二次電池は地球温暖化対策効果が大きく、また同時に産業競争力の向上に貢献するプラグイン・ハイブリッド車や電気自動車の市場導入を加速するため、現在世界各国で熾烈な開発競争が繰り広げられています。世界的に環境技術への関心が高まる中で大容量・高出力型のリチウム二次電池は、エネルギー技術における重要なイノベーションとなっています。

このような背景の下、私たちの研究チームは電極材料のナノ化により電池の高出力化が実現すると考え、これまで想定されていなかった活物質サイズ、すなわちナノメートルサイズの結晶を電極に用いた大容量・高出力型リチウム電池の可能性を理論的・実験的に検証してきました。ここでは電力技術でのナノテクノロジーの有効性とそれらのイノベーションの迅速な産業化を目的とした産官学垂直連携プロジェクトについて紹介します。

ナノテクを用いたリチウム電池の高出力化

プラグイン・ハイブリッド車用の二次電池は、エネルギー密度と出力密度を同時に兼ね備える必要があります。次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発（NEDOプロジェクト）ではプラグイン・ハイブリッド車用電源の性能目標値としてエネルギー密度200 Wh/kg、出力密度2.5 kW/kgを掲げ、これを実現する要素技術の開発を開始しました。これは数分程度で現在のリチウム電池以上の容量を入出力さ

せるスピードであり、電極材料の格段の高出力化が要求されています。

では、活物質のナノ化により高出力型電池がどのようにして実現するかについて説明します。活物質中における蓄電メカニズムは、イオン拡散と電子伝導による電気化学反応が起因しています。活物質内におけるリチウムイオンの拡散係数を $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度と見積もると、厚さ5 nmの活物質をイオンが拡散する時間はたかだか1秒となります。ほかの電荷移動過程、例えば電解液中のイオン拡散や活物質表面の電荷移動、さらには電子伝導などが十分速ければ活物質は秒オーダーで充放電できることになります。さらに、ナノ結晶電極では、表面物性に起因する擬似容量貯

蔵や量子サイズ効果も考えられます。これらのナノサイズ効果を利用すれば、化学量論で予想される理論値以上のリチウムを貯蔵できる可能性もあります。私たちのグループではこのようなナノ結晶活物質の高出力電極特性を確認するため先端的なプロセスを用いてナノ結晶活物質を合成し、その高速充放電特性を評価しました。

産官学垂直連携による高出力リチウム電池の開発

高性能ナノ結晶電極の実証研究を短時間でイノベーションにつなげることを目指し、NEDOプロジェクト「低抵抗・高イオン拡散性ナノポーラス電極による高出力型2次電池の研究開発」

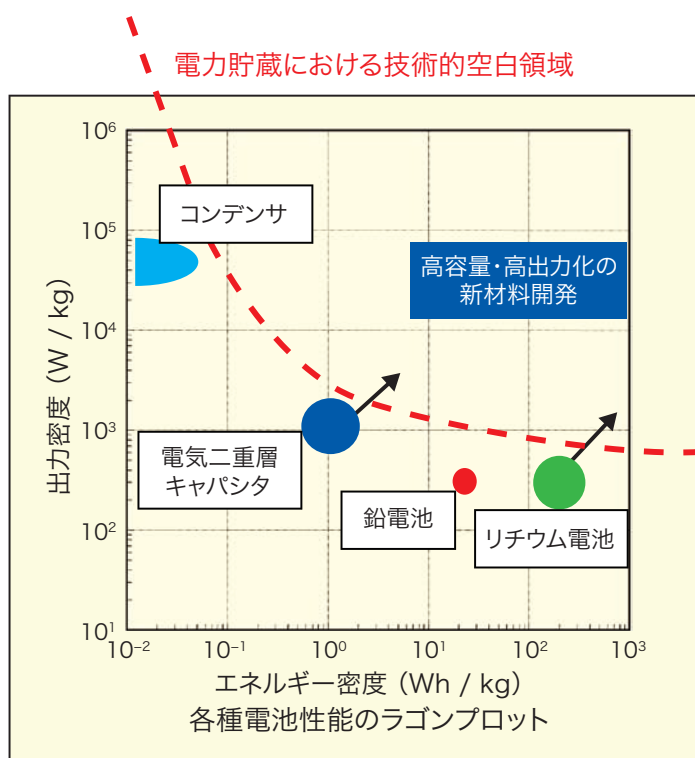


図1 大容量・高出力型電池への期待

において長崎大学、産総研、日立マクセル(株)、富士重工業(株)の4つの参画機関による垂直連携開発を行いました。この連携開発では大学・産総研で高出力特性が期待されるナノ結晶活物質の合成とその電気化学的な特性の評価を行い、電池メーカーでは得られたナノサイズ活物質を用いた電池セルの試作・評価を行いました。

