

ナノテクノロジーから大容量・高出力型リチウム電池の実用化へ

—— 異分野融合と産学官垂直連携によるイノベーションの“短距離化” ——

本間 格

ナノテクノロジーとエネルギー技術の分野融合を図り、ナノ結晶電極をベースとした大容量・高出力型リチウム二次電池の研究開発を行った。また、基礎研究成果を迅速に実用化に結びつけるため垂直連携型の産学官プロジェクトを実施した。この産学官連携では大学、産総研、電池メーカーと自動車メーカーの川上から川下に至る4つの参画機関による垂直連携型のプロジェクトにより大学・産総研の革新的成果の最短距離での実用化を目指すことができた。電池メーカーの協力を得て、ナノ結晶活物質を用いた高出力(3kW/kg)・大容量型(30 Wh/kg)の高性能リチウム二次電池が試作できた。異分野融合と産学官垂直連携の組み合わせはイノベーションの“短距離化”を実践する有効な研究開発プロセスである。

1 研究の背景

現在、日本は先進各国とともに2つの大きなエネルギー問題に直面している。1つはBRICsを中心としたエネルギー需要の急激な増大と第三世界の経済成長による資源獲得をめぐる国際競争激化からエネルギー制約が構造的に高まりつつあること。2つ目は地球温暖化による大気環境の激変による食糧生産の減少、ならびに異常気象の増大により人間の生存可能空間が著しく脅かされ、これまで持続可能性を有していた生物圏が激しいリスクにさらされていることである。なかでも資源小国であるわが国は経済発展の土台であるエネルギー供給に多くの不安定要素を抱えており、国家のエネルギーセキュリティ向上のためのエネルギー技術のイノベーションが最重要課題として認識されている。

高出力型リチウム二次電池は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る。そこで要求されている電池の高出力性能は、従来型材料技術では実現困難であるため、蓄電技術におけるイノベーションが期待されているところである。特に近年のナノサイエンス、ナノテクノロジーの進展を背景として、電気化学的活物質の精密なナノ構造制御に基づく大容量・高出力型電極材料の開発に多大な関心が持たれている。

筆者はこのような先端ナノテクノロジーに基づく革新的な活物質に興味を持ち、これまで高速充放電型電極の開発を行ってきた。イオンの拡散距離が極めて短くなるナノ結晶では電荷移動速度が飛躍的に大きくなるため、高速充放電型電池が設計可能であることが理論的には予想されてき

た。筆者の研究チームではナノテクノロジーの先端プロセスを応用し、従来型の材料技術では合成できなかったナノ結晶やナノポーラス構造電極を作製することにより、従来の性能を凌駕する高出力特性が可能であることを実験室レベルで明らかにしてきたが、実際、それらの新しい材料設計コンセプトが次世代ハイブリッド車用電源として用いることができるかどうかを電池メーカーや自動車メーカーと産学官連携開発プロジェクトを行うことにより検証してみることにした。本稿ではエネルギー貯蔵分野のイノベーションにおけるナノテクノロジーの有効性を議論し、実際の技術開発成果を紹介するだけでなく、イノベーションの迅速な産業化のための産学官垂直連携プロジェクトの有効性についても論証する。

2 ナノテクノロジーとエネルギー技術の分野融合による革新的電池技術の開発

図1に近年急速に実用化が進んできたリチウム二次電池の性能のラゴンプロットとそれを利用した革新的エネルギーデバイスおよび製品の例を示した。現在、既に実用化されているのは携帯電話やノートパソコンであるが、これらは小型・小容量のリチウム電池を用いており、高い出力密度を必要としないデバイスである。近年、リチウム電池の中型化と高出力化が可能となり、自転車補助電源や電動工具(パワーツール)に用いられ始めている。リチウム電池技術のフロントは小型から大型デバイスへと進んでおり、さらに自動車電源への応用を目標に大容量化・高出力化・低コスト化が重要な開発課題となっている。図1に示すように右下から左上に向かって電池技術応用のフロントが動いていくのが見

て取れる。これら中大型の高信頼性のリチウム電池は今後とも基幹的なエネルギー技術、すなわち、ロボット、ハイブリッド自動車、再生可能エネルギーに用いることが期待されているが、これらの用途のためには上述したように数 kW/kg レベルの高出力型セルの開発が必須であり、そのためにもナノテクノロジーを利用した革新的な電池技術開発に大きな期待と投資が集まっている状況である。

実際、温暖化対策のキーテクノロジーであるハイブリッド車や燃料電池自動車に代表されるクリーン自動車用補助電源を想定した場合、エネルギー密度と出力密度を同時に兼ね備えた電源が必要になる。国内自動車メーカー、あるいは米国エネルギー省 (DOE) のハイブリッド車用補助電源の性能目標値を図 2 のラゴンプロットに示した。一般乗用車のエネルギー回生をターゲットとする場合には電池セルのエネルギー密度として 30 Wh/kg 程度、出力密度として 3 kW/kg 程度が要求されるが、このような性能はリチウム二次電池と電気二重層キャパシター (EDLC) の中間的な性能である。この性能 (30 Wh/kg, 3 kW/kg) は 1 時間当たり 100 回 (僅か 36 秒で充電完了) の充放電速度に匹敵し、現在実用化されているバルクサイズのインターカレーション電極材料ではこのようなエネルギー密度と出力密度を兼ね備える蓄電デバイスを構成することは不可能である。仮に二次電池的な活物質へのイオンインターカレーションメカニズムを用いる場合は約 100 倍におよぶ電荷移動速度の向上が必要となる。すなわちエネルギー密度と出力密度の同時獲得を目指して二次電池と電気二重層キャパシターの中間的な蓄電メカニズムを用いる場合は、電極内のイオン拡散と活物質の電子伝導の飛躍的な高速化を同時に実現しなければならない。

本稿ではこのような電気エネルギーの高速入出力が可能になる電源の創製を目指してナノ空間とナノ結晶活物質により構成されるナノポーラス電極を開発し、通常のリチウム二次電池に比べて 100 倍程度高速に充放電可能な高出力型

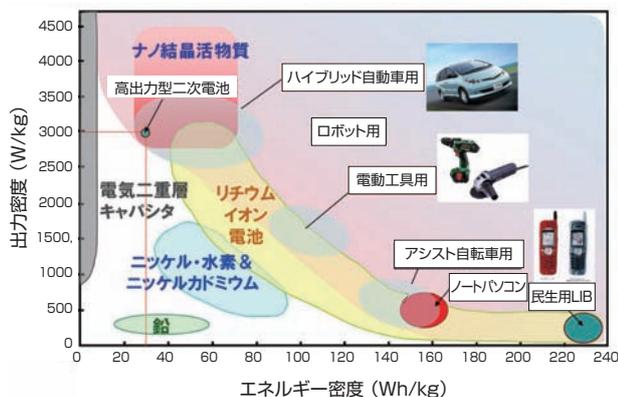


図 1 電池技術の革新が創生した工業製品

電池を目標とした産学官垂直連携プロジェクトの成果について報告する。特に基礎研究の成果であるナノ結晶電極材料の高出力型電池への積極的な応用展開を行った産総研のオリジナルなコンセプトを紹介し、ナノテクノロジーが電力貯蔵分野のイノベーションに多大に貢献できることを記述する。また、垂直連携による研究開発ではエンドユーザーの自動車メーカーにプロジェクト立案時から参画してもらい、数年後のプラグインハイブリッド車に要求される高出力電源性能 (図 2 の戦略目標値: 3 kW/kg 程度) を実現する電極材料開発に関して、その安全性や低コスト化など市場競争力も十分持てるよう大学・産総研の基礎研究に方向付けを行ってもらった。これにより、基盤技術開発の成果が大きな仕様を変更することも無く、最短距離で製品化に結びつくような垂直連携型研究開発の有効性を実証するため、4 機関の産学官連携プロジェクトを NEDO の支援を得て遂行した。

