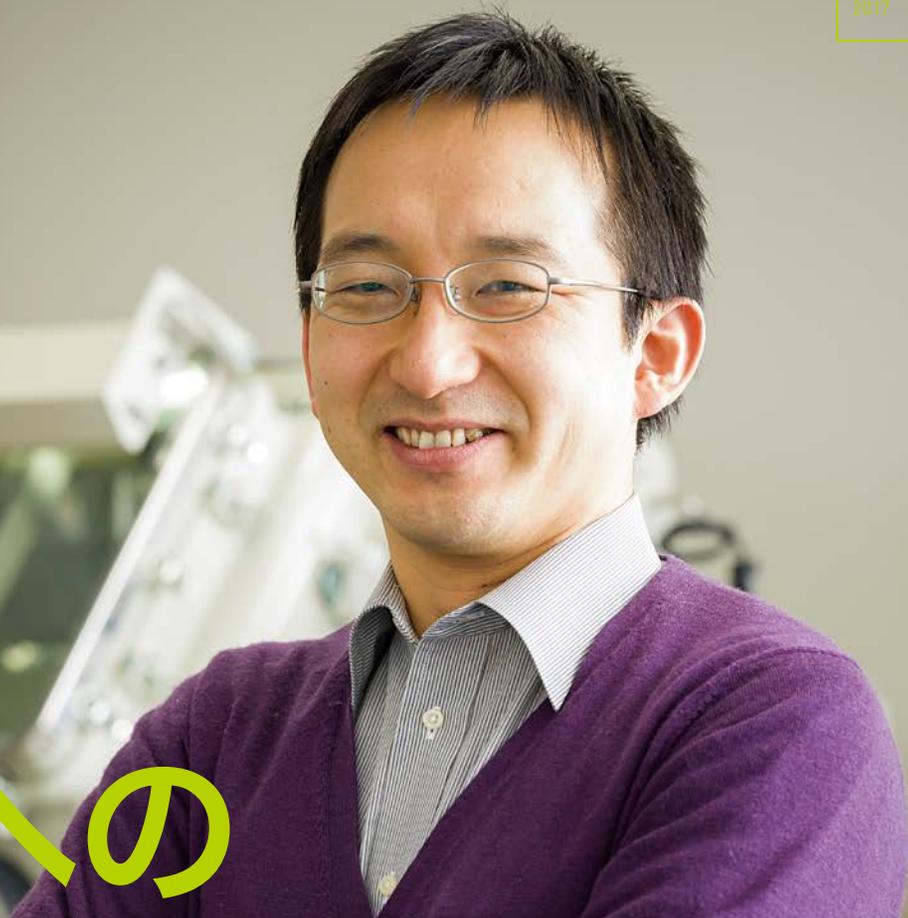


NIMS NOW

NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

No. 1
2017

次世代 蓄電池への 挑戦

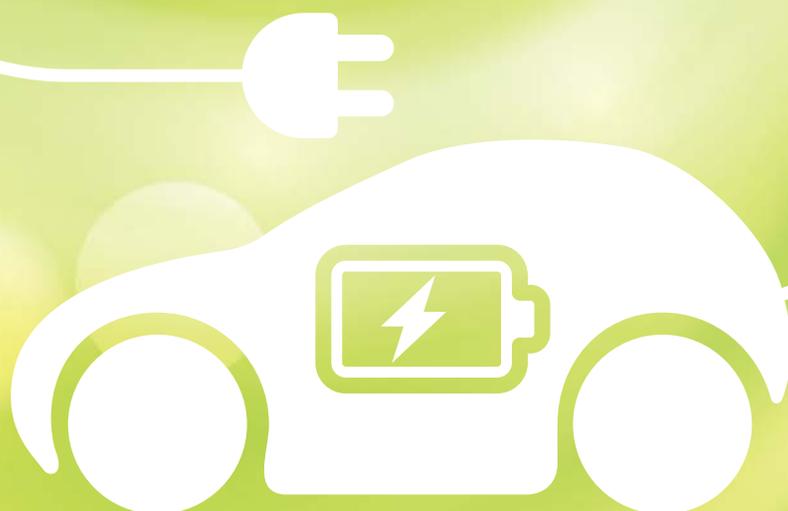


次世代 蓄電池への挑戦

電気を貯めて持ち運び、放電と充電を繰り返して使える二次電池(蓄電池)。
日本人が開発に多大な貢献をした「リチウムイオン二次電池」は、
モバイル機器や電気自動車の実現を可能にした、まさに時代を変えた発明だ。

電気を長くたくさん貯めておくのは、実はとても難しい。
電池は正極、負極、電解質でできていて、基本的な構造はとてもシンプルだが、
その性能は、材料それぞれの性質、材料同士の界面で生じる現象など、
多くの要素が複雑に影響を及ぼしあっているからだ。
しかもそれはナノスケールという非常に微細な世界で起きている。

それでも、大容量で長寿命な“次世代蓄電池”の要請に応え、
NIMSはオールジャパンの蓄電池開発を目指し、
地道な実験や計算科学の支援のもと
実用化を見すえた研究開発を強力に推し進めている。
その研究開発最前線に迫る。



特別鼎談

“非常識”から生まれた リチウムイオン二次電池

物質・材料科学において飛躍的な進歩をもたらした研究に贈られるNIMS Award。2016年は、リチウムイオン二次電池用の正極材料の発見とリチウムイオン二次電池の実現に関する業績を上げた水島公一氏と吉野彰氏に授与された。リチウムイオン二次電池の誕生秘話、そして蓄電池研究の今後について、水島氏と吉野氏、そしてNIMSのエネルギー・環境材料研究拠点を率いる魚崎浩平氏が語り合う。



