

東大と MIT、3層ナノチューブで“セラミックスフリー”リチウム電池を実現 —電池の最終理想形態に向けた研究加速へ—

1. 発表者：

山田淳夫（東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 教授）
野田 優（東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 准教授）
山田裕貴（東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 助教）
Yang Shao-Horn（マサチューセッツ工科大学材料科学工学科 准教授）

2. 発表概要：

東京大学の山田淳夫教授、野田優准教授、山田裕貴助教、米マサチューセッツ工科大学（以下 MIT）の Yang Shao-Horn 准教授らは共同で、独自手法によって連続大量合成した高品位の3層カーボンナノチューブを厚さ数十ミクロンに組織化して柔軟な自立膜を作製し、これをリチウム電池のプラス極として単独で機能させることに成功した。電気を集めるための金属フィルムや導電助剤、電極として固めるためのバインダー（糊）等を一切使用せず、現在のリチウムイオン電池で実用化されているセラミックス材料と同等レベル以上の電気をためることができる。1000 回以上繰り返し使用しても全く劣化せず、極めて高速での充放電も可能である。今後最適化を進めることでさらに性能を高め、実用展開につなげていく。本成果は 12 月 6 日付の英国王立化学協会の学術雑誌、**Energy & Environmental Science** 電子版に掲載された。

3. 発表内容：

現在のリチウムイオン電池のプラス極には、高価なレアメタルを含み、700 度以上の高温で合成される LiCoO_2 や LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のセラミックスが使われており、電池製造原価の半分程度を占めている。また、毒性リスクのあるこれらの重金属については、環境中への排出許容濃度の法的基準が厳格に定められている。電気自動車やプラグインハイブリッド自動車、スマートグリッド用など、蓄電池の大規模な社会導入に当たっては、資源戦略や毒性リスク、製品ライフサイクルにおける総合的環境負荷低減効果を考慮する必要性が指摘されており、構成材料の“セラミックスフリー化”は、電池技術が最終的に目指すべき方向とされている（注 1）。このような要請に対し、地球資源の制約がなく、バイオマスから生産、再生可能な理想的なプラス極材料として $\text{Li}_x\text{C}_6\text{O}_6(2 < x < 6)$ 等の有機分子が提案されており、非常にゆっくりと数回の充放電を繰り返す限りは、セラミックス材料と同等以上の特性が報告されている。しかし、電極応用にむけては、分子同士を高密度に凝集させ分子の間の電子の流れを確保することや、分子の構造を安定に保つことが課題となっていた。

山田教授らは、有機分子の強固な凝集体として位置付けられ、連続導電経路も確保できるカーボンナノチューブに酸素による単純な表面化学修飾を施すだけで、リチウムと高電圧で反応可能になるという MIT の研究に注目した。しかし、容易に入手可能な 10 層以上の導電性多層チューブでは、リチウムが近づくことのできない内部の多くのカーボン原子が無駄になってしまう。また剛直で変形しないため、電極形成には糊で固める必要があり、糊が化学修飾した表面部分を覆ってしまう問題がある。そのため、これまでの MIT の研究ではプラスとマイ

ナスに帯電させる化学処理を行った多層チューブを、導電フィルム上に交互に堆積させる非工業的手法で長時間かけて組織化した、2 μm 以下程度の薄膜でしか電極機能が確認されていなかった。一方で、単層ナノチューブであれば柔軟で自立膜の形成も可能であるが、炭素原子の“巻き方”によって金属になったり半導体になったりするばかりでなく、化学修飾を行うと唯一の“グラフェン”層が破壊され、導電性が失われる。さらに、作製が極めて困難で、1グラム当たりの価格は10万円前後であり、大量の活物質の使用が前提となる電池用途には適用困難である。

本研究では、野田准教授が開発した画期的連続製造プロセスにより大量合成した“長尺3層ナノチューブ”によって、これらの問題を一気に解決することを試みた。従来の基板上への単発 CVD 成長（注2）ではなく、反応炉内でセラミックスビーズを反応ガスにより流動化させ、反応ガス種を切り替えることで、ビーズ上への制御された触媒ナノ粒子の付着、触媒上での直径と長さの揃ったナノチューブの高速成長と、ナノチューブの粉体状態での分離・回収を繰り返し、大量の高純度試料を連続的に得る。今回は、チューブの平均直径が“3層”相当に、各チューブが0.4mm程度の長尺となるよう条件を制御した。3層ナノチューブでは、最外層に酸化還元機能のための化学修飾を施しても、内部の2層は常に金属状態を保持する。従って、“3層”は電極機能を発揮するための最も効率的な最小構造である。また、長尺で柔軟性も併せ持つ3層ナノチューブを用いれば、形状に自由度を持たせつつ高強度な自立膜を組織することができ、膜内での導電経路も効率的に形成されたと考えた。

