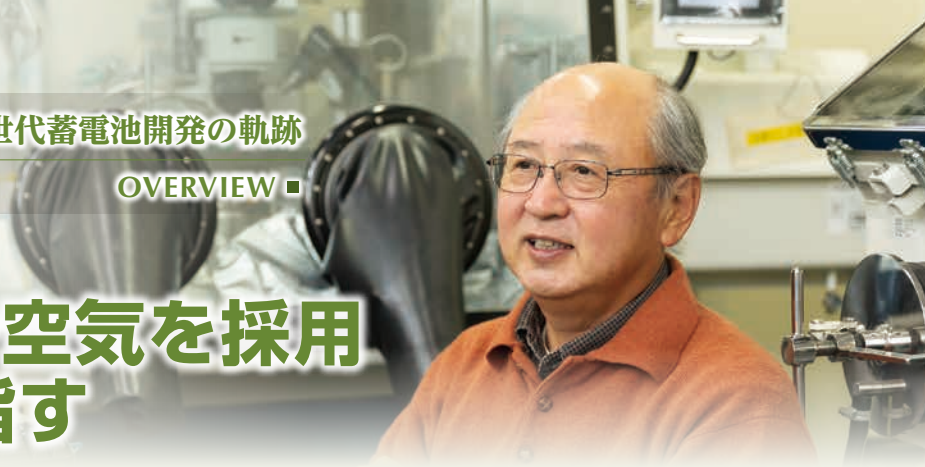


次々世代電池チーム

活物質にMgや空気を採用 高性能化を目指す

従来の蓄電池を凌駕する、より安価で高性能、さらに幅広い用途にも対応し得る次々世代電池の開発が進んでいる。東京都立大学大学院都市環境科学研究科の金村聖志教授率いるサブチームはマグネシウム（Mg）、大阪大学大学院基礎工学研究科の中西周次教授率いるサブチームは空気中の酸素（O_2）をそれぞれ電極活物質に採用し、高容量で高いサイクル特性を持つ電池の開発を目指す。

金村 聖志 Kanamura Kiyoshi
東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 教授
ALCA-SPRING次々世代チーム・リーダー兼Mg金属電池サブチーム・リーダー

中西 周次 Nakanishi Shuji
大阪大学 大学院基礎工学研究科 教授
ALCA-SPRING金属-空気電池サブチーム・リーダー

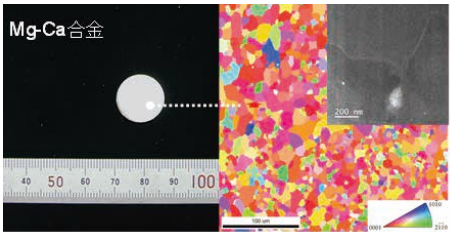
資源は豊富、安全・高容量も 電池の全体像明確化が課題に

脱炭素社会実現の切り札となる再生可能エネルギーは天候などの影響を受けやすく、変動する再エネ由来電力の発電量を平準化するためには蓄電池との併用が欠かせない。東京都立大学大学院都市環境科学研究科の金村聖志教授が率いる次々世代電池チームでは、次世代のさらに先を行く次々世代蓄電池の開発を目指し、大気中でも安定で資源量の豊富なMgを用いた蓄電池と、より軽量な蓄電池を目指す金属-空気電池を対象に研究を展開している。

金村さんはMg金属電池サブチームのリーダーも兼任している。手掛けるのは負極にMg、正極に酸化物系や硫化物系などの材料を使う電池だ。Mgは鉱山だけで85億トン、海水には1800兆トンあるとされている豊富な資源だ。「融点は650度とLiよりも高く安全で、体積当たりの電気容量も高い物質です。現在リチウムイオン電池（LIB）で使われているグラファイトより、約6倍も高容量です」とMgの可能性を説く。