魚崎浩平

Kohei Uosaki

物質・材料研究機構(NIMS) フェロー
エネルギー・環境材料研究拠点 拠点長

水島公一

Koichi Mizushima

東芝リサーチ・コンサルティング株式会社
エグゼクティブフェロー

吉野 彰

Akira Yoshino

旭化成株式会社
顧問



私もグッドイナフ先生も
電池については素人だった。
だから常識にとらわれずに
新しい挑戦ができた。

水島公一



電池が世の中を変えた

魚崎 水島さんはリチウムイオン二次電池の正極に適したコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を発見し、吉野さんは正極にコバルト酸リチウム、負極にポリアセチレンという新しい組み合わせにすることでリチウムイオン二次電池の原型を確立しました。小型でありながら高電圧を得られるリチウムイオン二次電池の実現は、産業界はもちろん、日常生活にも大きな影響を与えました。携帯電話やノートパソコンが小型化して気軽に持ち歩けるようになったのも、また電気自動車の走行距離が伸びているのも、リチウムイオン二次電池のおかげです。まさに革新的材料技術であることから、NIMS Awardに選ばせていただきました。

水島 さまざまな研究をしてきましたが、実用化されたのはリチウムイオン二次電池用の正極材料だけです。だいたい頓挫してしまう(笑)。この正極材料も実用

に結びつく確信はありませんでしたが、吉野さんが実用化までつなげてくれました。受賞はとても栄誉なことで、感激しています。

吉野 新材料や材料の新機能を見つけなければ、世界に誇れるようなユニークな技術は生まれてこないと、私は考えています。リチウムイオン二次電池は、まさに新しい材料や機能の発見をきっかけに実現したものです。その業績に対して、材料に特化した研究所であるNIMSから賞をいただいたことは、とても光栄です。

正極材料発見までの紆余曲折

魚崎 水島さんがリチウムイオン二次電池につながる研究を始めたのは、1978年ですね。

水島 当時、私は東京大学で磁性の研究をしていました。すると、オックスフォード大学のグッドイナフ先生が、一緒に電池の研究をやろうと声を掛けてくれたの

です。

魚崎 彼の専門も磁性ですよ。

水島 はい。彼には何十年という磁性の研究実績があるにもかかわらず、まったく違う電池・エネルギーの世界に入ったのです。

私たちは、まず新しい固体電解質の探索をするつもりでした。ところが、その勉強を始めて間もなく、リチウムイオン二次電池の正極に使える魅力的な電極材料が見つかったという話を耳にしました。それも面白そうだと、電極材料を探索することになったのです。

魚崎 金属リチウムを負極に用いるリチウム電池を二次電池化しようと、電極や電解質の材料の探索が、当時盛んに行なわれていたのです。

水島 正極材料として注目されていたのは硫化物でした。まず硫化物を合成しようと、別の研究室の炉を借りて実験をしました。その実験中に炉が爆発し、研究室を汚してしまったのです。気まずい思





新材料や、材料の新機能を見つけなければ、ユニークな技術は生まれてこない。

吉野 彰



いを抱きつつも、私はそのまま硫化物の研究を続けるつもりでした。ところがグッドイナフ先生が、いい正極材料になる酸化物があるという話を研究会で聞いてきて、酸化物をやろうと言い出しました。私自身、磁性の研究で酸化物は扱い慣れていたので、正直なところほっとしました。

負極が金属リチウムなので、正極はリチウムイオンを受け取れる材料を探すのが常道です。しかし充電には、リチウムイオンを受け取るだけでなく抜き出すことも必要です。私は、あえてリチウムイオンを抜き出せる材料を探し、リチウムイオンを抜き、再び入れることができるコバルト酸リチウムにたどり着いたのです。4Vというそれまでの2倍も高い電圧が得られることも確かめ、1980年に論文を発表しました。

魚崎 その発見がリチウムイオン二次電池実現のブレークスルーとなりました。それを意識していましたか。

水島 それよりも、新しい磁性や伝導性を持つ面白い材料を見つけたいという思いの方が大きかったですね。理学部物理学科の出身だからでしょうか。二次電池実現のきっかけをつくるまで、と考えていたので、日本に帰ってからは磁性の研究に戻りました。

負極と正極の出会い

魚崎 1970年代、吉野さんもすでに電極材料の研究をされていたのですね。

吉野 そのころ、白川英樹さんが発見した電気を通すプラスチック、ポリアセチレンが話題になっていました。私も、最初から電池への応用を意識していたわけではありませんでした。新材料にどのような機能があるのかを調べていく中で、負極の材料に使えと分かったのです。当時、小型で軽量、そして高い電圧が得られる二次電池が切望されていました。それにはイオン化傾向の高いリチウムが

適していますが、安全性の確保が難しく、実用化が難航していました。問題は負極の金属リチウムであることが分かっていたので、ポリアセチレンを負極に使おうと考えました。

魚崎 となると、正極はリチウムが入った材料にする必要があります。

吉野 いろいろ探しましたが、よいものがなく、先に進めずにいました。そんなとき、水島さんのコバルト酸リチウムの論文を読んだのです。当時、欧米の論文誌は船便で数ヶ月遅れて届きます。しかも忙しくて、机に積んだままになっていました。水島さんの論文を読んだのは、1年くらいたってからでした。もっと早く読んでいれば、と思いましたね。

魚崎 そうして、正極にコバルト酸リチウム、負極にポリアセチレン、電解質にプロピレンカーボネートという、リチウムイオン二次電池の原型ができたのです。その後、負極を気相成長法炭素繊維(VGCF)に変え、吉野さんの数々の発明





**新材料の探索もNIMSの使命。
今まで電池に関わりのなかった
分野の人も巻き込んでいきたい。**
魚崎浩平

を取り込んで実用化に至りました。

異分野の研究者だからこそ

魚崎 リチウムイオン二次電池を実現できた背景には、正極材料と負極材料の研究がほぼ同時期に大きく進展したというタイミングのよさもありますね。

吉野 加えて、水島さんもグッドイナフ先生も私も、電池の専門家ではなかったことも要因の一つでしょう。異分野の素人だからこそ、その分野の常識にとらわれずに新しいことができました。