まず、ナノテクノロジーを利用して蓄電技術のイノベーションである高出力型電池がどのようにして実現するかについてその物理化学的根拠を記述したい。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荷授受を伴う電気化学反応が起因である。このとき、固体内のリチウムイオンの拡散係数を D_{Li} 、拡散時間を τ とすると、この時間内での拡散長 L は以下の式で記述される。

$$L = (D_{Li} \tau)^{1/2} \quad (1)$$

活物質内におけるリチウムイオンの拡散係数を $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度と見積ると、厚さ 5 nm の活物質をイオンが拡散する時間 τ は高々 1 秒と計算される。また、ポア内の電解液中のイオン拡散係数を $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度と見積ると 10 μm の

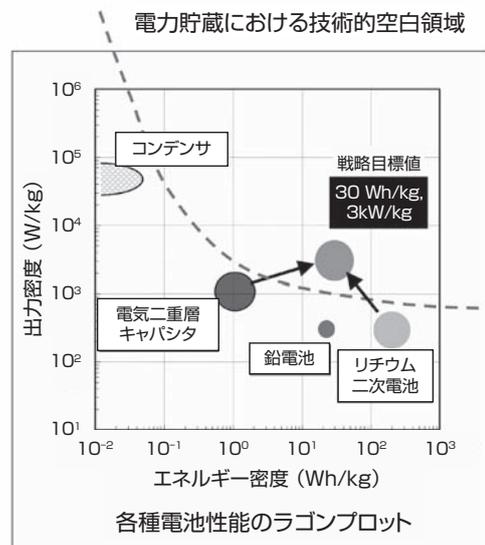


図 2 電池性能のフロンティア

長さのポアを拡散する時間も高々1秒と見積ることができる。したがって、図3に示したようにナノポア内に含まれる電解液中の速いイオン拡散 (k_1) と活物質内部のナノメートルレベルの固体内イオン拡散速度 (k_3) を利用すれば、ナノポーラス構造電極の粒子サイズが仮にマイクロメートル以上のサイズであっても、秒オーダーで充放電を実現することが可能である。ただし、図3に示した各律速過程の中でも活物質フレームワークの電子伝導 (k_4) や活物質の表面反応 (k_2) が十分速ければ、という条件付きの理論的考察である。他方、このようなナノポーラス電極では比表面積が大きいため、表面の電気化学的反応性に起因するリチウム貯蔵などナノ物質特有のエネルギー物性にも興味を持たれる。表面を利用すれば化学量論組成以上のリチウムを貯蔵する可能性もある。

産総研では移動速度論に基づく、このようなナノポーラス結晶活物質の高出力電極特性を確認するためさまざまなナノサイズの電極活物質を合成し、その高速充放電特性を評価してきた。原理的にはナノポーラス構造体電極を作製できればハイブリッド車電源に要求される36秒での充放電が可能になるはずであり、その実現のためにはナノテクノロジー分野のフロンティアである先端溶液プロセス、分子テンプレート合成技術、自己組織プロセス、ナノ結晶の量産化合成プロセスなどの要素技術を統合し、最終的には開発された革新的な電極活物質の有効性をメーカーとの共同により電池セルレベルで検証する必要がある。このような高出力型電池は産業界で広く要望されており、その市場規模も大きいことから近年世界中で開発競争が激化している状況である。

3 研究開発の実施と成果

実際にNEDOプロジェクトで行った異分野融合と産学官垂直連携による高出力型リチウム二次電池開発の概要を述べ、イノベーションの“短距離化”の戦略が有効であったか検討したい。本研究開発は2005～2007年度に実施

したナノテク・先端部材実用化研究開発制度の下に「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」として長崎大学、産総研、日立マクセル、富士重工の4つの参画機関で垂直連携プロジェクトとして行った。制度の趣旨にあるように先端的なナノテクノロジーを用いてハイブリッド車用の高出力型リチウム二次電池を開発するプロジェクトであり、ナノテクを効果的に用いたエネルギー技術であることが独創的なポイントである。また、プロジェクト開始当初からエンドユーザーである自動車メーカーを組み入れたことも特徴であり、大学・産総研の電極技術が短期間でハイブリッド車使用の電源に用いられることを研究開発の中心的課題として置いたことも特徴である。

川上側に位置する長崎大学には、基礎化学の観点から高出力特性が期待できるナノポーラス電極材料の無機化学合成プロセスを検討してもらい、実用型電極に応用可能な新しい合成法の開発を行った。界面活性剤のような分子テンプレートを用いたメソポーラス材料は、シリカのようなアモルファス構造では可能であってもリチウム二次電池正極材料である LiCoO_2 や LiFePO_4 などの結晶性活物質に応用するには困難が伴う。そこで、本研究では図4に示すようにコロイド状ポリスチレン(PS)を配列させたテンプレート構造を用いて逆オパール型の電極フレームワーク構造を作製するプロセスを開発した。

具体例としてチタニア系ナノポーラス電極の合成例を示す。チタンアルコキサイドのエタノール溶液をPSコロイド結晶に充填し、450℃焼成によりアナターゼ型結晶からなるチタニアナノ多孔体を、さらに同溶液にニオブアルコキサイドを混合することにより、 $\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_2$ ナノポーラス電極(図5)

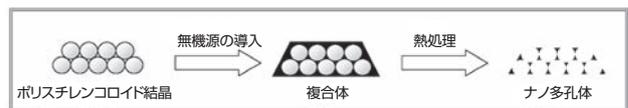


図4 大学のシーズ：ナノポーラス電極の合成プロセス

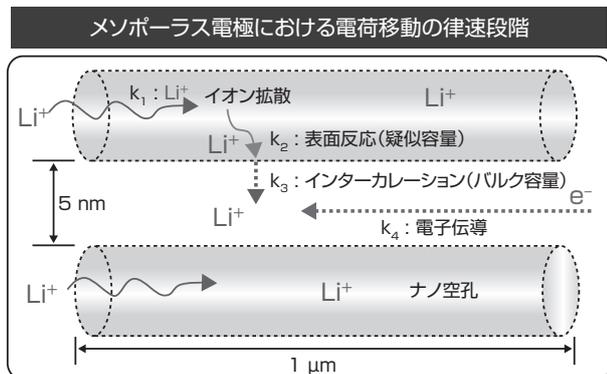


図3 電極中での電荷移動過程と律速段階

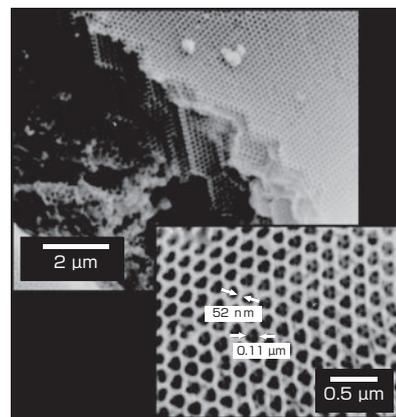


図5 チタニア系ナノポーラス電極

を得た。これらの電極では3次元的なフレームワーク型連続構造を取り、また規則正しいナノポアと活物質の配列を形成しているため高いイオン伝導性、電子導電性とリチウム貯蔵容量を得ることが可能となった。

次に産総研では、これらナノ結晶を用いた高出力電池電極材料の合成と構造評価、さらに電気化学特性の評価を行い、なぜこのようなナノ材料技術から革新的エネルギー特性が得られるのかについて高速電荷移動特性の物理化学的メカニズムの探求を行った^[1]。

