



■GA 担当教員 研究等紹介①



九州大学
 先端物質化学研究所 教授
岡田 重人

ポストLiイオン電池のシナリオ

我々の生活になくてはならない携帯電話やノートPCなどの携帯情報端末の魅力を決めるキーワードはインテリジェント(頭脳)、インターフェース(顔)、そしてパーソナル(心臓)です。そして、それらの機能を支えるキーデバイスは高集積密度LSIやOS、超精細液晶や有機EL、そして高エネルギー密度のLiイオン電池です。電子立国日本と喧伝されていた1990年代には、これらの日本生まれのキーデバイスが、世界市場の携帯情報端末軽薄短小競争において大きなアドバンテージを維持していました。ところが、失われた20年ともいわれるIT不況の長いトンネルを経て、かつてDRAM市場を席巻してきたNECや日立、液晶パネルを独占してきたシャープやソニー、松下や東芝が次々に事業撤退を余儀なくされ、2012年には、キーデバイスの最後の砦だったLiイオン電池においても松下が首位の座をサムソンに奪われ、三洋、ソニー、三菱重工がLiイオン電池事業を手放さざるを得ない状況に陥りました。

このような閉塞状況を打破すべく、経産省は電子立国に代わる新産業として蓄電池立国を標榜した蓄電池戦略2012を策定し、2020年に想定される蓄電池世界市場20兆円のシェアの半分を国産蓄電池が奪還する数値目標を掲げています。その具体策として、SPRING-8等の高強度線源オペランド解析技術を使ったNEDO RISINGとその後継RISING2、スパコン京によるJST元素戦略やマテリアルインフォマティクスを駆使したALCA-SPRING等、異なる省庁、異なるアプローチの蓄電池国家プロジェクトが同時進行していますが、これらのプロジェクトの見定める次世代蓄電池の主戦場は、いずれも電気自動車やグリッドストレージ用大型蓄電池市場です。かつての携帯端末用小型蓄電池の最優先ファクターは、高いエネルギー密度でしたが、大型蓄電池になるほど、経済性安全性の重要度が高まり、レアメタルを多用した既存のLiイオン電池は大型蓄電池の最適解にはならないというゲームチェンジングが今まさに起こっています。

ポストLiイオン電池として我々がイメージしている技術進化のシナリオ(図1)に沿ったこれまでの研究経緯を示します。現在市場で広く使われている蓄電池の典型例として、国産電池メーカーが世界で初めて市販化に成功してきたNi水素電池、Liイオン電池、Na硫黄電池があります。これらの蓄電池の最大の相違点は電解液にあり、水系電解液を使ったNi水素電池はパワー密度に優れ、非水溶媒系電解液を使ったLiイオン電池はエネルギー密度に優れ、固体電解質(βアルミナ)を用いたレアメタルフリーのNa硫黄電池は安全性とコストパフォーマンスに優れるというそれぞれの特徴をもっています。

これらを起点に、ポストLiイオン電池の第一歩として、遷移金属の中で最も安価な鉄からなる正極(オリビン型LiFePO₄正極)と二番目に安価なチタンからなる負極(ナシコン型LiTi₂(PO₄)₃負極)の組合せによる水系Liイオン電池[1]を見ました。これは水系Ni水素電池とLiイオン電池のいいところを狙ったハイブリッド電池とみなすことができます。一方、もう一つのポストLiイオン電池として、Liイオン電池とNa硫黄電池のハイブリッド、Naイオン電池が考えられます。現行のLiイオン電池にはLiを始め、稀少金属であるCoやNi等の遷移金属が正極に多用されていますが、それら稀少金属を安価なNaや鉄に置き換えることで低環境負荷のレアメタルフリーNaイオン電池が可能です。さらに表1のような特徴をもつロジゾン酸2ナトリウム正極を採用することで、メタルフリーのNaイオン電池も実現しました[2]。その次に、3つの現行蓄電池の利点を併せ持つハイブリッド電池として、水系Naイオン電池[3]があります。そして容量倍増を狙った二価カチオンによる水系Mgイオン電池がさらにその次のターゲットなのですが、Mgイオン電池用負極はこれまで見つかっていませんでした。