水島 電圧が高くなる材料は電極にならないというのが、当時の電池の専門家の常識でした。だから、コバルト酸リチウムの話をして「電池にはならない」という一言で終わり。でも吉野さんは手を出した。やはり電池の専門家ではないことが効いているのでしょう。

次世代蓄電池を展望する

魚崎 リチウムイオン二次電池をはじめ蓄電池は、今後どのように進展していくとお考えですか。

吉野 リチウムイオン二次電池は電気自動車への搭載が増えていくでしょう。ただし、電極材料を含めて未完成な部分があるので、改良も不可欠です。次世代電池の開発も急務で、私は全固体電池が特に有望だと思っています。

魚崎 NIMSの蓄電池研究でも全固体電池に力を入れています。現在の二次電池は電解質に燃えやすい有機溶媒を

使っているため、燃えない固体電解質にすることで安全性が高まります。ただし、全固体電池には充放電速度が遅いなどの問題があります。

水島 電極と電解質の界面における高い抵抗など、まだ多くの難しい問題がありますね。

魚崎 水島さんはオックスフォード大学で、全固体電池に使える固体電解質の研究に取り組もうとしていましたから、難しさをご存じですね。まさにNIMSでも、電極と電解質の界面で起こる現象に注目して性能の向上を目指しているところです。NIMSでは、日本における次世代蓄電池の研究開発を促進するため、研究機関や大学、企業の研究者も利用できる蓄電池基盤プラットフォーム (P.15参照) も整備しています。新材料の探索もNIMSの使命です。今まで電池に関わりのな

かった分野の人も巻き込んでいきたいと考えています。

吉野 企業は、こういう材料が欲しいというニーズを持っています。しかし企業単独での開発には限界があります。NIMSのような研究機関や大学と連携していくのが理想の姿だと思います。また、大学や研究機関の研究者にとっては面白いデータが、企業の研究者にとっては「それが欲しかったんだ」ということもよくあります。

水島 企業では、利益が出ない研究、先の読めない研究は、なかなかできません。NIMSでは、企業ではできない研究をぜひやっていただきたいですね。

吉野 棘や癖がある、強い特徴を持った材料の開発を期待しています。
(文・鈴木志乃／フotonクリエイト)



2016年10月に開催された「NIMS WEEK 2016」にて、NIMS Award授賞式と記念講演が行なわれた。写真左から藤田大介理事 (NIMS)、吉野彰氏、水島公一氏、橋本和仁理事長 (NIMS)。

電池とは

電池は、化学電池、物理電池、生物電池に大きく分けられる。中でも私たちの生活でよく使われているのが化学電池で、これは化学反応によって電気エネルギーを取り出すものだ。一度しか使えない一次電池、充電すれば何度でも使える二次電池（蓄電池）、水素と酸素を反応させて電気をつくる燃料電池がある。単に「電池」という場合は、化学電池の一次電池と二次電池を指すことが多い。

電池の性能は何で決まる？

電子を放出しやすいのか、電子を受け取りやすいのかは、材料によって異なる。その度合いは「イオン化傾向」という指標で表され、イオン化傾向が大きい材料ほど負極に、小さい材料ほど正極に向いている。正極材料と負極材料のイオン化傾向の差が大きいほど、たくさんの電子が移動するため、電圧の高い電池になる。また、電解質の種類によっても電圧や性質が変わる。

電池の 基礎知識

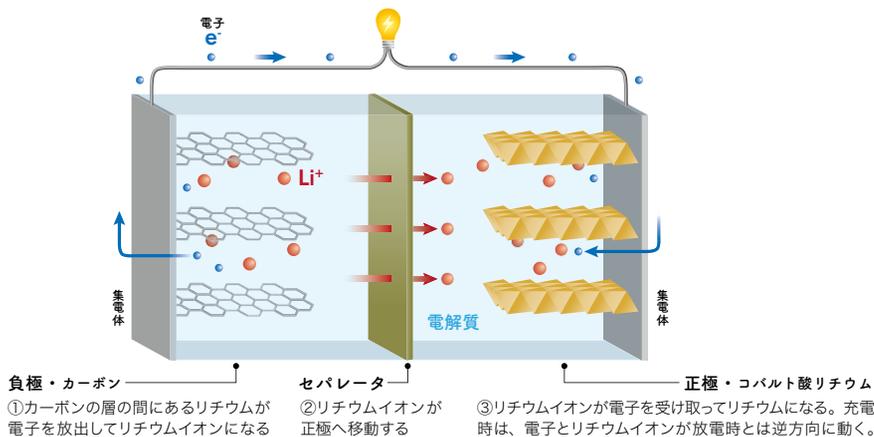
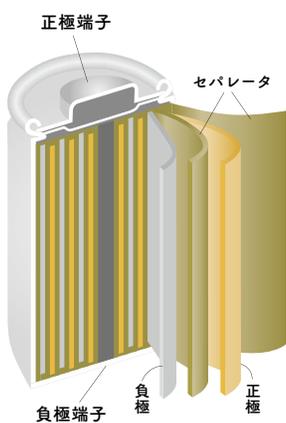
化学電池の仕組み

一次電池と二次電池の基本的な仕組みは同じで、正極になる材料、負極になる材料、電解質から成る。実用電池では、正極材料と負極材料が接触してショートするのを防ぐためにセパレータと呼ばれる仕切りがある。正極材料と負極材料を導線でつないで電解質に浸すと、負極材料がイオンとなって溶け出し、生じた電子が導線を通じて移動し、正極材料がそれを受け取る。この電子の移動によって、電流が生じる。