実際の材料開発では電気化学的に活性なナノ結晶のチタニアを高出力型電極のモデル物質とし、アナターゼ構造とルチル構造のものをサイズ6 nm ~ 100 nm の範囲で用意し、リチウム電池電極特性のサイズ依存性の系統的な評価を行った^{[2][3]}。

ナノ結晶チタニアにおいては粒径がナノサイズ領域にあるためその比表面積が大きく、表面エネルギー貯蔵特性が現われやすいことから、リチウムとの電気化学反応を起こす領域としては、表面と固体内部の2つの相が共存すると考えられる。すなわち、前者はナノ結晶表面に電荷授受を伴いながら吸着される表面リチウムであり、後者はナノ結晶内部へのインターカレーションで貯蔵されるリチウムという2つの異なるリチウム貯蔵メカニズムである。表面吸着によるファラディックな容量は擬似容量として現われ、固体内部の貯蔵リチウムはインターカレーション容量として現われる。これらの2つの異なるリチウム貯蔵メカニズムは、実際に実験を行うと、図6に示したように充放電曲線に顕著に現われる。すなわちナノ結晶チタニアでは充放電曲線はバルク材料のものから大きく変化し、通常チタニア固体内部へのインターカレーション容量は、平衡組成 $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ から 168 mAh/g の容量であるはずのものが、実験結果では 230 mAh/g 程度まで増大する。またこの容量は結晶サイズが小さいほど増大する。すなわち、容量の増大はインターカレーション容量に加えて表面の擬似容量としてナノ結晶

表面に貯蔵されたリチウムにより発現しているものと考えられる。

実際、充放電曲線に現われているようにリチウム組成として理論容量の $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ までは一定のサイトポテンシャルでリチウムが貯蔵されるため約 1.75 V の一定電位で放電曲線が現われ、次にこのリチウム組成を超えたところから、容量増大とともにゆるやかに電位が降下する擬似容量的な放電曲線が出現する。この 1.75 V 以下の電位領域に現われる大きな擬似容量は明らかにチタニアの酸化還元容量であるため、活物質表面に電気化学的に吸着したリチウムの容量を現しているものと考えられる。これらは一定のサイトポテンシャルを有しておらず、チタニア表面でリチウム濃度が増大するにつれて表面が金属的になり電位が下がっていくものと考えられる。

一方、高出力型活物質を設計する上で、どのくらいどのナノサイズが最適なものは最も重要な課題である。図6のサイズ依存性の結果からチタニアの結晶サイズが 100 nm と 30 nm では電極特性が大きく異なり、30 nm サイズの活物質ではナノ化の効果が顕著に現れている。さらに 6 nm サイズの活物質ではもはやバルクと異なるナノ結晶物性が支配的になっている。この結果から革新的なナノ結晶特性を利用するならば数 10 nm 以下のサイズの活物質を用いることに大きな可能性があると考えられる。

これらのチタニア表面の擬似容量を用いた充放電メカニズムにおいては、固体内部への遅い拡散過程を伴わないため高速電荷移動が可能となろう。図7に示したようにナノ結晶内部へのインターカレーションは2相共存領域のプラトー電位を示す電池材料としては良好な電気化学特性であるが、一方、固体内拡散により遅い電荷移動過程を伴うために高速充放電には適さない蓄電メカニズムである。他方、表面へのイオンの吸着・脱着だけによる表面擬似容量メカニズムでは、拡散過程を伴わないためおそらく秒オーダーの電荷移動とリチウム貯蔵が可能となるであろう。実際、6 nm と 30 nm のアナターゼ構造のチタニア結晶の充放電電流密度を変えたときの放電容量の変化を図中に示した。どちらのケースにおいても電流密度を上げるにつれてインターカレーション容量は低下する傾向にあるが、30 nm 結晶サイズのチタニアでは容量低下が激しく起きている反面、6 nm 結晶サイズのチタニアでは 10 A/g の大きな電流密度の条件でも容量低下の度合いは小さく、結晶内部への高速インターカレーションが起きていることが判明した。

充放電曲線では特に 30 nm 結晶では電位平坦部の容量の低下が激しく起きている、結晶内部へのリチウムイオンのインターカレーションが大きな電流密度の条件下では抑制されていることが判明した。一方、ナノ結晶表面の擬似容

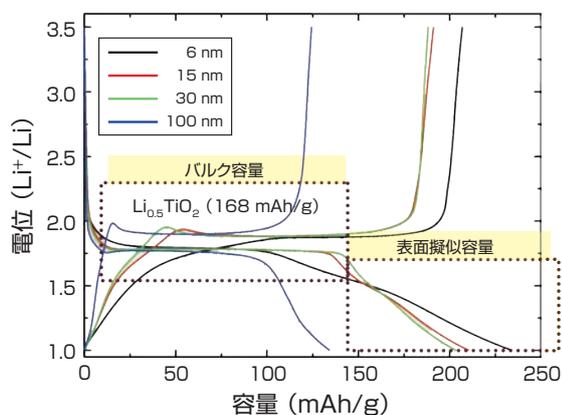


図6 ナノ結晶チタニアの充放電曲線

量メカニズムを用いた場合は、電流密度を増大させても表面の擬似容量はあまり減少していない。これは表面反応では電荷移動が極めて高速に起きていることを示している。6 nm のナノ結晶では実に 40 A/g までの高速充放電を行っても、この表面の擬似容量の成分は減少せず、リチウムイオンの可逆的な高速貯蔵特性を有していることを示唆している。すなわち、ナノ結晶活物質においてはその大きな比表面積に起因して擬似容量が発現するため、化学量論組成以上のリチウム貯蔵が可能となること、さらには固体内部へのインターカレーションを伴わない表面での高速リチウム貯蔵メカニズムが存在するという新しい電極物性が明らかとなった。このナノ結晶特有のエネルギー貯蔵物性を用いれば、大容量・高出力な革新的なりチウム電池電極材料を実現できる。

産学官垂直連携開発においては電池メーカー側が製品化を想定している活物質材料でナノ結晶を合成し、その高出力特性を検証することが必要になる。製品に使用される活物質を用いてそれらのナノ結晶を合成し、大容量・高出力・高サイクル特性を実証すれば直ちに実用化に結びつくはずである。本プロジェクトの参画機関である日立マクセル社のパワーツール用電池の製品開発にナノ結晶活物質のコンセプトを生かすため、チタン酸化物材料では高出力特性が期待されるチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のナノ結晶合成とナノポーラス構造の作製プロセスの開発を行った^{[4][5]}。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 活物質はリチウムイオンの挿入 (insertion) と脱離 (extraction) 反応に対して無視できる程度の結晶構造変化が起きる電極活物質であるため、良好な充放電サイクル特性を有する電極材料として注目されている。そこで産総研では $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 活物質合成時にメソポーラス構造を導入する分散材としてポリマーを添加し、連続的な

メソポアとナノ結晶活物質のフレームワークから成るナノポーラス構造電極の作製と高出力特性の評価を行った。

高イオン拡散性のメソポアをナノ結晶電極体に導入するため $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極のゾルゲル合成時にテンプレートであるポリマー P123 (Pluronic; EO20PO70EO20) を添加しナノ結晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の高分散化を図った。前駆体にポリマーを添加の後、400 °C で 6 時間、さらに 750 °C で 2 時間空気中焼成することにより約 60 nm 程度の大きさの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子が高分散で連結したナノポーラス構造電極を作製した。これらの電極特性を評価した結果、低抵抗・高イオン拡散性電極のコンセプトからも予想されるように、ナノポーラス構造 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極では大きな充放電電流密度でも十分な電極容量が得られ、またサイクル特性も良好であった。

