

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： ナノ構造単位材料から構成される電力貯蔵デバイスの構築

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

山木 準一 (九州大学先導物質化学研究所 教授)

主たる共同研究者

三浦 則雄 (九州大学産学連携センター 教授)

辻 正治 (九州大学先導物質化学研究所 教授)

江頭 港 (山口大学工学部応用化学工学科 准教授)

3. 研究内容及び成果

本研究は、ナノ構造の新規構築と制御により、新規機能の発現の学術的解明と、電力貯蔵デバイスであるリチウムイオン電池や金属空気電池・電気化学キャパシタの性能向上を目指すものである。本研究では、電極活物質をナノサイズ化する事により、リチウムイオン電池の高出力化や金属空気電池鉄負極の充放電容量の増加、電気化学キャパシタの容量増加が達成できた。これらの成果は学術的・社会的に大きなインパクトを与えるもので、当初の目的はほぼ達成されたと考えられる。また、継続研究が望まれる成果については、他の競争的研究資金の獲得により更に研究・実用化を推進する予定である。

得られた成果は、以下の通りである。

### リチウムイオン電池の研究(山木 準一)

正極活物質をナノサイズの微粒子にする事により、高出力を得ようとするものであり、電気自動車などの高出力が要求される分野への適用を狙いとしている。実用電池の正極は、正極活物質微粒子(約5  $\mu\text{m}$ )を固めた多孔体電極であり、正極活物質をナノサイズ化すると電極全体の表面積の増加と活物質中のリチウムイオンの拡散距離の短縮により、大電流で放電しても容量の低下が小さい事が予想された。この予想の効果を定量的に把握するため、最も一般的に実用リチウムイオン電池で用いられている $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質としてとりあげ、ナノサイズ化の手法を検討した。

平成15年度には、リチウム過剰法を新規に考案し、25 nm程度の $\text{LiCoO}_2$ を焼成により合成する事に成功した。この手法は平成15年に特許を申請(JST、九大)し平成19年に特許第397994号として登録された。ナノサイズの $\text{LiCoO}_2$ を得る事ができたので、これを用いて多孔体電極を作成し出力特性の向上を検討した。

平成17年度には、25 Cの大電流放電(1分30秒で完全放電)で、容量は小電流放電の80 %を維持できるまでになった(他機関では70 %)。平成18年度からは $\text{LiCoO}_2$ に加えて、より安価な正極活物質である $\text{LiMnPO}_4$ のナノサイズ化を検討し、リチウム過剰法を一部改良した方法により、その可能性を見だし、特許出願中である(特願2007-017478号)。

一方、平成16年より、インドの中央電気化学研究所(Central Electrochemical Research Institute)との間で正極活物質に関する共同研究を行い、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等の一部異原子置換物質の合成と正極特性評価を行った。また、同じく平成16年度より関東電化工業がメンバーに加わり、オリビン系正極の検討を行った。

### 液相レーザーアブレーション法(辻 正治)

さらに微細な活物質を得るため、液相レーザーアブレーション法を用いたリチウムイオン電池正極活物質の微細化を検討した。液相レーザーアブレーション法とは、一般に真空中やガス中で行われているレーザーアブレ

レーションの操作を、水などの液体中に置かれた物質に対して適用したものである。当初LiCoO<sub>2</sub>を検討したが不安定であり、より安定性が高く液相レーザーアブレーションにより微粒子化し、かつ他の物質になりにくいと予想されるスピネルLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>正極活物質のナノ化に成功した。低レートでは、原料(アブレーション前)に比べて容量が減少したが、高レート側では差は縮まった。平成19年度には、電気泳動によってレーザーアブレーションで作製したナノ粒子を効果的に捕集することにより、少量のナノ粒子(穏和なアブレーション条件で作製)を用いてナノ粒子の特性を評価できる可能性を見出した。

#### 金属空気電池(江頭 港、山木 準一)

金属空気電池は理論エネルギー密度がリチウムイオン電池の3倍と大きく、ポストリチウムイオン電池として有望であるため、基礎研究を行った。アルカリ水溶液を電解液に用いるため水の電気分解による水素発生が問題となるので、亜鉛に比べて電位の高い鉄を負極に選んだ。鉄負極の問題点は電池の放電で生じるFe(OH)<sub>2</sub>の電子伝導率が非常に小さく、電池の内部抵抗が増加し鉄負極の容量が理論値に比べて非常に小さいことであった。これを克服するため、ナノサイズの鉄を用いてFe(OH)<sub>2</sub>の厚みを薄くし、実効上のFe(OH)<sub>2</sub>の電子伝導性を上げる手法を選んだ。種々の炭素に硝酸鉄を含浸し、400℃で焼成して数10 nm程度の微細な酸化鉄担持炭素を得た。この材料は大きな容量を示したが、充放電にともない急激に容量が低下した。

平成17年度は、水の電気分解による水素発生抑制剤添加を検討し、酸化鉄に対し500 mAh/g以上の初期放電容量を達成した。平成18年度は、カーボンナノチューブ内部に酸化鉄を入れた試料の合成に成功した。平成19年度にこの試料の充放電特性を測定し充放電に伴う容量減少が少なくなる傾向を確認した。これは、電解液に溶ける鉄化合物の電極近傍からの散逸や充放電に伴う鉄の粒子径増大が押さえられたためと予想した。また、酸化鉄とナノ炭素の分散を均一にするため、超音波分散処理を施した複合電極について検討し、充放電特性の向上を確認した。

