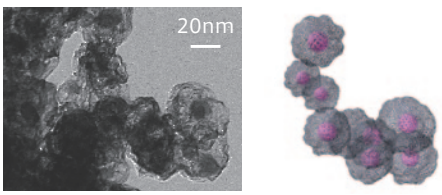
世界最高の蓄電ナノ材料を開発

松尾 義之（サイエンスライター）

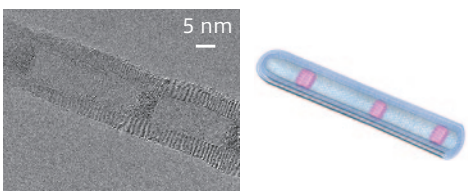
東京農工大学大学院の直井勝彦（なおいかつひこ）教授の研究グループは、リン酸鉄リチウムを使って特殊なナノ構造を構成し、高出力のリチウムイオン電池用正極材料の開発に成功した。放電容量は世界最高の 131 ミリアンペア時／グラム（1 分放電）で、従来のマサチューセッツ工科大学グループの結果[1]を 3 割以上も上回る。この成果は、国際電気自動車シンポジウム AABC2010 と国際キャパシタ会議 ICAC2010 で発表された。

リチウムイオン二次電池やスーパーキャパシタは、電気自動車やハイブリッド車用の巨大市場が目の前にあり、今、世界中で開発・生産の大競争が展開されている。それとともに、技術や電極材料の面では、二次電池とキャパシタの垣根が重なり合いつつある。その象徴ともいえるのが、今回の直井教授らの成果だ（グループは、直井研究室、日本ケミコン（株）、同社の寄付講座である同大学院キャパシタテクノロジー講座、ケー・アンド・ダブル社からなる）。

電池もキャパシタも、電気を蓄えるデバイスという点では同じ。電池の場合は化学反応という形で蓄え、キャパシタはイオン分子が物理的に電荷を蓄える。



ホオズキ型リン酸鉄リチウム
ホオズキのように中空で球状カーボンの中に $LiFePO_4$ ナノ粒子が 1 粒ずつ入っている特殊な構造をとる。



サヤエンドウ型リン酸鉄リチウム
サヤエンドウのようにカーボンナノファイバー内に $LiFePO_4$ ナノ粒子が入っている。

普通のキャパシタ（通常コンデンサとよばれている）は電気回路の構成素子の 1 つで、セラミックコンデンサ、アルミ・タンタル電解コンデンサなどが大量に使われている。これとは別のキャパシタに、1970 年代に実用化された電気二重層キャパシタがある。これは正負の電極付近で生じる電気二重層に蓄電するもので、普通のキャパシタより蓄電容量がずっと大きく、スーパーキャパシタなどとよばれる。

キャパシタは、短時間で充放電が行われ、劣化も少ない。そのため、電気二重層キャパシタは、パソコンのバックアップ用電源をはじめ、コピー機のドラムの急速加熱用電源などに実用化され、さらに、電車や電気自動車などの回生ブレーキやアイドリングストップへの展開も始まっている。

一方、リチウムイオン二次電池は 1990 年ごろから表舞台に登場した（ソニーが商業生産を開始）。負極にハードカーボン（高分子を焼成）、正極にコバルト、マンガン、ニッケルなどを含むリチウム遷移金属酸化物が使われてきたが、最近では、安全性や資源量や地球環境問題への配慮から、リン酸鉄リチウム（$LiFePO_4$）にも注目が集まっている。一般に、二次電池はキャパシタに比べて多くのエネルギーを蓄えることができる。

$LiFePO_4$ を正極に使ったリチウムイオン電池の課題は、構造上、リチウムイオンの伝導度が低いために、充放電に時間がかかることだった。そこで、充放電時間の大幅な短縮化、つまり高出力化が望まれてきた。今回、直井教授らは、この方向に向かって大きな飛躍を遂げたわけだ。ポイントは、$LiFePO_4$ の構造にある。使った素材は従来のものと変わりないが、その作り方と、できたナノ構造が決定的に違うのだ。

これを可能にしたのが、研究室発ベンチャーであるケー・アンド・ダブル社の独自技術だ。超遠心力場とゾルゲル法を用いて、炭素基材の中に、ナノレベルに粒子化した $LiFePO_4$ を高分散・複合化した。

できた材料を電子顕微鏡で観察すると、$LiFePO_4$ ナノ粒子が炭素基材の中に 1 つずつ入っている。その入り方の違いから、直井教授は、ホオズキ型、サヤエンドウ型と区別しているが、放電容量を測定したところ、サヤエンドウ型で 113、ホオズキ型で 131（単位はともにミリアンペア時／グラム）という世界最高値が得られたわけだ。

「この出力密度は、電気二重層キャパシタと肩を並べる数字で、しかも、エネルギー密度はキャパシタの 6 倍以上です」と直井教授。キャパシタの方からいえば、高いエネルギー密度をもつ「第三世代キャパシタ」が誕生した、ともいえるのだ。

独創的な製造技術をもったグループは強い。2009 年 3 月には、ナノ結晶化したチタン酸リチウムとカーボンナノファイバーを複合化し、これを負極にした「ナノハイブリッドキャパシタ」を実現、日本ケミコン（株）が 2011 年 4 月からサンプル出荷すると発表した。また今回、電池用の負極材料として酸化スズ（SnO_2）を 800 回の充放電を繰り返した後でも、693 ミリアンペア時／グラムという高い容量を維持するのにも成功した。

今回の成果については、論文をいつ発表するかも決まっていない。ただ、これだけ大きな成果であり、世界のトップクラスの学術ジャーナルから内々に執筆依頼が多数来ているようだ。■

1. Kang, B., Ceder, G., *Nature* **458**, 190-193 (2009).

K.NAOI

©2010 NPG Nature Asia-Pacific. All rights reserved