産総研の研究により、高出力型負極として可能性の高い $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で数 10 nm の活物質サイズでナノポーラス化を行うことにより、出力特性が向上することが判明した。また同様なチタン酸化物であるチタニア (TiO_2) においては 6 nm のサイズまで電極特性を調べ、高速充放電特性や擬似容量などナノサイズ物質特有のエネルギー貯蔵特性を基礎化学的観点で明らかにした。他方、現状の電池製品においてはバルク (μm レベル) サイズの電極を用いており、このような小さい活物質を用いた製品化例はなかったため、産業界・学会の双方で電池出力特性を最適化する活物質サイズの系統的研究例は存在しなかった。したがって、ナノテク電極を製品化フェーズに展開していくためにはどのようなナノサイズを目指すのか、すなわち高出力特性に最適な活物質サイズはどこにあるのかを常に意識して、産学官連携研究を進めていく必要がある。

またこれは大学・産総研と電池メーカーの研究開発を直線的に接続する意味でも重要な技術項目である。図 8 に示

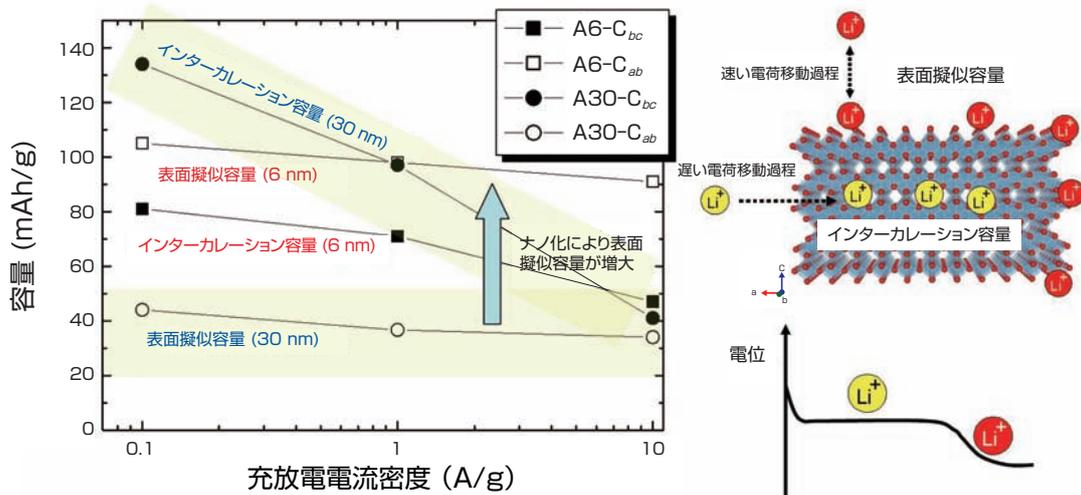


図 7 ナノ結晶チタニアの表面擬似容量メカニズムとそれを用いた高速充放電特性

したように大学・産総研の基礎研究で探索する活物質サイズ領域と電池メーカーが製品レベルで探索するサイズ領域の間にはいわばミッシング領域とも言えるこれまで未探索のサイズ領域が存在し、このサイズのどこかに出力特性を最適化する値があると想像できる。垂直連携では、このサイズ領域を基礎と実用の両側から効果的に研究し、最適サイズをいち早く明らかにするとともに、電池セルにてその最適解を検証することが必須である。実際、数 10 nm ～ 数 100 nm のサイズの活物質はこれまで系統的な調査がなされてこなかった領域であり、今回の垂直連携では、このミッシング領域の探索をイノベーションの重要なマイルストーンとして重点的に研究開発を行った。実際、次のマクセル社の実施例にあるように、実用電極であるスピネル構造マンガ LiMn_2O_4 を用いて 55 nm ～ 200 nm までサイズの異なる活物質で電池を試作し、その出力特性を評価した。活物質サイズをバルク領域から段階的にナノサイズ領域にシフトさせ、インターカレーション電極ではこれらミッシング領域の中の、どのくらいのサイズで容量と出力を最適化できるか実際に探索した。単にナノサイズ活物質の合成と物性解明を行うだけでなく、製品化を目指して活物質サイズの最適化を行うため系統的な電極特性のサイズ依存性を調べたのは本研究開発プロジェクトが最初であろう。

次に垂直連携においては大学・産総研のイノベーションシーズの迅速な有効性の検証が必要であるが、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った。電池セル試作試験は日立マクセル社に依頼し、標準的な仕様のラミネート型セルを作製して評価した。

まず試作電池の作製法について述べる。実験に用いた電極体はそれぞれ目標組成に秤量した電極活物質と導電

助剤、結着剤の PVDF 分散液を遊星型ボールミルで混合後、粘度を調整して塗料状電極ゾルを作製した。この塗料状電極ゾルをアプリケーターを用いて正極・負極ともに 15 μm 厚のアルミニウム фоль上、乾燥後の重量が 5.0 ～ 7.0 mg/cm^2 となるように塗布し、乾燥後にプレスして電極体を作製した。試作したラミネート型電池セルの構造と写真を図 9 に示す。

産総研におけるナノ結晶電極の高出力特性の結果を踏まえ、試験セルでは負極には 100 nm の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極を用い、正極にはミッシング領域の中で最適な活物質サイズを見出すことを目的として、55 nm ～ 200 nm の異なるサイズの LiMn_2O_4 ナノ結晶活物質を用いて負極・正極ともナノサイズ電極からなる新型電池を作製した。

LiMn_2O_4 では若干ばらつきがあるものの 150 nm 以下の活物質サイズでは 2 A/g のレートまで顕著な放電容量の低下は起こらなかった。容量保持率の活物質サイズ依存性からは、粒子径が小さくなると 5 A/g 以上の高速充放電条件で特性が向上し、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結果となった（図 10）。産総研が行った拡散理論に基づく計算では、100 nm 以下の粒子径であれば 1 時間当たり 100 回の充放電でも粒子内のリチウムイオン拡散はおおよそ間に合う計算になる。実際の試験セルのデータを見ると 150 nm 以下の活物質サイズの電極を用いた場合には高い電流密度でも充放電が可能であり、活物質サイズを小さくするに従って出力特性が向上することが判明した。活物質サイズをミッシング領域内で最適化した結果、スピネル構造を有するナノ結晶活物質 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の負極 (100 nm) と LiMn_2O_4 の正極 (55 nm) を用いた電池セルで最も良好な出力特性が得られ、ナノ結晶電極の革新的なエネルギー貯蔵メカニズムを利用して電池セルレベルでも高出力特性を実証することができた。どのくらいのサイズのナノ結晶活物質を用いるのが高出力電池に最適なのかは今回のプロジェクト開始時から最重要な課題であった。世界的にナノサイズ活物質を用いた高出力電池開発が激化している中で、1 nm ～ 100 nm のサイズ領域のどこに最適解があるのかを見出すことは蓄電技術のイノベーションの