#### 電気化学キャパシタ(三浦 則雄)

電気化学キャパシタは電極表面形態のナノサイズ化で表面積が増大し容量増加が期待できるため検討をおこなった。硝酸塩分解法や逆沈殿法で得られるITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 wt% SnO<sub>2</sub>)ナノ粒子、電位走査電析法によるIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> やMnO<sub>2</sub>のナノ粒子、遷移金属酸化物、カーボンナノチューブ、導電性高分子などを取り上げ、それらのナノ構造物よりなる電極薄膜を主に電析法により作製した。MnO<sub>2</sub>薄膜電極は速い電位走査速度で電析した場合において、約400 F/gもの高比容量が得られた(従来のこの系の最高値は250 F/g)。次に、導電性高分子の一種であるポリアニリンをカーボンナノチューブ(CNT)上に電析させた複合材料を作製し、キャパシタ特性について検討したところ、440 F/g(従来のこの系の最高値は310 F/g)という高い比容量が得られた。また、電位走査電析法により作製したコバルト系材料では、ニッケルとの2成分系とすることにより、単独成分の場合の2倍近い比容量を得ることができた。一方、定電位電析により作製したポリアニリンは、30～60 nm径のナノワイヤを形成し、約800 F/gという高い比容量が得られた。

定電位電析法により作製したコバルト系材料では、厚さが約10 nmのシート状のα-Co(OH)<sub>2</sub>が得られた。この電極のCV特性及び充放電特性を1 M KOH電解液中で調べ、比容量を算出した。その結果、単位面積当りのα-Co(OH)<sub>2</sub>の重量が0.1～0.8 mg/cm<sup>2</sup>の範囲で変化しても比容量はほとんど変化せず、0.8 mg/cm<sup>2</sup>において860 F/gという高い比容量が得られた。この値はRuO<sub>2</sub>で報告された比容量(820 F/g)よりも大きい。ただし、その発現メカニズムや充放電サイクル安定性については、今後の検討を要する。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

電極構成物質の新規ナノサイズ化手法の開発により、電力貯蔵デバイスであるリチウムイオン電池や金属空

気電池・電気化学キャパシタの性能向上をめざし研究開発を行った。その結果、上記電力貯蔵デバイスの高出力化・高容量化が達成でき、材料化学をはじめ電気化学や電池工学に対して多くの知見や成果を得た。科学的な知見や電力貯蔵デバイス性能向上のための基礎技術データは、原著論文(国内誌15件、国際誌137件)およびその他の著作物33件として公表され、国際的に評価の高い学会誌で多くの成果が注目を集めたと言える。口頭発表は、国内会議172件、国際会議80件、ポスター発表は国内会議138件、国際会議37件、招待講演は国内会議26件、国際会議37件であり、国際的に高い評価を受けている学会で注目を集めた。また、このような学会からの招待講演の多さも、当研究の成果が学会で高く評価されていることを示している。特許は国内出願18件、海外出願3件で、リチウムイオン電池や電気化学キャパシタの研究などの先行研究による独自技術の成果を権利化したもので、これらの重要特許は今後の実用化研究に不可欠であり大いに評価できる。

#### 4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

リチウムイオン電池は、発火事故など安全性の面で社会的に大きな問題となっているが、基礎研究としては等閑視されがちな電池の安全性についてまじめに取り組み成果をあげているのは、社会還元的に大いに評価できる。更に、リチウムイオン電池については、「NEDO次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」(H19-H23)に「ポスト鉄オリビン系高性能リチウム二次電池の研究開発」で平成19年7月に採択され、九大、三菱重工、九州電力の共同研究で、当JST研究の成果をもとに実用化を推進していく計画であり、ハイブリッド車など製品化への期待が大きい。また、JST平成18年度革新技术開発研究事業(H18-H20)にも「ポリアニオン頂点共有構造を利用した全固体セラミックス電池の開発」で九大と日本ガイシとの共同研究が採択され、本JST研究の波及効果として評価できる。インドとの共同研究は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等の一部異原子置換物質のリチウムイオン電池正極特性に関する多くの共著論文にみられるような成果をあげており、当JST研究での特筆すべき事項である。今後の計画でJSTやJSPSへインドとの共同研究を申請しており、当JST研究の終了後も継続して学術的な成果だけではなく、社会・経済的成果の実現を期待する。

金属空気電池については、平成20年度から企業との共同研究が計画されており、実用化に向けての研究に期待する。

#### 4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

着実な研究のもとに多くの成果が得られている。特に、リチウムイオン電池において活物質のナノサイズ化でリチウム過剰法という新手法を見いだしたのは、大きなブレークスルーであった。特許も成立しており権利化には問題がない。今後この手法をもとに多くの活物質のナノサイズ化に成功することを期待する。

九州大学の山木教授は平成19年11月13-15日に電池討論会(世界最大規模の電池関連の学会)を主催し、参加者は1500名以上となり、九州という地理的な不便さを考えると非常に盛大な討論会であったといえる。山木教授がこのような会議を主催できたのは、同氏の研究が学会レベルでも高く評価されているためであり、当JST研究の成果がなければなしえなかったと思われる。なお、山木教授は平成19年から電池技術委員会の委員長に就任している。

山口大学の江頭港准教授は、平成14年は九大山木研の助手であったが、平成16年7月に山口大の助教授として栄転している。これも、当JST研究の成果による所が大きい。

受賞は14件で、平成15年10月に山木教授が米国電気化学会よりECS Technology Award of Battery Divisionを、また同年辻教授が平成15年度日本放射線化学化学会賞を受賞している。その他、多くの学生やJST研究員が受賞した。

73名の学生を本JST研究に参加させ、学生105件・ポスドク49件の学会発表を実施したことは、若手研究者や学生の教育・育成への貢献として大いに評価できる。