

# 次世代リチウムイオン二次電池電極としてのナノカーボンの可能性

名工大・川崎晋司

## (1) 金属の腐食は電池作用である

金属の腐食はさまざまに分類されるが、自然腐食と電食が多く起こり重要である。電食はまさに電気化学的反応である。一方、自然腐食は一見、電気化学とは関係無いように思われるかもしれないが局部電池作用や異種金属の接触による電池作用によるものとみることができる。

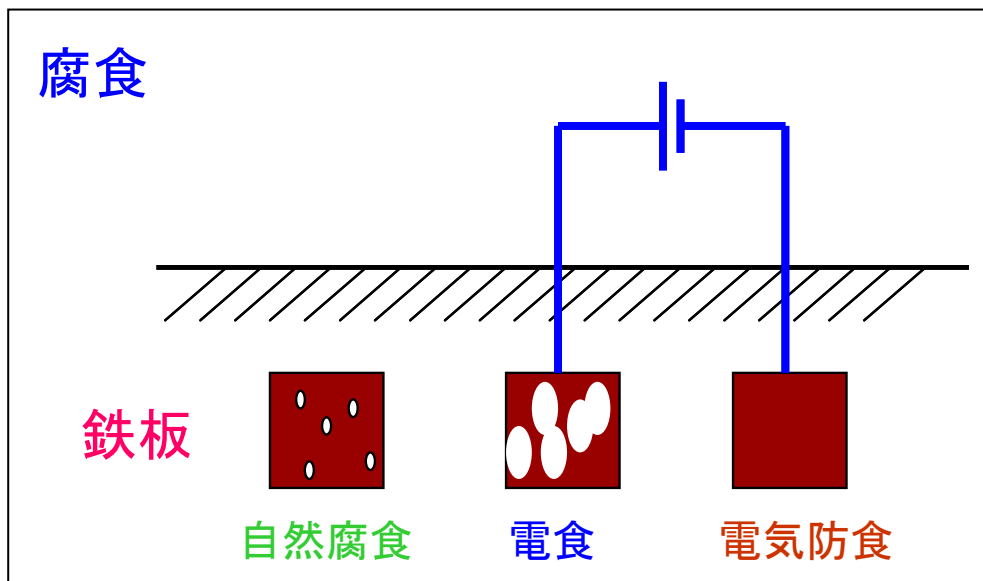


図1 腐食の形態

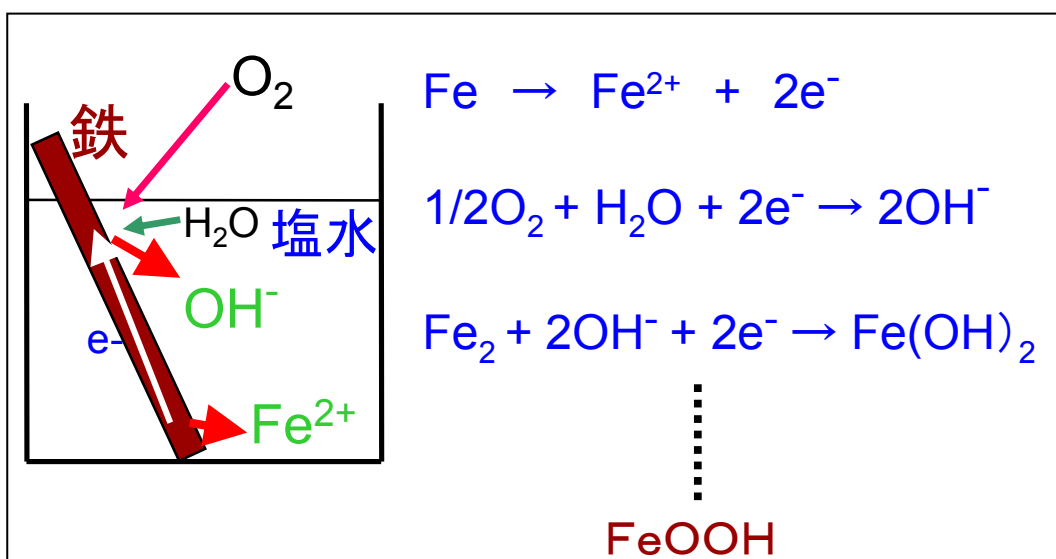


図2 塩水中の鉄棒における鉄のさびの生成メカニズムは図のような局所電池作用と考えることができる。

## (2) 電極電位と電池の起電力

金属の腐食しやすさの一つの指標として利用できるものに標準電極電位がある。標準電極電位は金属がそのイオンの活量が1であるような溶液に浸漬されているときの金属の電位に対応する。この電位が低いほどイオン化しやすい、すなわち腐食しやすいことを示している。実際には腐食環境における金属の電極電位は標準電極電位とは異なっているのでその環境で示す電位（自然電極電位）を調べる必要がある。