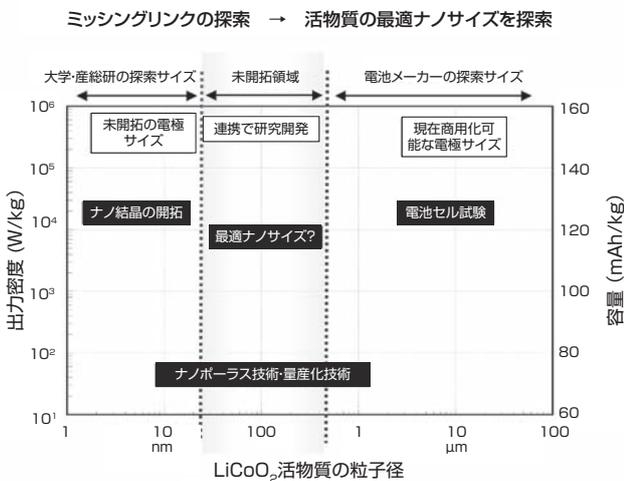


図 8 電極特性を最適化する活物質サイズをミッシング領域で探索する

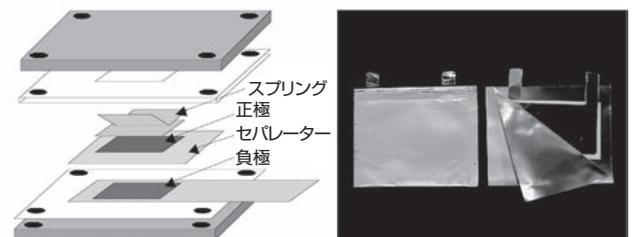


図 9 試作したラミネート型電池セルの構造と写真

基点となる知見である。

今回の研究開発において産総研はナノサイズ活物質がその特徴的なリチウム貯蔵メカニズムにより大容量・高出力特性を実現するのに有効な活物質材料であることを実験的に解明し、さらに、その迅速な実用化のための垂直連携開発ではミッシング領域の系統的な探索を行って試作電池の出力特性とサイクル特性を評価した結果、活物質サイズ 50 nm 前後に最適解があることを実験的に明らかにした。現在、世界各国でナノサイズ活物質を用いた高出力型リチウム二次電池の研究開発が加速している中で、具体的にどのくらいの活物質サイズが電池製品の実用化に最適なのかを追求した研究開発は今回が初めてである。筆者が遂行した垂直連携プロジェクトでは、大学・産総研で見出したナノサイズ活物質の優れたリチウム貯蔵特性を利用していち早く革新的電池製品を生み出すべく、これまでの活物質サイズにおけるミッシング領域を系統的に探索した結果、製品仕様に最適な活物質サイズを見出した。さらに電池セルを試作し十分製品化に耐えうる高出力特性と高サイクル特性も確認した。

図 11 にプロジェクトで試作した電池性能をラゴンプロッ

トに記載した。既存リチウム二次電池製品の性能をはるかに超え、プロジェクト目標値を達成する大容量・高出力特性が得られた。また、製品化において最も重要な仕様である充放電サイクル特性も高出力条件で 10000 回まで調べたところ容量保持率約 60 %を示し、既存電池製品と比較してもその優位性が示され、製品化に十分耐えうる信頼性を有していることも判明した。現在、これらのナノ結晶活物質の革新的なエネルギー物性を生かした高出力型電池の製品開発が進行中である。このように革新的なエネルギー貯蔵材料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の実現、またサイズ効果と表面に起因する革新的なエネルギー貯蔵物性を学術的に明らかにし、さらに電池メーカーとの連携によりナノ結晶活物質の優れた電極特性を生かした高出力型のリチウム電池を実証した。

4 異分野融合と産学官垂直連携によるイノベーションの“短距離化”

本稿で述べるイノベーションの“短距離化”の戦略として、図 12 に示すような異分野融合と産学官垂直連携により本

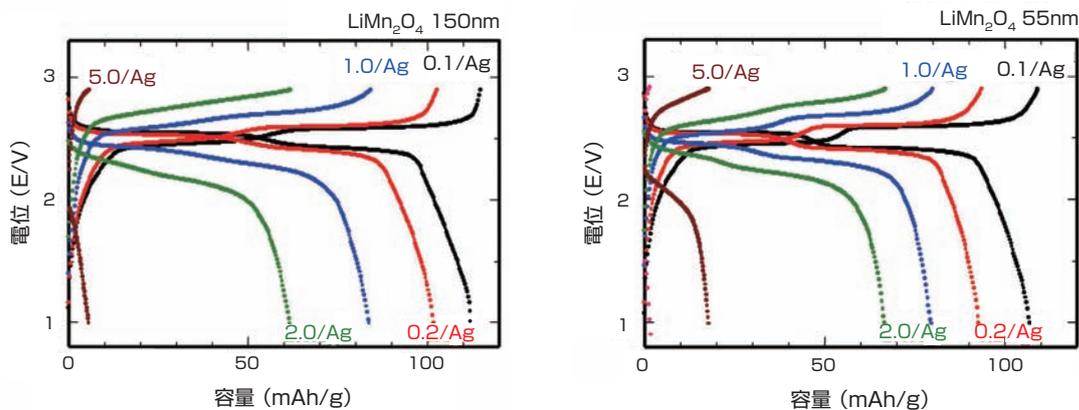


図 10 ナノ結晶電極を用いたリチウム電池の出力特性

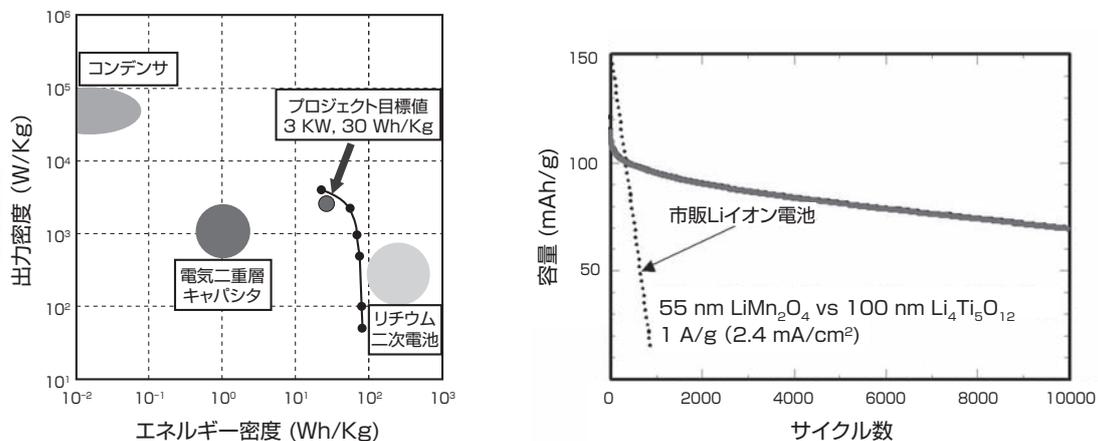


図 11 試作した電池性能のラゴンプロットと充放電サイクル特性（どちらも既存型電池より高性能が確認された）

格研究の加速を図った。まず、産総研の特徴として異分野融合によって革新的な新技術が生み出されやすい点を強調したい。研究者の数と密度が大きく、また標準・地質からバイオ・情報まで産業技術のほぼ全域をカバーする広い研究スペクトルを有しているため、容易に異分野との融合や要素技術のインテグレーション（総合化）が可能である。このことは従来にない新技術やコンセプトを創出することに適した、いわゆるイノベーション密度の高い研究組織であることを意味している。この組織構造の特徴を生かせば、分野の境界領域で革新的な萌芽技術を生み出すことが容易であろう。すなわちバイオ+エネルギー、標準+ナノテク、エレクトロニクス+環境など多様な境界領域で、従来にない新しい技術の芽を創出し、革新技術のプラットフォームとなるイノベーションシーズを高密度に産出することが可能である。

次に考えるべきは、いかにしてこのようなイノベーションシーズの有効性を短期間で検証するかという方法論、すなわちイノベーションの構成学である。そこで筆者がNEDOプロジェクトで実施した高出力型リチウム電池の研究開発を例として、産学官の垂直連携スキームによりイノベーションシーズの有効性を極めて短期間、例えば数年で検証できる研究開発プロセスについて述べたい。垂直連携は図12に示すように基礎研究を行う大学（川上側に位置する）から本格研究を行う産総研、さらに電池メーカーとエンドユーザーである自動車メーカー（川下側）までを1つのプロジェクトにまとめて垂直的に連携させ、イノベーションシーズを迅速に実用化に持っていくスキームである。この連携スキームでは大学・産総研の新技術が迅速に自動車メーカーまで伝わり、有効性や信頼性を迅速に検討することが可能になる。また、バックキャスト的に自動車メーカーの技術的要