ところが最近のトピックスとして、伊藤正人准教授、永島英夫教授ら有機化学の専門家の協力を得

てMgイオン電池用有機負極物質群ポリアザセンジオン類(図2)が見いだされました。ポリアザセンジオン類とはロジゾン酸の二電子酸化体であるトリキノールの6個のC=O二重結合のうち2~4個を疎水性C=N二重結合に置き換えたものの総称で、中でも1,4-ジアザアントラキノン(図3左)がもっとも優れた負極特性を水系電解液中においても示すことができました。この有機系負極の発見によって、水系Mgイオン電池の大容量室温可逆動作が初めて可能になった次第です[4]。

さらにもっと先、ポストLi電池へのシナリオが導く蓄電池の進化系統樹の延長上には、究極のバイオメテック蓄電池として、生理溶液中のNa⁺やCa²⁺のイオン伝導からなる神経系、ヘモグロビンの有機鉄レドックス系を素反応とする生体エネルギー代謝系がほの見える点に学術的興味と実用的可能性を感じていただければ幸いです。

引用文献

- [1] 岡田、劉、趙、齊藤、土井、山木、岡部、稲益、温田、特許第5154885号。
- [2] 岡田、中條、智原、久世、特開2013-229321、日刊工業新聞(2012年10月9日)。
- [3] 岡田、朴、喜多條、小林、山木、特願2011-070784、日刊工業新聞(2011年11月10日)。
- [4] 伊藤、智原、中本、加納、岡田、永島、特願2014-70550。

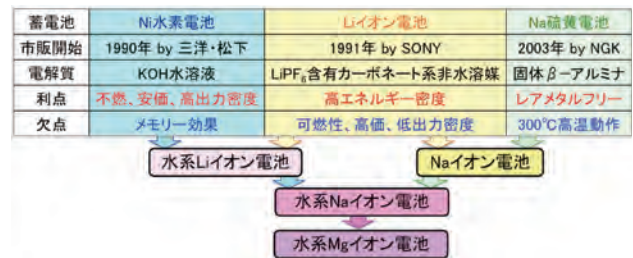


図1. 現行蓄電池からポストLiイオン電池への技術進化

表1. ロジゾン酸2ナトリウムへの対Na正極としての期待

物性	期待
メタルフリー	低コスト
Na塩	低環境負荷
水素フリー	Naイオン電池のNa源
分子性結晶	少ない副反応
1分子当り4つのC=O活性中心	高いサイクル耐性
π電子系	高容量密度(501 mAh/g)
層状積層構造	高電子伝導性
強固なC=O結合	高Na拡散性
	酸素脱離しにくい

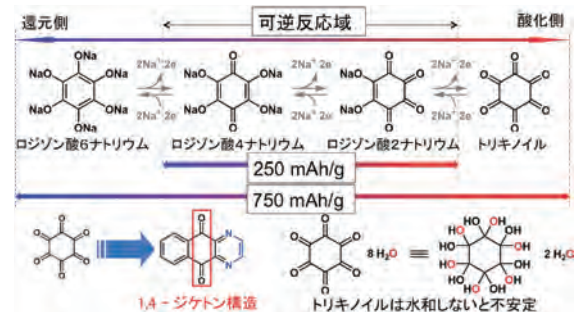


図2. ロジゾン酸2ナトリウムからポリアザセンジオンへの設計思想

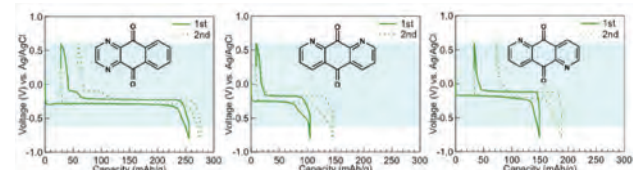


図3. ジアザアントラキノンの水溶液中の充放電特性の窒素元素位置依存性 (0.2mA/cm²定電流試験@25℃、2M MgSO₄水系電解液、Zn対極、有機正極:炭素導電材:PTFE/バインダー = 70:25:5重量比)