画期的な リチウムイオン二次電池

最もイオン化傾向が大きい金属はリチウムである。しかも軽いため、金属リチウムを負極に使うと高電圧で軽量の電池ができる。しかし、金属リチウムは反応性が高いなどの理由から、二次電池の開発が難航していた。現在では、正極にコバルト酸リチウム、負極にカーボン、電解質に有機溶媒を用いた、リチウムイオン二次電池が開発されている。正極材料と負極材料の間でリチウムイオンが行き来することで充電と放電ができ、小型・軽量でありながら大容量・高電圧という優れた特徴を持っている。

電池の 基本的な 構造



History

1791年

ガルバーニ、カエルの脚の実験から電池の原理を発見

1800年

ボルタ、銅板と亜鉛板を用いた「ボルタ電池」を発明

1836年

ダニエル、2種類の電解液を用いた「ダニエル電池」を発明

1859年

ガストン、2枚の鉛板を用いた二次電池「鉛蓄電池」を発明

1866年

ルクランシエ、乾電池の原型となる「ルクランシエ電池」を発明

1887年

屋井先蔵、液体電池の欠点を改良した「乾電池」を発明

1979年

グッドイナフと水島公一、リチウムイオン二次電池開発につながる正極材料を見出す

1983年

吉野彰、負極材料を見出し、リチウムイオン二次電池の原型を確立

1991年

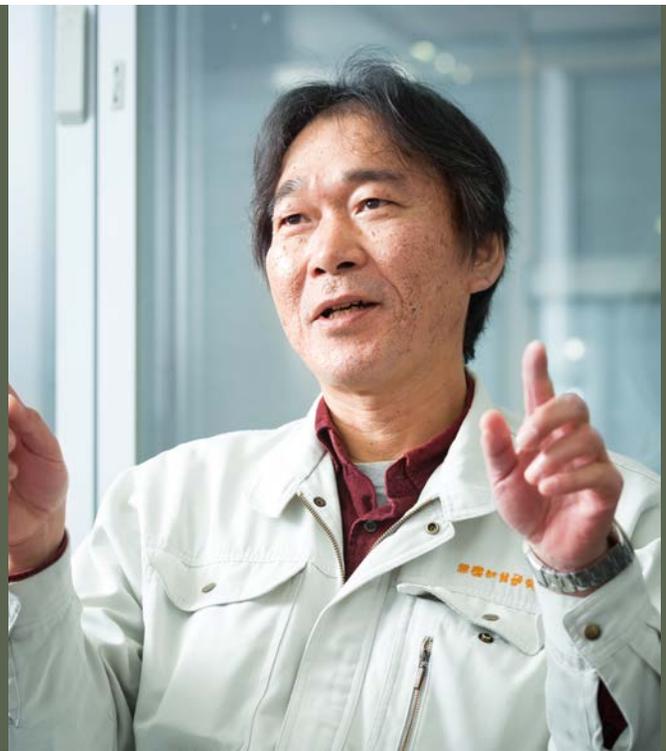
ソニー、リチウムイオン二次電池を実用化

安全で長寿命な「全固体電池」

最も実用化に近い
次世代蓄電池

高田和典

エネルギー・環境材料研究拠点
副拠点長



持続可能な社会の実現に向けて、電気自動車やスマートグリッド用に、大容量で安全性が高く、長寿命な次世代蓄電池へのニーズが高まっている。中でも期待が寄せられているのが「全固体電池」だ。約30年前から全固体電池を研究してきたエネルギー・環境材料研究拠点 二次電池材料グループの高田和典グループリーダーに、現在の状況と実用化に向けた課題について聞いた。

電極と電解質の界面の工夫で 十分な出力性能を実現

従来のリチウムイオン二次電池の電解質には、液体の有機溶媒が使われている。これが高いエネルギー密度を可能にしている一方で、可燃性であるため、安全性の面で十分な配慮が必要だ。特に車載用の電池の場合、安全性を確保するため、エネルギー密度を2分の1から3分の1に留めている。また、電極の表面では、液体電解質との間にさまざまな副反応が起こっており、これが劣化による短寿命化の要因となっている。

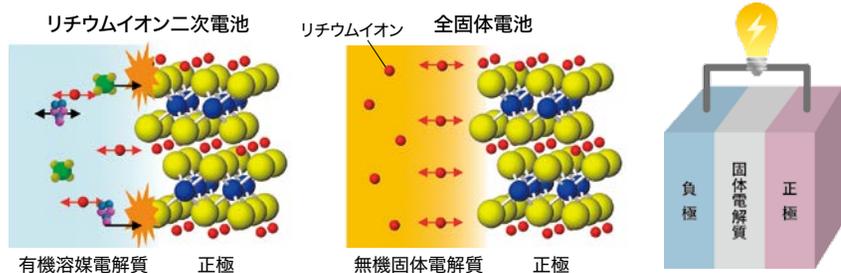
このような中、リチウムイオン二次電池が抱える課題を解決してくれる次世代蓄電池として期待が高まっているのが「全固体リチウムイオン二次電池」（以下、全固体電池）だ。そして、約30年も前から全固体電池の研究一筋に打ち込んできたのが高田和典である。

全固体電池は電解質に固体を使っているため、不燃性で副反応による劣化もない。つまり、極めて安全で長寿命な蓄電池なのだ(図1)。しかしながら、実用化に向けては大きな課題があった。固体ゆえの出力性能の低さだ。

高田が全固体電池の研究を始めたのは、松下電器産業株式会社中央研究所

に入所した1986年のことだ。当時は出力性能を高めるべく、イオン伝導度の高い固体電解質の研究や探索が主流だった。その1つとして、1981年にはすでに、リチウムイオンの伝導度が高い硫化物が固体電解質として有望視されていた。ところが不思議なことに、電池にすると十分な出力性能を得ることができないのだ。