望が電池メーカーを通して産総研・大学に伝わり、その基礎研究に方向性を与えることが可能となる。この双方向性を参画機関で共有することにより、密度の濃い情報交換と製品仕様と合致した基礎研究を行うことが可能となり、数年の短期間でも実用化に結びつく効果的な研究開発プロセスになり得る。

では次に、このような新しい研究開発プロセスにおいて産総研の役割は何であろうか。結論から言えば、このような垂直連携において、産総研は中核的なイノベーションハブとして機能することが可能である。すなわち、研究者の数と密度が高く、さらに研究分野のスペクトルが広いいため、異分野融合により新しいイノベーションシーズを高密度かつ高効率に創生できる。このように異分野融合により創出される新技術の中から実際、製品まで応用できるものを迅速に見出すには本稿で記述しているような産学官垂直連携型のプロジェクトが有効であろう。図12に示したように異分野融合により創出した革新的技術を産学官垂直連携スキームを用いて、明確に目標化された製品に迅速に技術移転するプロセスはイノベーションの“短距離化”を可能にする有効な収束型（Convergence）研究開発プロセスである。このプロセスの中で産総研は、中核的なイノベーションハブとして機能する。

本稿では、ハイブリッド自動車電源のキーテクノロジーである大容量・高出力型リチウム二次電池の迅速なイノベーションに成功し、上記の収束型研究開発プロセスが有効であることを示した。連携を前提としたイノベーション構成学においては図13に示したように、①明確な製品目標を設定し、さまざまな要素技術を統合する収束型（Convergence）プロセスとしての垂直連携開発と、②明確な製品目標を設

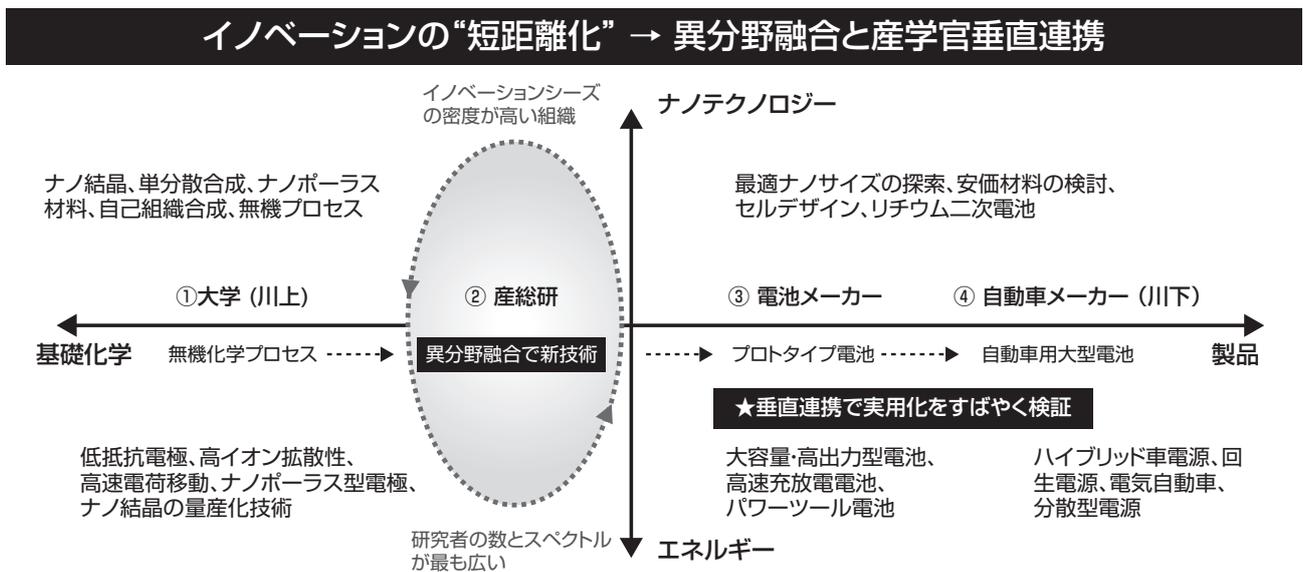


図12 産学官垂直連携によるイノベーション構成手法

定せず、多様な新技術を生み出す協創（Co-Creation）型プロセスとしての水平連携開発、の2つの構成手法が存在する。実際に筆者が研究開発責任者となったNEDOプロジェクトではハイブリッド車用の高出力・大容量型リチウム二次電池という明確な製品をいかに短時間で開発するか、という目標があったため、前者の収束型プロセスを採用し、大学から企業に至る産学官垂直連携スキームによる研究開発を行い、ナノテクとエネルギー分野の融合によるイノベーションシーズの迅速な実用化を試みた。明確な製品目標を“最短距離”で完遂するには要素技術を効果的に統合する収束型メカニズムが最も適しており、実際に行った開発では短期間で革新的な高出力型電池を生み出すことが可能であった。

従来型の連携開発プロセスでは、まず大学の基礎研究の種が産総研に移転され、そこで、電池デバイスとしての性能実証や量産化プロセスなどの産業界へバトンタッチする直前までの技術開発が行われ、順次電池メーカーから自動車メーカーへと技術移転していくシナリオが普通であった。しかしながら、この逐次的連携開発は各機関の研究者の趣向により研究開発のベクトルが振れる場合には、エンドユーザーの求める技術と大きく異なった形で川下の機関に届いてしまう可能性がある。今回の産学官垂直連携では、このような時間がかかる川下への技術移転のスピードアップと製品が要求する適確な技術の移転のため、プロジェクト開始から全ての機関が参加し自動車メーカーの要求する技術開発項目をバックキャスト的に大学、産総研に伝えて基礎研究の方向付けを行った。このように技術の流れを直線化することによって川上と川下の“短距離化”を図っ

たわけであるが、3年の開発期間でナノ結晶電極という極めて有望な革新的材料を生み出すことに成功し、一般に融合が難しいとされているナノテクノロジー分野とエネルギー技術分野の橋渡しと革新技術開発が行えたことは幸運であった。今回のプロジェクトではハイブリッド車電源として十分な性能を達成しつつも、最初は小型セルで市場投入できるパワーツールの数年後の実用化を目指して、ナノ結晶電極を用いた製品開発が進捗中である。

図13は研究開発プロセスとして類型化されたイノベーションの構成手法を示しているが、最終目標が明確にイメージされるような製品がある場合は本稿で紹介したように垂直連携型の収束（Convergence）メカニズムが有効であろう。短期間での実用化を図るのならさまざまな要素技術を統合して最終製品に技術を収束させるのがもっとも効率が良いし、また垂直連携体制を取ればそれがもっとも短時間で技術移転できる。他方、現存しない革新的な萌芽技術や多様で汎用性の高い技術標準を生み出すことを目的とするなら、水平連携型の協創（Co-Creation）メカニズムの方が良いであろう。これは多様なイノベーションシーズを生み出し、スペクトルの広い産業界に文字通り水平的に貢献するからである。本稿では収束メカニズムに関して実施例を述べたが、産総研のイノベーション構成手法としてはどちらも重要であり、今後ともその方法論を深めていく必要があることは言うまでもないことである。