図2に開発したナノ結晶電極の例を示します。長崎大学では高出力化が期待できるメソポーラス構造電極を目的に、逆オパール構造のチタニア電極のコロイドテンプレート法による合成に成功しました。これらの三次元的に連続した多孔体構造をもつ電極では100 nmサイズの空孔内は電解液で満たされているため、電極全体にイオンが高速で拡散できます。また固体部分の厚さも50 nm程度であるためイオンを高速で固体内に貯蔵することが可能です。これらのメソポーラス電極の電気化学的な特性を評価したところ、大容量・高出力型電極として用いることが可能であるとわかりました。また、産総研では水熱合成法を用いてナノ結晶

のコバルト酸化物 LiCoO_2 の合成を行い、6 nmから27 nmの範囲で活物質の精密なナノメートルレベルのサイズ制御に成功しました。さらにこれらの電極の充放電特性を評価したところ、微細化するにしたがって高出力化が可能となり、9 nmサイズの活物質では100 C*、すなわちわずか36秒の時間での充放電が可能でした。これらの実験結果は数分以内の充放電性能が要求されるプラグイン・ハイブリッド車の電池開発に対してナノ結晶活物質の適用が有効な技術戦略であることを示唆しています。

次に垂直連携の利点を活かして、これらの基礎研究で明らかとなったナノ結晶活物質の優れた電極特性の製品への応用可能性を検討するため、電池セルの試作と性能評価を行いました。電池セル試作試験は日立マクセル(株)が担当し、標準的な仕様のラミネート型セルを作製して評価しました。

試作した電池セルでは負極には100 nmの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極を用い、正極には最適な活物質サイズを見出すために、55 nm ~ 200 nmの範囲の LiMn_2O_4

ナノ結晶活物質を用いました。正極 LiMn_2O_4 で容量保持率と活物質サイズの関係調べると、活物質の粒子径が小さくなると1 A/g以上の高速充放電条件でも十分な容量があり、結果として55 nmサイズの活物質が最も出力特性に優れていることがわかりました。図3に150 nmと55 nmの粒子径をもつ LiMn_2O_4 ナノ結晶電極の放電特性の電流密度依存性を示しました。リチウムイオンの拡散理論に基づいた計算では、活物質レベルでは100 nm以下の粒子径であれば粒子内でのリチウムイオンの拡散は100 Cの充放電速度にもおおよそ対応できることとなりますが、実際の試作電池セルでの実験結果からは20 C (図の2.0 A/gに対応)でも70 mAh/gまで充放電可能な高出力特性を得られることがわかりました。

図4に、このプロジェクトで試作した電池セルの写真を示します。ラミネートセルにおいて既存リチウム二次電池製品の性能をはるかに超える高出力特性が得られました。また、製品化の際に最も重要な特性である充放電サイクル特性も、高出力条件で10,000

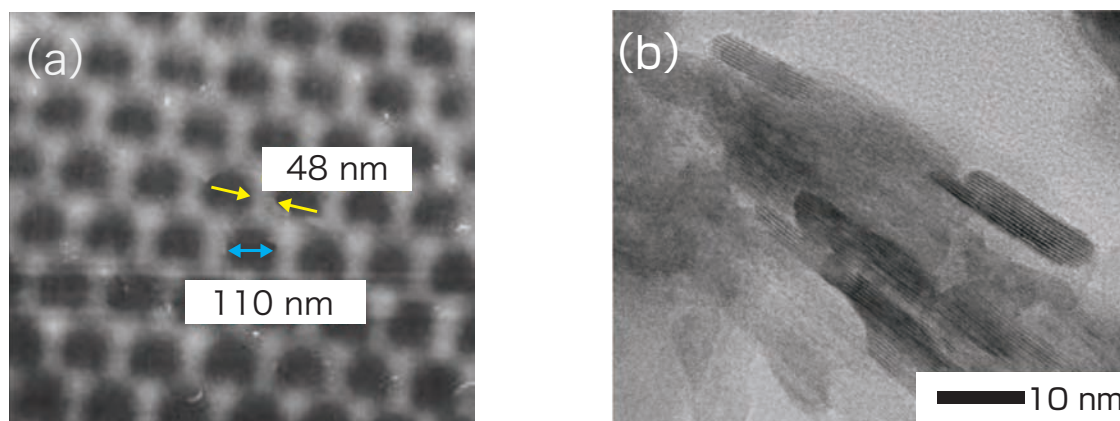


図2 開発したナノ結晶電極
(a) メソポーラスチタニア (TiO_2) と (b) コバルト酸化物 (LiCoO_2)

サイクル充放電を行った後も容量保持率約60%を示し、既存の電池製品と比べてもその優位性が確認でき、製品化に十分耐えうる信頼性があるとわかりました。現在、これらのナノ結晶活物質の革新的物性を活かした高出力型電池の製品開発が進行中です。