図1 全固体電池の特性



有機溶媒電解質を用いるリチウムイオン二次電池では、リチウムイオンの拡散に加え、陰イオン、溶媒分子の副反応(分解、溶解等)が起きてしまう。

固体電解質ではリチウムイオンのみが拡散するため、副反応が起こらない。したがって劣化することがなく、長寿命化が可能になる。

全固体電池の正極には、強酸化力を持つコバルト酸リチウム (LiCoO_2) という酸化物が使われている。これに対して、硫化物固体電解質はリチウムイオンを束縛する力が弱いので、コバルト酸リチウムに硫化物内のリチウムイオンが移動してしまう。すると、正極と電解質との界面の数ナノメートルの範囲で、電荷単体となるリチウムイオンの濃度が極端に低い「空間電荷層」が発生する。学会などでは、それにより抵抗が生まれ、出力性能が低下するのではないかということが言われ始めていた。このような現象は近年では「ナノイオニクス」と呼ばれている。

「その要因を取り除くには、正極と電解質の間に硫化物よりもリチウムイオンを束縛する力が強い材料を緩衝層として挿入し、空間電荷層の成長を抑制すればいいと考えました。それにより、抵抗が減って界面でのリチウムイオンの流れが良くなり、出力性能が上がるのではないかと思います」と高田は振り返る。

実際、約5ナノメートルの酸化物であるチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) の緩衝層を開発し、空間電荷層の部分に挿入した

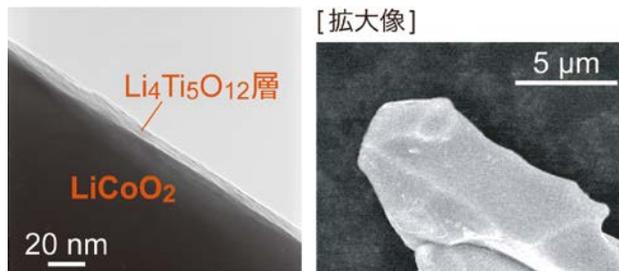


図3

電子顕微鏡で観察した、緩衝層を形成した LiCoO_2 粒子の様子。 LiCoO_2 粒子上に緩衝層として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 層が約5ナノメートルの厚みで形成されている。

ところ、全固体電池の出力性能は2倍も向上し、市販のリチウムイオン二次電池を上回るものとなった(図2)。

さらに2014年7月には、エネルギー・環境材料研究拠点の界面計算科学グループの館山佳尚らと共同で、コンピュータシミュレーションにより、確かに界面ではリチウムイオンが欠乏した空間電荷層が形成されていること、そして、緩衝層がリチウム欠乏層の形成を抑制する役割を果たしていることを理論的に明らかにした。現在は、これらの成果を受け、自動車メーカーが中心となり、硫化物固体電解質を使った全固体電池の実用化を進めている最中だ。

硫化物と酸化物の両面で固体電解質の研究を推進

とはいえ、硫化物固体電解質には課題もある。それは空気中では扱うことができないため、製造コストがかかること、電池が破損し中から硫化物が流れ出た場合、環境などへの影響が懸念されるということだ。そこで現在、科学技術振興機構 (JST) による「戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発 (ALCA)」における「特別重点技術領域 次世代蓄電池 (ALCA-SPRING)」のもと、高田が最も力を入れているのが、空気中で安定していて扱いやすい、酸化物固体電解質の研究だ。

「最大の課題は、電極材料内と界面でのイオン伝導性を両立させることのできる材料系がなく、出力性能を上げることができないこと。そのため、イオン伝導度が高い材料の探索と、低い材料の伝導度向

上という両面で解決策を探っています」

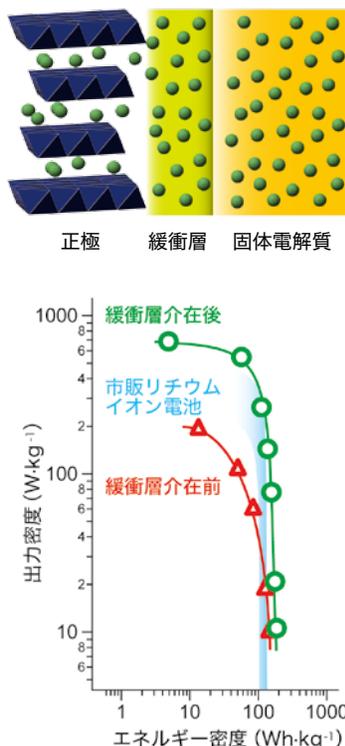
まず、イオン伝導度が高い材料に関しては、実験を繰り返しながらの地道な探索が続いている。「全固体電池を製造する際、高温で焼結すると、正極、負極、電解質の材料を構成する元素が入り混じってしまい、電池になりません。そのため、ホウ酸塩などできる限り融点が低い電解質の探索を中心に行なっています」。

一方、イオン伝導度は低いが固体電解質に適した3種類の酸化物の結晶構造が、1990年代にすでに明らかにされている。どれも結晶構造内に限定するとイオン伝導度は高いが、界面の抵抗などにより十分な出力性能が得られていない。そこでこれらの物質を中心に、界面でのイオン伝導度をいかにして上げるかをテーマに、構成する元素の一部を他の元素で置換し、結晶の大きさを変えることでリチウムイオンを移動しやすくする方法や、リチウムイオンの濃度を変える方法などさまざまな方法を検討しながら研究を進めている。

高田は加えて、出力性能のさらなる向上を目指し、新たな電極材料の探索にも取り組んでいる。「通常負極材料には黒鉛を用いていますが、現在、黒鉛の約10倍電気を溜めることができるシリコンを検討しています。ただし、シリコンの場合、充放電を繰り返すと激しく膨張収縮してしまい、劣化が非常に早いため、いかに劣化を抑え、長寿命化を実現するかが大きな課題です。克服するべき課題はまだありますが、NIMSとしては、全固体電池を1日も早く実用化できるよう、研究開発を進めていく所存です」