5 将来への課題

図1に電池分野の産業鳥瞰図を示したが、自動車電源に応用する場合は容量特性、サイクル特性に加えて大型化

研究開発プロセスにおけるイノベーション構成手法

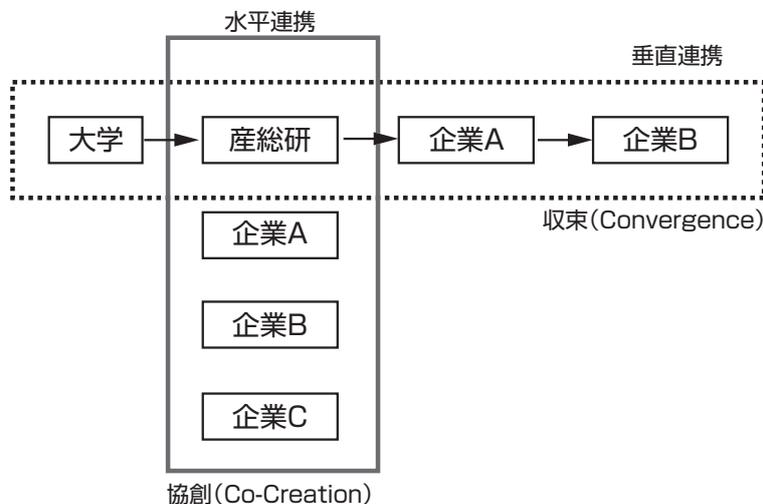


図13 イノベーションの2次元構成法
協創（Co-Creation）と収束（Convergence）

のプロセス、安全性とコスト性がさらに高いレベルで要求される。本研究の開発期間は3年間という短期間であったので、自動車電源の実用化にまでは至らなかった。垂直連携スキームは全ての連携機関に迅速に十分な技術移転が可能となるメカニズムである。一方、自動車メーカーから大学・産総研へのバックキャスト的な研究の方向付けや大学の基礎研究から自動車メーカーへの直接的な技術移転は、実際には、まだ相当に高いハードルがあったと言える。電池の大型化に関しても携帯電話、ノートパソコンなどの小型レベルの段階から、自動車搭載の大型電池まで技術的に一気に進展するわけではなく、中間段階を幾つか経由して完成されるであろう。そういう意味ではイノベーションを生み出すために、限られた時間と予算、さらに参画企業の市場戦略と技術ポテンシャルなど現実的な境界条件を十分考慮した産学官垂直連携を行う必要がある。

6 要約

イノベーションの多様性とスピード化が要求され、さまざまな連携型研究開発が模索されているなかで、本稿では異分野融合と産学官垂直連携による収束型イノベーション構成法が有効な研究開発プロセスになり得ることを、高出力型電池開発を実施例として述べた。大学で生み出された化学的合成プロセスをベースに、産総研がナノ結晶電極という大容量・高出力特性が実現する高性能活物質の開発に成功し、その活物質コンセプトを製品に応用すべく電池メーカーと連携開発を行った結果、ハイブリッド車の回生電源などに要求される電池セル性能で 30 Wh/kg、3 kW/kg の高性能リチウム電池の試作に成功し、さらに製品化に重要なサイクル特性も既存製品に比べて優れている大変良好な結果が得られた。現在、参画した電池メーカーでは今回の垂直連携開発の結果を生かして、パワーツール用電池として数年後に市場投入する製品の研究開発が進捗中である。ナノ結晶電極はナノテクノロジーとエネルギー技術の融合領域に発生した蓄電技術におけるイノベーションであるが、産学官垂直連携はこのようなイノベーションシーズの迅速な有効性の検証とプロジェクト化による短期間での戦略目標の達成に適したスキームであった。

本稿で紹介したように、大学や産業界単独では不可能なイノベーションシーズの創出も総合研究所である産総研では容易であり、連携研究では中核的な研究機関となる資格がある。この理由は研究者密度が高いのと広い研究スペクトルを1つの組織内に有しているからであり、産総研では異分野の融合により多様なイノベーションシーズを高効率に産出できる。また、シーズの目標製品への応用可能性を迅速に検証するためには、エンドユーザーの企業も参画した

垂直連携型での研究開発が有効であることを示した。この（異分野融合+垂直連携）の新しいイノベーション構成手法は研究開発のスピード化を目指す上で極めて有効なシナリオであると言える。ナノテクを用いた高出力型リチウム二次電池の研究開発においては、ナノ結晶電極という革新的な材料技術を短期間（3年）の間に製品化フェーズにまで展開することが可能であった。このシナリオは最終製品目標が決まっている短期決戦型の開発ではバイオ、情報、ナノテク・製造、環境・エネルギーなど他の産業分野でも有効な研究開発プロセスであると言える。

7 謝辞

今回の高出力型リチウム二次電池を目標とした産学官垂直連携開発に協力していただいた全ての関係者に厚く感謝いたします。特にチタン酸化物系ナノ結晶材料を電極材料としたときの特性データは、産総研エネルギー界面技術グループの周豪慎グループ長に多大な貢献をいただきました。活物質内の高速電荷移動のコンセプトに関しては工藤徹一東京大学名誉教授に本質的なアイデアをいただきました。ラミネート型電池の試作と電池特性試験を行っていただいた日立マクセル社の方々に感謝いたします。ポーラス電極構造の合成プロセスに関しては長崎大森口教授にご教示いただきました。また、プロジェクト遂行に多くのアドバイスをいただいた NEDO ナノテク室、産総研産学官連携推進部門の方々にもお礼申し上げます。

キーワード

リチウム二次電池、ナノ結晶、大容量・高出力型電極、プラグイン・ハイブリッド車

参考文献

- [1] M. Okubo, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou and I. Honma: Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO₂ electrode, *J. American Chemical Society*, 129, 7444 (2007).
- [2] C. Jiang, M. Wei, Z. Qi, T. Kudo, I. Honma and H. Zhou: Particle size dependence of the lithium storage capability and high rate performance of nanocrystalline anatase TiO₂ electrode, *J. Power Sources*, 166, 239 (2007).
- [3] C. Jiang, I. Honma, T. Kudo and H. Zhou: Nanocrystalline rutile TiO₂ electrode for high-capacity and high-rate lithium storage, *Electrochemical and Solid State Letters*, 10, A127 (2007).
- [4] C. Jiang, Y. Zhou, T. Kudo, I. Honma and H. Zhou: Preparation and rate capability of Li₄Ti₅O₁₂ hollow-sphere anode materials, *J. Power Sources*, 166, 514 (2007).
- [5] C. Jiang, M. Ichihara, I. Honma and H. Zhou: Effect of particle dispersion on high rate performance of nano-sized Li₄Ti₅O₁₂ anode, *Electrochimica Acta*, 52, 6470 (2007).

(受付日 2008.6.23, 改訂受理日 2008.10.27)

執筆者略歴

本間 格（ほんま いたる）

1984年東京大学工学部金属材料学科卒業、1985-1991年同大学工学部助手、1991-1995年同講師を経て1995年工業技術院電子技術総合研究所入所。2001年から独立行政法人産業技術総合研究所電力エネルギー研究部門エネルギー材料研究グループ長。現在、エネルギー技術研究部門ナノエネルギー材料研究グループ長。工学博士。大学時代はアモルファスシリコン太陽電池の新材料研究や機能材料プロセスの研究に広く従事し、電総研入所後は固体高分子形燃料電池、スーパーキャパシタの研究などナノテクノロジーをベースとした革新的電源デバイスの研究開発に従事した。現在は主にリチウム二次電池の大容量化・高出力化の材料開発を行っている。2005-2007年にNEDOナノテク・先端部材実用化研究開発制度の下に「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」として長崎大学、産総研、日立マクセル、富士重工の4つの参画機関で垂直連携プロジェクトの研究開発リーダーを任じた。