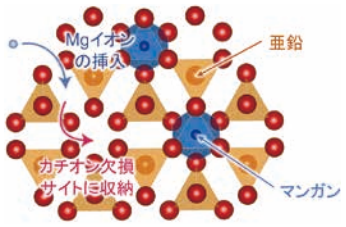
蓄電池材料として期待の高まるMgだが、課題も多い。Mg負極は絶縁性の不動態被膜が形成されやすく、正常な溶解・析出の可逆反応が起こりにくくなる。つまり、最適な充放電ができずサイクル寿命が短くなる。また、正極にも問題がある。「Mgイオンの酸化物あるいは硫化物への挿入・脱離反応の抵抗が大きいのが問題になっています」と金村さんは指摘する。加えて、電解質やセパレーターとの適切な組み合わせも見いだされておらず、多くの研究者が挑んできたが、Mg金属電池の全体像は未だつかめないままだった。

図1　開発したMg-Ca合金材の微細組織



さまざまな配向の微結晶が均質に混ざっていることがわかる。異分野の冶金学的アプローチを取り入れたことが功を奏した。

図2　$ZnMnO_3$正極材料の模式図



スピネル型と呼ばれる構造の中にあるカチオン欠損にMgイオンを挿入（放電）、脱離（充電）する。

異種金属を添加し容量20%向上 100回超の高サイクル特性を実現

金村さんはこのサブチームで、新たに電解質開発の研究者と構造材料としてのMg合金開発を専門とする研究者の共同研究を立ち上げ、最適な負極を探索した。その結果、結晶方位を制御し、20マイクロ（100万分の1）メートル程度の微小な結晶粒で構成されたMg金属材料に原子濃度0.3パーセントという極微量の異種金属を添加することによって、電気化学的な活性を大きく向上することを世界で初めて突き止めた。「カルシウム（Ca）を添加した合金材（Mg-Ca）を負極に用いた場合、純Mg金属よりも容量が約20パーセント向上しました」と金村さんは語る（図1）。

続いて、サイクル劣化を抑制する正極材料を探索した。候補としては硫化物系、硫黄、酸化物系などがあるが、硫化物系、硫黄は電圧が低いこと

から、酸化物系を中心に検討を進めた結果、亜鉛（Zn）とマンガン（Mn）からなる酸化物・$ZnMnO_3$で、高容量と高サイクル特性の両立に成功した（図2）。「2〜3ボルト級の高電位で、容量は約100ミリアンペア時毎グラムを保ちつつ、100日以上安定的に100サイクル超の充放電を行うという高いサイクル特性を実現しました」と語る。その後、より可逆的にMgイオンが脱挿入できる酸化Mnも新たな正極活物質として提案している。

また、電池には欠かせない電解液として弱配位性のアニオンを用いた電解液、セパレーターには3次元規則多孔性構造がそれぞれ有効であることもわかり、これらを組み合わせたMg金属電池を形成し、フルセル動作もすでに実施済みだ。「これは、Mg金属電池の全体像を明確にした世界で初めての成果です」と自信を見せる。しかし、金村さんは実用化に向けて、エネルギー密度300ワット時毎キログラム（Wh/kg）、サイクル数300回以上という、高い目標を掲げる。今後は実電池設計の観点から必要な材料・部材に絞り込み、フルセルでの実証に挑む。

目標から逆算して課題を設定「究極の蓄電池」に一丸で挑む

もう一方の金属-空気電池サブチームが手掛けるのは、文字通り「空気」を利用した蓄電池だ。正極で空気中の酸素を、負極にLiを使う（図3）。理論重量エネルギー密度がLIBに比べて格段に大きいことから「究極の蓄電池」といわれている。

だが、開発は極めて困難だ。電極や電解液などの各要素技術の開発がそもそも難しいことに加え、それらを電池系として統合する際に各要素技術が互いに干渉して狙った性能が出ないことも多い。また、活物質として酸素を利用するが故に発生する活性酸素種が、正極や電解液を分解してしまうのも大きな問題だ。