(文・山田久美)

図2 緩衝層の挿入イメージと出力特性の変化



正極は空気！ 究極の蓄電池、 「空気電池」に挑む

最軽量でガソリン車並みの
航続距離が実現可能

久保佳実

エネルギー・環境材料研究拠点
ナノ材料科学環境拠点 運営総括室 室長



現在、電気自動車に搭載しているリチウムイオン二次電池の航続距離は100～150キロメートル程度と短く、普及の障壁となっている。今後、ガソリン車並みの航続距離を実現するには、革新的な蓄電池の開発が不可欠だ。中でも究極の蓄電池として期待されているのがリチウム空気電池（以下、空気電池）だ。そこで2013年度より、ALCA-SPRINGのもと、早期実用化に向けて空気電池の研究開発に取り組む、ナノ材料科学環境拠点(GREEN) リチウム空気電池特別推進チームの久保佳実チームリーダーに話を聞いた。

最軽量で高エネルギー密度な 究極の蓄電池

空気電池とは、正極で反応する活物質に空気中の酸素を、一方、負極材料にリチウム金属を用いた蓄電池だ。酸素は電池内に保有せず、外界の空気から取り入れる上、負極にも軽量なりチウム金属を使っているため、最軽量で、理論上エネルギー密度が最も高い究極の蓄電池と言える。

空気電池は、正極と負極の間にセパレータを挟んだものを何層にも積層させ

たシンプルな構造をしている。正極には、多孔質のカーボン材料が搭載されており、カーボン材料の隙間は有機性の電解液で満たされている（図1）。放電の際には負極のリチウム金属が溶解して、正極側に固体の過酸化リチウム（ Li_2O_2 ）が析出する。逆に充電の際には正極側の過酸化リチウムが分解して、負極側にリチウム金属が析出する。つまり、リチウムの酸化還元反応を電気エネルギーとして取り出そうというのが空気電池だ。

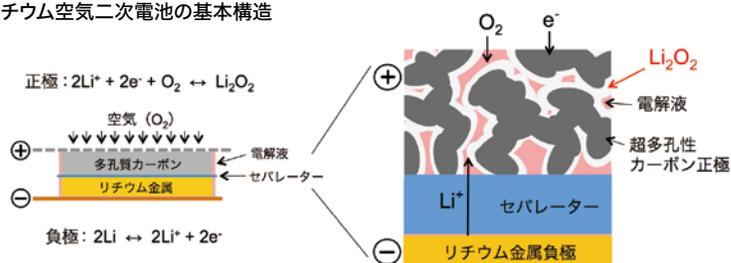
「空気電池同様に外界から酸素を取り込み、水素と化学反応させることで電気

を発生させているのが、燃料電池です。しかし、燃料電池は酸素分子の間の結合を完全に切る必要があるために、高価な白金触媒が使われているのに対し、空気電池の場合、過酸化リチウムを生成する際には酸素分子の間の結合を切る必要がないので、白金触媒が不要です。従って、化学反応がより起こりやすく、安価で製造できるというメリットがあります」と久保は説明する。

充電時の電圧の上昇が 最大の課題

しかしながら、実用化までの道のりは長い。久保は乗り越えるべき課題は主に3つあると考えている。1つ目は発電効率など基礎的な課題、2つ目は実際に電池を開発する際の課題、そして3つ目は空気中からいかにして酸素だけを取り込むかという課題だ。

図1 リチウム空気二次電池の基本構造



まず1つ目の課題は、充電の際に電圧が上昇し、発電効率が低下するという問題だ。現在のところ、その原因は分かっておらず、空気電池の研究開発者の方々の最大の関心事となっている。

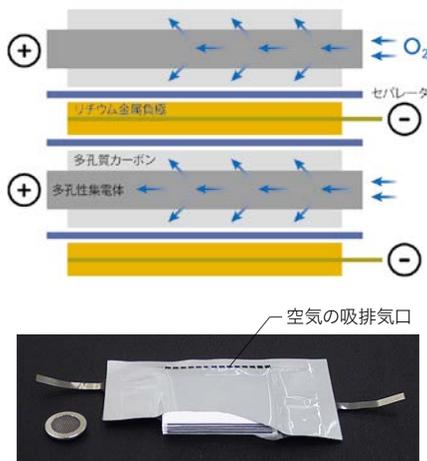
「化学反応の際に発生する副生物が原因ではないかなどと言われていますが、憶測の域を出ていません。今のところ、電解液にメディエータと呼ばれる化学反応を促進する物質を添加することで、電圧の上昇が多少抑制されることが分かっています。今後、原因が解明されれば、研究開発は一気に進むものと考えており、我々としても放射光X線回折などを使って化学反応を観察しているところです」

基礎研究における課題としては他にも、正極に使うカーボン材料の探索などがある。放電の際、正極では多孔質カーボンの表面に過酸化リチウムが析出する。電流密度（電極の単位面積あたりの電流の大きさ）を上げ、より多く析出させるには、多孔質カーボンの比表面積はできる限り大きい方が望ましい。しかし一方で、電解液で満たされている多孔質カーボンの隙間が狭いと、隙間はすぐに過酸化リチウムで埋め尽くされ、放電はあっという間に終了してしまう。従って、比表面積と隙間のバランスが最適な多孔質カーボンが求められるのだ。そこで現在、久保はカーボンブラックや活性炭のほか、カーボンナノチューブやグラフェンを使って実験をしているところだ。

本腰を入れるきっかけは電池の構造を思い付いたこと

次に、2つ目の実際に電池を開発する際の課題だ。空気電池はリチウムイオン二次電池や全固体電池とは異なり、外界から酸素を取り込むため、オープンな蓄電池だ。開発にあたり、久保が最も苦慮した点が、外界からどのようにして電池内に空気（酸素）を取り込むかだった。そして、導き出した答えが「パッシブ型並列スタック」だ(図2)。