表1 標準電極電位

金属	電極反応	$E^0$ (V)
金	$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1.69
酸素/水	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1.23
銅	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
水素	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
鉄	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
亜鉛	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
アルミニウム	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
ナトリウム	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
リチウム	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05

さて、表1から多くのことがわかるが、ダニエル電池の起電力を予測してみよう。ダニエル電池は素焼きの板を挟んで亜鉛板と銅板がそれぞれの金属の硫酸塩電解液に浸漬されている。おおざっぱな見積もりでは、それぞれの金属の自然電位は表1のものと考え、ダニエル電池の起電力は約1.1 Vと予測できる。

表2 電池電極反応と金属の標準電極電位

	電極反応	$E^0$ (V)
1)	$Li_{1-x}Mn_2O_4 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiMn_2O_4$	1.00
2)	$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2$	0.90
3)	$Li_{1-x}NiO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiNiO_2$	0.80
4)	$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	0.48
5)	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
6)	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00
7)	$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$	-0.83
8)	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
9)	$6C + xLi^+ + xe^- \rightarrow C_6Lix$	-2.90
10)	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05

表2は表1の標準電極電位の表に実用二次電池の電極反応を書き加えたようなものである。例えばニッケル水素電池は反応4)と7)の組み合わせで起電力として約1.3 Vが予測される。リチウムイオン二次電池の正極材料にはいくつかあり、表2の1) - 3)が対応す

る。負極反応は9)であり、Li 金属の析出よりわずかに貴な電位になっている。起電力は約 4 V と非常に高いことがこの表から理解できる。

### (3) リチウムイオン二次電池負極

リチウムイオン二次電池は 1992 年にソニーから発売されて以来急速に普及し、携帯電話、ノートパソコンなど小型電子機器のエネルギー源として今や欠くことのできない存在である。しかし、近年これらの電子機器の高機能化は著しく、エネルギー消費量が格段に高くなったことから電池容量の不足が深刻化している。これを解決するためにはリチウムイオン二次電池の容量を大幅に増加させなければならない。また、リチウムイオン二次電池の用途を電気自動車など大型機器へ拡張するためには、高容量化と並んで高出力化についてもさらなる向上が望まれる。

現在のリチウムイオン二次電池は正極にコバルト酸リチウムのような酸化物が、負極には黒鉛に代表される炭素材料がそれぞれ使用されている。正・負極とも改良が行われ、発売当初にくらべてリチウムイオン電池のエネルギー密度は大幅に向上している。特に負極容量の改善は目覚ましいものがあり 15 年弱の間に 1.5 倍程度の容量増加が達成された。しかしながら、現在の負極容量は黒鉛の理論容量にほぼ達しており、黒鉛系材料を使い続ける限り、これ以上の向上は難しい。つまり、負極特性を向上させるためには新たな負極材料の開発が必須である。私たちの研究室ではこの新しい負極材料としてナノスペースカーボンに注目している。ナノスペースカーボンの特異なナノ空間を利用して黒鉛のインターカレーションとは異なる貯蔵システムにより高容量、高出力を実現しようと研究を行っている (図 3)。