そこで、これらの課題解決を期待され18年にサブチームリーダーに就任したのが、大阪大学大学院基礎工学研究科の中西周次教授だ。残りの研究期間で大きな成果を上げるために、中西さんは抜本的な見直しに着手した。「チーム共通の大目標からバックキャスト的に課題を設定し、一丸となって取り組む体制へとチームを再編しました。また、そのための仕掛けとして、チームの中心に各要素技術の電池統合評価の役割を担う『集中研』を配置しました」（図4）。

各研究グループにおける個別の成果に対し、集中研において実電池の観点からの再評価を実施する。その評価結果は、速やかに各研究グループへとフィードバックされる。こうしたループを回すことで、効率的な成果の共有・蓄積が可能になった。また、電池開発を研究対象にしたことが無い有機合成や炭素ナノ材料などの研究者を新たにチームに招き入れ、科学的ブレークスルーを得るための下地を構築した。

電極と電解液の開発が突破口に500Wh/kg級を達成

こうして生まれた成果の1つが、500Wh/kg級の重量エネルギー密度を持つ金属-空気電池だ。金属-空気電池では、負極から電解液へ溶出したLi^+が酸素の還元生成物と結合し、正極上に過酸化リチウム（Li_2O_2）が析出する。この析出量によって放電容量が決まるため、正極は高空隙率、かつ高比表面積の材料であることが望ましく、またサイクル性向上の観点から、電解液には可逆性高く電極反応を進行させる機能が求められる。

「私たちは、多孔性カーボン正極や、電極反応の可逆性を向上させるレドックスメディエーターを含んだ電解液を新たに開発しました」と中西さんはブレークスルーの成果を挙げる。こうした成果を実用に資する技術へとさらに昇華させるためには、揺らぎない基礎的知見を獲得することが重要だ。中西さんは、そのような考えに基づき、正極反応の可逆性向上に関する顕著な成果を挙げた。酸素同位体の$^{16}O_2$と$^{18}O_2$を巧みに使い、放電前と放電後のLi_2O_2積層構造を分析した。その結果、放電・充電の両反応が進行する実際の反応場を特定することに成功した。この知見は、Li-O_2電池のサイクル寿命を改善する大きなヒントとなった。

今後の目標はエネルギー密度500Wh/kgを維持しつつ、サイクル寿命を高めていくことだという。そのためには、正極反応の制御や新規電解液の開発、電池反応に対する分子論的理解の獲得など、解決すべき課題は多い。「道のりは険しく、失敗も繰り返していくでしょう。しかし、失敗からは改善に向けての大きな学びを得ることができます。それらの積み重ねが新たな可能性を拓き、次の成果につながると考えています」と中西さんは空気電池開発の展望を笑顔で語る。

（TEXT：片柳和之、PHOTO：石原秀樹）

図3　金属-空気電池の模式図

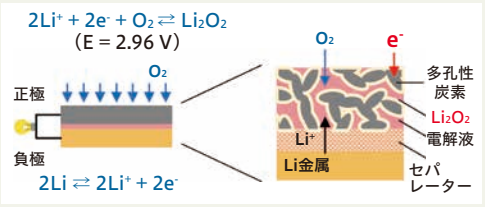
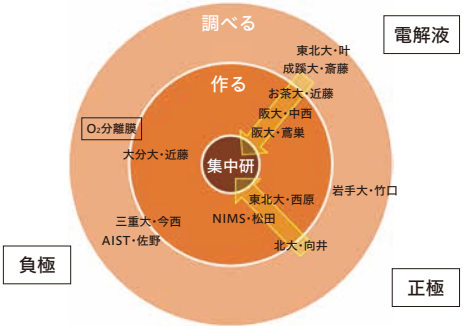


図4　金属-空気電池サブチームの体制



■Li-O_2電池の諸現象に対して分子化学的な理解を得る
■ブレークスルーのための物質化学的なソリューションを提示する