* C：充放電速度の単位。1時間以内に全電極容量を充放電できる回数を表す。Cの値が大きいほど電流密度が大きい充放電になる。

おわりに

リチウム電池の革新的な電極であるナノ結晶電極というコンセプトを産総研が生み出し、基礎研究段階での高出力特性（従来型電池の数倍以上）を実現、また電極特性に対するナノサイズ効果を科学的に明らかにするという基礎的な研究から、電池メーカーとの連携によりナノ結晶活物質を活かした高出力型のリチウム電池の実現可能性の実証にいたるまで一貫して行いまし

た。これらを蓄電システムのイノベーション、産業化へつなげたいと考えています。

エネルギー技術研究部門
ほんま いたる
本間 格

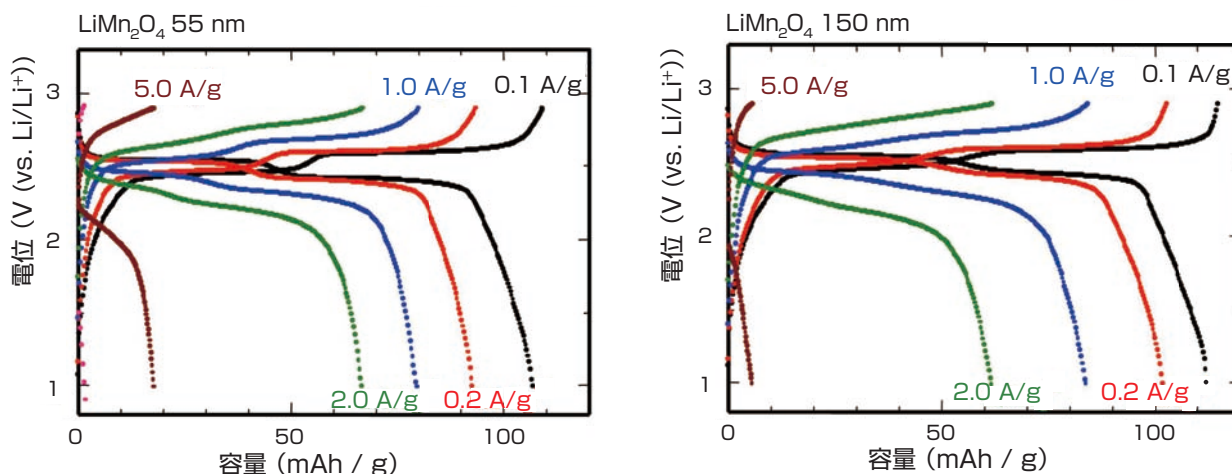


図3 ナノ結晶電極を用いて試作したリチウム電池セルの出力特性

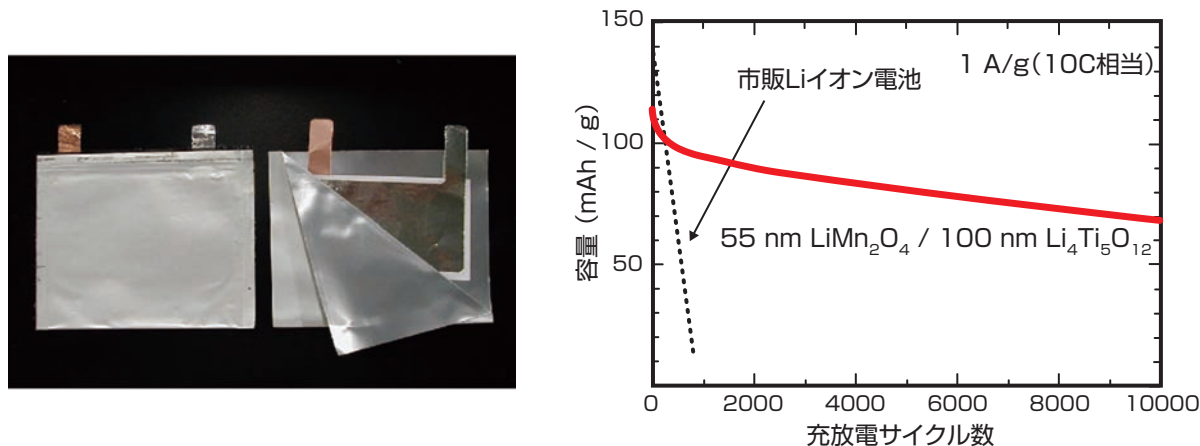


図4 試作電池の写真（左）と充放電サイクル特性（右）

参考文献

- ・ 本間 格: *Synthesiology*, 1(4), 247-258 (2008).
- ・ M. Okubo et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 7444 (2007).