査読者との議論**議論1 垂直連携の流れについて**

質問・コメント（水野 光一）

垂直連携型の共同研究はこれまでも頻度の高い方法論です。本研究の場合、基礎的な成果が産総研→相手企業（電池メーカー）へ伝達される一方向の流れだけではなく、研究開発の内容について相手企業→産総研という逆方向の伝達があれば明示できますか？もちろん、相手企業から開発項目が提起されたことは理解できますが、これ以外で技術的な内容について双方向での交流があれば垂直連携の理解がもっと深まります。

回答（本間 格）

産総研では電極材料のナノサイズ効果を学術的に解明するため各種サイズの揃って基礎研究に適した物質であるチタニア TiO_2 を選び、この酸化物に対する電極特性を系統的に調べました。この基礎研究フェーズではナノ化に伴う表面容量の出現や、それらが高速充放電に適したナノ結晶活物質であることを明らかにしつつ最適なナノサイズの探索も行いました。このようなナノサイズ活物質の優れた大容量・高出力特性は実用的な活物質材料でも利用できることを今回の産学官プロジェクトで相手企業側にも紹介し、共同開発を進めました。

実際、相手企業の日立マクセル社では製品に用いる負極材料は産総研が研究を進めたチタニアと類似のチタン酸化物である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ でしたが、この材料をナノ化し容量・出力特性を最適化するためには図8にあるような活物質サイズのミッシング領域を探索し、どのようなサイズの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を市販電池に用いるのが最適なのかを明確化する必要性が産総研と企業の間で提起されました。

このようにチタニアのサイズ効果（産総研⇒日立マクセルのforecast）の技術移転と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のナノサイズ活物質の実用性探索（日立マクセル⇒産総研のbackcast）の双方向の情報交換・開発計画により事業化プランに上げられる実用電極材料でナノサイズの最適化を行いました。試験セルデータに使われた55 nm- LiMn_2O_4 、100 nm- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は今回の連携開発において最適なナノサイズを見出した成果であり、従来型電池性能を凌駕する出力特性が得られていることを論文に記載してあります。

議論2 表面擬似容量について

質問・コメント（水野 光一）

電極固体内部でのインターカレーションよりも表面における“擬似容量”が充放電容量を広げるキーポイントであり、活物質のナノサイズ化が適用される好例であると判断します。表面擬似容量では「リチウム濃度が増大するにつれて表面が金属的になり電位が下がっていくもの」としてはいますが、反応機構や具体的な表面のイメージを説明でき

ますか？

回答（本間 格）

簡単に説明すると図7に示したようにバルクの反応はリチウムイオンが固体内部までインターカレーション（イオンの挿入）を起こし、同時に構成する金属の酸化還元が起きることにより電気エネルギーを貯蔵する、いわばその材料の本質的な（標準的な？）電気化学反応に起因するものです。したがって、世界中で誰が実験を行っても化学量論組成の同一物質を用いれば、その平衡電位では必ず同じ量のリチウムイオンが貯蔵されます。ところが、表面での貯蔵機構はその物質固有の本質的な（バルク的な）特性とは異なり、あくまで表面が存在することにより顕在化する非固有の特性です。したがって、比表面積の違い、面方位（結晶モルフォロジー）の違いにより容量特性に差異が出てきます（すなわち実験グループによってデータが異なってきます）。

図7においては速い電荷移動過程においてリチウムイオンの表面への吸着と同時に電子が表面層チタニアに入り $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ の1電子還元反応を起こす表面反応として記述しておきました。すなわち結晶構造に関係なく表面反応が擬似容量の起源と考えています。さらに、例えばバルクでは起きない $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{2+}$ の2電子還元反応もリチウムイオンにとっては特殊な化学的結合状態であるナノ結晶表面では可能となり、大きな容量が発現するものと考えています。図7の赤色で示したリチウムイオンはこのような特殊な表面反応を示しており、バルクよりリチウムが高濃度に貯蔵されている様子を示しています。2電子還元まで起こせば Ti^{2+} まで存在するため下の図にあるように電位は下がり表面はより金属的になります。

追記ですが、ナノ結晶では格子膨張が起きたり、バルクと異なる結晶構造（相）が安定化したりして、その表面はバルクの表面とも必ずしも同じでなく大変興味深い研究対象です。また逆に言えば新しい貯蔵メカニズムも発現する可能性があり、その基礎研究は今後も進展させていくつもりです。

議論3 産総研と電池メーカー、自動車メーカーとの連携について

質問・コメント（小野 晃）

産学官の垂直連携のメリットが良く活かされた研究と思います。そこでプロジェクトリーダーであった著者に連携に関して質問します。本プロジェクトの中で産総研は電池メーカーから具体的にどのようなサジェスションを受け、それをどのようにプロジェクトに反映させましたか？また産総研あるいは電池メーカーは自動車メーカーから具体的にどのようなサジェスションを受け、それをどのようにプロジェクトに反映させましたか？プロジェクトリーダーの立場から、差し支えない範囲で結構ですのでご回答願います。

回答（本間 格）

現在、ナノサイズ活物質を利用して高出力化が図られることが明らかとなり基礎研究が加速している反面、実用的電極材料である LiMn_2O_4 や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ でどのくらいのナノサイズの材料が最適なのかに関して、これまでまったく研究例がないことが驚きでした。図8に示したように活物質サイズにはミッシングリンクがあり、この未開拓領域を探索してナノサイズ効果に関する物理化学的知見を深め、かつ最高の容量・出力特性が得られるサイズを見出すことを最重要開発項目にすることを電池メーカーから提案されました。活物質のサイズ効果をナノ領域で系統的に調べることは基礎研究の観点からも重要であり、またその過程で明らかになる表面効果やイオン・電子の電荷移動過程のサイズ効果は、高出力型電極を開発する上でも大変貴重な材料設計指針となります。産総研ではこのような電池メーカーからの期待に答えるべく基礎研究の方向付けを行い、具体的には論文で記載したようにチタニアなどの金属酸化物材料のナノサイズ効果に関して研究を進めました。また、自動車メーカーからは実際の商品化には低コスト化や生産性が重要な課題であることを指摘され、このサジェスションに基づきナノサイズ活物質の量産化プロセスの開発も同時進行させました。論文には記載していませんが、溶融塩法など

を用いてキログラムレベルでナノ結晶活物質を量産できる新しい活物質合成プロセスの開発も行いました。

議論4 産総研と大学との連携について

質問・コメント（小野 晃）

長崎大学と産総研の間での連携の状況は具体的にどのようなものだったのでしょうか？単純に長崎大学の技術シーズを産総研に移転しただけというよりも、両者の間で行われたいろいろな相互作用や擦り合わせを、プロジェクトリーダーの立場から差し支えない範囲で結構ですのでご回答願います。

回答（本間 格）

長崎大学は基礎化学プロセスを開発する上で重要な貢献をしていただきました。産総研では活物質のナノサイズ効果を研究したわけですが、それらの材料合成に適した反応プロセスの選定などもしてい

ただきました。具体的にはプロジェクトで用いた水熱合成法、熔融塩合成法に関して反応速度論的な検討を行っていただき、出発原料や溶媒の種類など基礎的ですが大変重要なアドバイスをいただきました。さらには自動車メーカーからの要望である低コスト合成プロセスの基礎研究も行っていただき、特にカーボン系高容量電極材料の開発では一段階の焼成プロセスで合成できる実用的プロセスの検討も行っていただき、その成果は自動車メーカーの電池開発に生かしてもらっています。

また、産総研と長崎大学の連携の面では3年間という極めて短期間でお互いの研究ポテンシャルを最大限に発揮するため、金属酸化物系のナノ結晶活物質の開発は産総研で分担し、また実際の電池電極では導電補助材として必須のカーボン系材料のナノポーラス化と高出力化の開発は長崎大学に分担してもらうことにより、プロジェクト期間中に両者を組み合わせた革新的な大容量・高出力電極の設計を行うことができました。