今回東大と MIT は、この高品位長尺3層ナノチューブへの化学修飾法と自立膜作製法を共同開発し、従来比約10倍の導電性を有しながら、約10倍の厚み(約20 μm)の柔軟な自立厚膜電極を作製した。この電極は、1.5V-4.5Vという高電圧で動作し、現在のリチウムイオン電池に実用化されているセラミックス材料と同等レベルの電気を、極めて高速で可逆性良く蓄えることが可能であった。少なくとも1000回の繰り返し使用では全く劣化しない。柔軟な自立厚膜の状態で機能するため、現在のリチウムイオン電池において、電極の固定と電子の供給のために使用されている導電助剤やバインダー（糊）のみならず、金属集電フィルムも使用する必要がなくなり、電池のエネルギー密度をさらに格段に高めることも可能になる。今後実用展開に向けた最適化を推進する。

本研究は、東大が三菱自動車工業株式会社の出資により化学システム工学専攻内に設置した、先進電池材料技術社会連携講座の活動の一環として行われた。

4. 発表雑誌：

雑誌名：

「Energy & Environmental Science」 オンライン版 12月6日

論文タイトル：

“Self-standing positive electrodes of oxidized few-walled carbon nanotubes for light-weight and high-power lithium batteries”

著者：Seung Woo Lee, Betar M. Gallant, Youngmin Lee, Noboru Yoshida, Dong Young Kim, Yuki Yamada, Suguru Noda, Atsuo Yamada, Yang Shao-Horn

DOI 番号 DOI: 10.1039/C1EE02409D :

URL : <http://pubs.rsc.org/en/Journals/JournalIssues/EE#!advancearticles>

5. 問い合わせ先：

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻
教授 山田淳夫

TEL: 03-5841-7295, FAX: 03-5841-7488, E-MAIL: yamada@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻
准教授 野田優

TEL: 03-5841-7332, FAX: 03-5841-7332, E-MAIL: noda@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

6. 用語解説：

（注1）次世代の蓄電池や電池の将来像については様々な提案や予測がなされているが、必ずしも実現性や社会受容性が十分に考慮されたものばかりではない。個別技術に対するジャーナリスティックな観点ではなく、一線の研究者の科学的視点に基づく課題の提示と客観的・俯瞰的将来展望が、2008年2月号のNature誌に掲載されている。

（注2）カーボンの元となる原料を気体の状態で供給し、触媒と反応させることでカーボンナノチューブを得る方法。数層以下のナノチューブを作る手法としては唯一工業展開の可能性を秘めているが、これまでは、数ミリグラムの試料を単発でしか合成できなかった。本研究で用いた3次元の流動的な空間反応場を使った方法では、実験室レベルでも数時間程度で数グラムのナノチューブを合成でき、連続稼働も可能である。現在、工業化に向けた検討も進んでいる。