図2 パッシブ型並列スタックの概念図



これは、空気を取りこむ材料(図2の多孔性集電体)の両面を正極材料である多孔質カーボンではさみ、さらにセパレータ、負極を並列に積層した構造をしている。この積層構造を何層にも積み重ねたものをスタックと呼び、これをラミネートフィルムで覆いパッケージ化した。

ラミネートフィルムには、空気を取り込むための穴が数個開いている。多孔性集電体は通気性が極めて良いため、ポンプやファンなどのアクティブな機構なしに、すなわちパッシブな状態で、発電に必要な空気の吸入と排出が十分可能だ。このシンプルな積層構造は、基本的にリチウムイオン二次電池と同様であり、アクティブな機構が不要なため、低コスト化が可能で、量産性も高いのである。

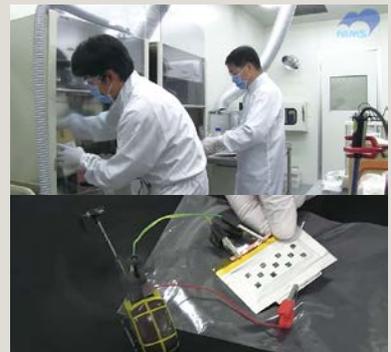
「私がこの構造を思いついたのは約5年前、空気電池の研究を始めた直後のことです。最も印象深い瞬間でした。その後、計算からも十分なエネルギー密度が得られそうだという結果が導き出されたので、空気電池の研究開発に本腰を入れる決意をしたのです。その矢先、ALCA-SPRINGが立ち上がったため、迷わず応募したというわけです」。しかしながら、現在はこのスタックの動作原理の有効性を実証できた段階であり、今後は、実用化に向けたスケールアップ(大容量化)に取り組む考えだ。

そして、3つ目の課題だ。2つ目の課題をクリアできたとしても、空気中には水分などさまざまな物質が含まれている。そこからさらに酸素のみを取り出す必要がある。逆に、空気電池の内側から電気化学反応によって発生した各種物質が排出されてしまう可能性もある。そのため、いかにして空気中から酸素のみを取り込み、余計なものを排出しないようにするかが大きな課題となってくる。

「現在のところ、1つ目と2つ目の課題に関する研究開発が中心で、3つ目の課題には着手できていません。しかし、ALCA-SPRINGの最終年度となる2023年までにはすべての課題をクリアし、スケールアップや量産化など実用化への道筋を是非とも固めたいと考えています」。久保はこう意気込む。(文・山田久美)

 動画が見られます!

「究極の充電式電池！
リチウム空気電池開発に迫る」



「計算科学」で蓄電池の性能向上に大きく貢献

「京」を使って、定説を覆す
数多くの発見が生まれる

館山佳尚

エネルギー・環境材料研究拠点
界面計算科学グループ グループリーダー



蓄電池の性能向上に向け、充放電中に蓄電池内で起こる電気化学反応の様子の解明が急がれるが、リアルタイムに原子や分子レベルで観察することは困難だ。そこでコンピュータシミュレーションによって、その様子を高い精度で可視化することで、謎の解明に挑んでいるのがエネルギー・環境材料研究拠点 界面計算科学グループの館山佳尚グループリーダーだ。

リチウムイオン二次電池の長年の謎を解きほぐす

館山らが最初に取り組んだのは、リチウムイオン二次電池における長年の謎となっていた「SEI膜」に関するメカニズムの解明だ。リチウムイオン二次電池では通常、正極材料にはコバルト酸リチウム(LiCoO₂)が、負極材料にはグラファイト(炭素)が、電解質には有機溶媒が使われている。電解質に有機溶媒を使うのは、高電圧を出してエネルギー密度を上げるためだ。ところがそれにより、負極の界面で有機溶媒が分解し、熱暴走を招く恐れがある。

そのため現在は、初期充電の段階であえて一部の有機溶媒に電子を与えてわざと分解させ、それによって負極の界面に電子を通さない膜を形成させることで、それ以上の有機溶媒の分解を抑制する措置が取られている。この膜がSEI膜で

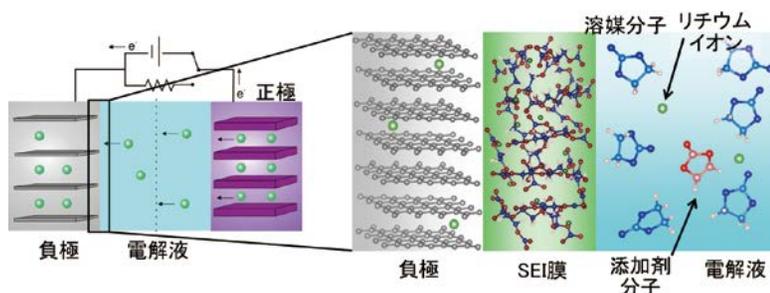
ある(図1)。SEI膜の役割はこれまでも知られていたが、実際に電池として作動しているときのミクロな実態は長年の謎であった。

そこで、館山らは2011年、第一原理計算*を基に、負極と電解質の界面にできるSEI膜の形成メカニズムの解明に着手した。「まず、絶対零度を仮定し原子を静的に取り扱う従来の第一原理計算ではなく、実態に即した蓄電池の作動

温度で化学反応ダイナミクスを高精度に取り扱えるように、『第一原理分子動力学自由エネルギー計算プログラム』を整備しました。さらに並列計算の多重化を行なうことで、スーパーコンピュータ上での高効率計算を可能にしました。