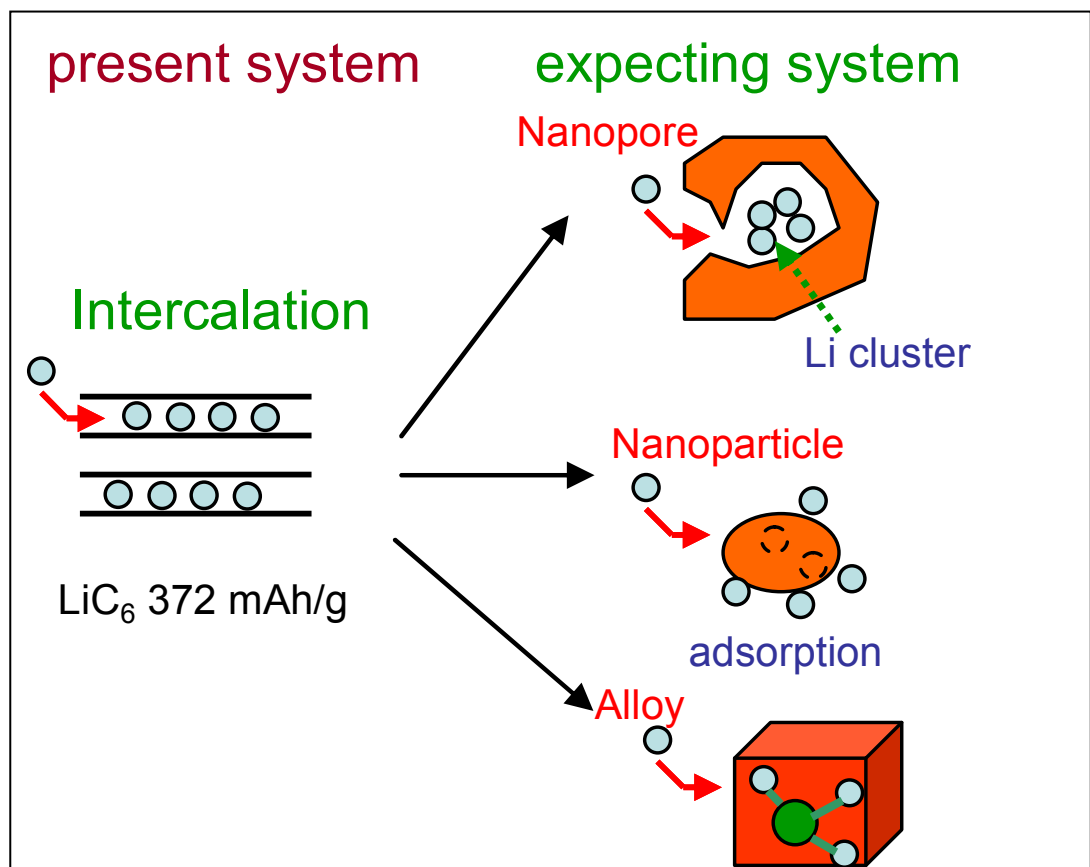


図 3 現行の黒鉛のインターカレーションに代わるイオン貯蔵法。

### 3-1) 内包ナノチューブ

私たちはカーボンナノチューブのチューブ内部がリチウムイオンの有効な貯蔵サイトとして機能することを期待してリチウムイオン二次電池負極特性を調べた。しかし、単にチューブ端を開放しただけではチューブ内部を有効なイオン貯蔵サイトとして利用することはできないことが明らかになった。ところがこのチューブ内部に  $C_{60}$  などの分子を内包させたナノチューブについてイオン貯蔵特性を調べたところ、非常に大きな可逆容量を有することが明らかになった[1]。もっとも有効な場合には中空チューブの 2.5 倍程度のリチウムイオン可逆容量が確認された[2]。これについて私たちは、内包された分子がチューブ端で電解液あるいは電解液の分子を溶媒和したリチウムイオンの浸入を阻害する役割を果たし、チューブ内部を有効なリチウムイオン貯蔵サイトとすることができたためであると考えている。

### 3-2) グラフェン

グラフェンは本来グラファイトの層 1 枚のことを指すがこれを大量合成することは現時点では困難である。しかし、旧来から知られている膨張黒鉛はグラフェン数枚を構成単位としており、グラフェン類似物質として取り扱うことができる。私たちはこの膨張黒鉛を修正 Staudenmaier 法で合成し、リチウムイオン貯蔵特性を評価したところ、黒鉛の理論容量の 3 倍以上の 1200 mAh/g の可逆容量が確認された。また、カーボンナノチューブを出発試料に同様の処理を行ったものも高い可逆容量を有することが明らかになった。

### 3-3) メソポーラスカーボン-セラミックス複合体

規則正しい細孔構造を持つメソポーラスカーボンの骨格にセラミックスを組み込むことで電極性能を向上させる試みを行っている。出力特性に優れる  $TiO_2$  を組み込むと図 4 に示すように高い電流密度においても容量低下を抑えることができていることがわかる[3]。

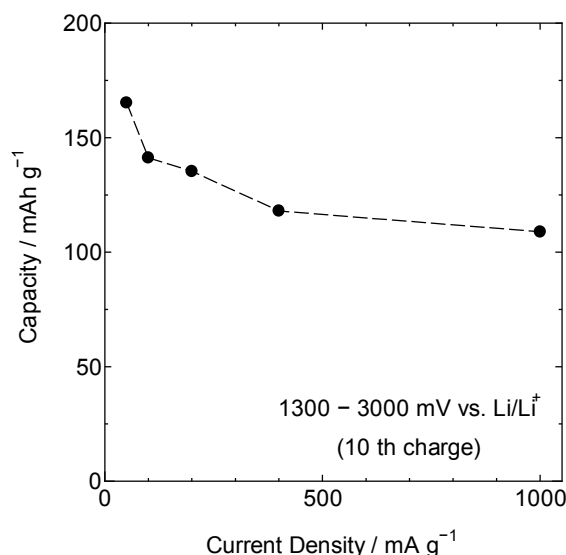


図 4 メソポーラスカーボン- $TiO_2$  複合体のリチウムイオン二次電池電極としての充放電レート特性（充放電電流密度と容量の関係）。

#### 参考文献

- [1] S. Kawasaki, Y. Iwai, M. Hirose, Mater. Res. Bull, 44, 415-417, (2009).
- [2] S. Kawasaki, Y. Iwai, M. Hirose, Carbon, 47, 1081-1086, (2009).
- [3] Y. Ishii, Y. Kanamori, S. Kawasaki, et al., J. Phys. Chem. Solids, 71(4), 511, (2010).