7. 添付資料：

カラー版は URL 参照：<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201111>

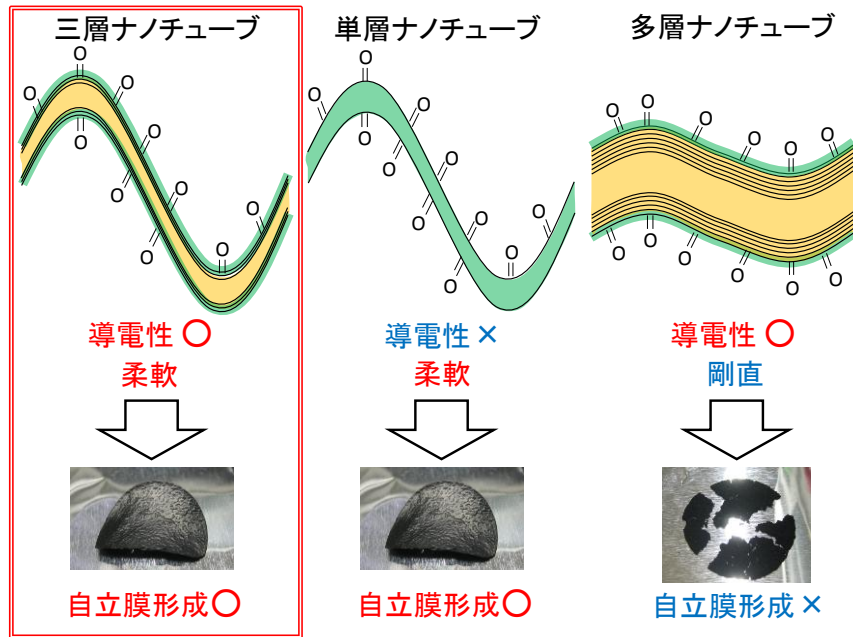


図1 3層カーボンナノチューブの電極材料としての必然性

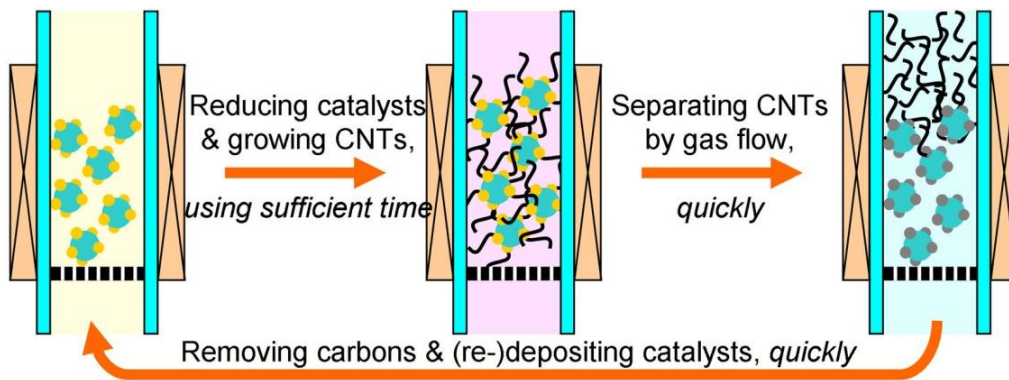


図2 3層カーボンナノチューブの連続大量合成プロセス

Vacuum-Filtration (VF) Process

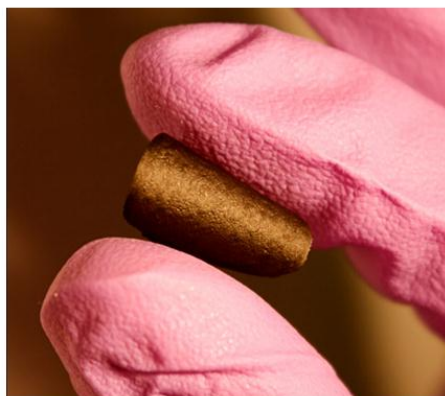
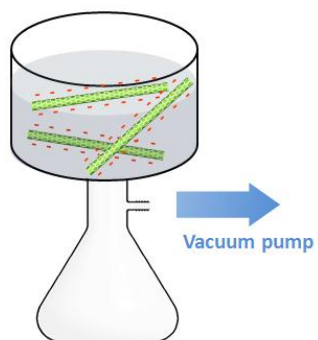


図3 柔軟性を有する3層カーボンナノチューブの自立厚膜

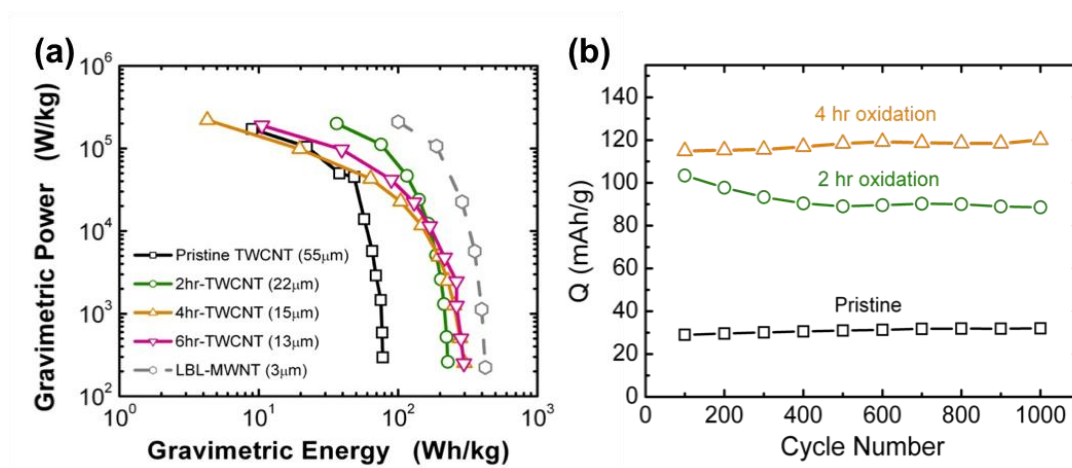


図4 化学修飾が施された3層カーボンナノチューブ自立厚膜の電極特性