これらの開発が高く評価され、2013年4月からは、文部科学省HPCIプログラムにおける組織「計算物質科学イニシアティブ(CMSI)」に参画。スーパーコン

図1 リチウムイオン二次電池におけるSEI膜



(左)リチウムイオン二次電池の模式図

(右)負極と電解液の界面に生じる被膜(Solid Electrolyte Interphase: SEI膜)の模式図

ピュータ「京」を使つての本格的な蓄電池反応計算をスタートさせた。

「計算結果は、これまでの定説を覆すものでした」と館山は振り返る。通常、有機電解液には、エチレンカーボネート (EC) にビニレンカーボネート (VC) などの少量の添加剤を加えたものが使われている。これまでSEI膜は初期の段階でVCが還元分解し重合することで形成し始めると考えられていた。ところが、計算により、まず還元分解したEC溶媒のラジカルが、VCによって不活性化させられるということが起こることが判明したのだ。しかも、この計算結果は実際の現象をうまく表していた。

さらに館山らは、このようにして形成されたSEI膜が負極と電解質の界面でどのように成長していくのかについても計算を試みた。

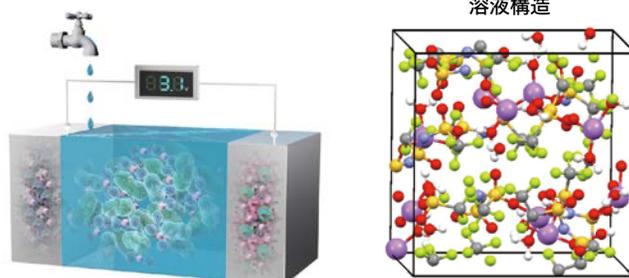
「計算前は、還元分解した分子が負極の表面に徐々に降り積もっていき、膜の厚みが増していくのだろうと想像していました。ところが予想に反し、計算結果からは、負極の界面から離れたところで還元分解した分子が集まり成長し、それが最後に界面にくっつくというプロセスをたどっていることが示唆されました」

計算科学からのこれらの成果発表は、リチウムイオン二次電池における定説を覆すものとして世界中から注目を集めた。現在、その正誤について実験による検証などが進められている最中だが、今後はこれらの成果を基に、SEI膜の機能を高めるような材料の探索なども行なっていく計画だ。

無秩序でダイナミックな電解液の探索への挑戦

もう1つ、SEI膜と並んで注目を集めた成果に、超高濃度の電解質がある。一般に、リチウム塩濃度が高くドロドロした電解液は、リチウムイオンの移動を阻み、充電速度が低下するため、これまで検討の対象外であった。その中で、東京大学の山田淳夫教授らが提案した高い化学

図2



(左)水を使った新たなリチウムイオン伝導性液体「ハイドレートメルト」を電解液として用いたリチウムイオン二次電池のイメージ (右)「ハイドレートメルト」の溶液構造(白:水素、紫:リチウム、灰:炭素、青:酸素、赤:酸素、黄緑:フッ素、黄:硫黄)

的安定性とリチウムイオン輸送能をもつ高濃度電解液の反応メカニズムの解明に向けて共同研究を開始。「京」を用いた解析を試みた。その結果、この高濃度の電解質液の中では、リチウムイオンと陰イオン分子、さらに溶媒分子が連続的につながりながら液体状態を保ち、この状態が溶媒の還元分解を抑制しているだけでなく、リチウムイオンのあらたな移動機構を創出していることが判明したのだ。これらの結果は、性能向上において、電解液濃度という新たな指標が存在することを示す結果となった。

さらに、同じく山田教授らとの共同研究により、“水”をベースとしたリチウムイオン伝導性液体「常温溶解水和物(ハイドレートメルト)」が従来型蓄電池に使えることも発見し、そのメカニズムを明らかにした(図2)。「京」による第一原理計算により、すべての水分子がリチウムイオンに配位した状態で液体となっており、この水分子の特殊な状態が、高電圧でも分解

しない要因になっていることも分かりました」。この発見は電解液を可燃性の有機溶媒から、取り扱いが簡単で不燃性の水和物に置き換えられる可能性を示唆するもので大きなインパクトを与えている。

特に電解液は固体電解質とは異なり、無秩序かつダイナミックなため、高精度計算がむずかしい。そのため今後、館山らは、機械学習を積極的に取り入れていくことで、新たな材料探索を効率的に行なっていく計画だ。

「このように、『京』を使った計算により、これまでの常識を覆す数多くの結果を得ることができました。今後も『京』や、現在開発中のポスト『京』を駆使し、リチウムイオン二次電池の性能向上だけでなく、全固体電池や多価イオン電池など次世代蓄電池の早期実用化に向け、計算科学の立場から貢献していく決意です」

(文・山田久美)

*第一原理計算…量子力学に基づく原子間力を用いた計算手法



©RIKEN

電池性能向上のカギを握る 「単粒子測定」

微細な1粒子の挙動を測定

西川 慶

エネルギー・環境材料研究拠点
ナノ界面エネルギー変換グループ 主任研究員



電池の電気化学反応には未だ解明されていない部分が多い。そこで、「単粒子測定システム」を使って、これを詳細に測定、解析しているのが、エネルギー・環境材料研究拠点の西川慶主任研究員だ。

充電によりシリコンが体積膨張する過程を直接観察

単粒子測定システムとは、リチウムイオン二次電池内の活物質*と呼ばれる、直径わずか数マイクロメートルの電極材料1粒子に対して、超極細に仕上げたプローブ(針)をあて、電気化学的な測定を行なうシステムだ。約4年前に、首都大学東京の研究グループと共に導入した。

現在NIMSは、蓄電池基盤プラットフォームのスーパードライルーム内に、単粒子測定システムを設置。首都大学東京などと共同でさまざまな測定と観察を行なっている。

その成果の1つが、充放電に伴うシリコンの体積膨張に関する観測結果だ。リチウムイオン二次電池の負極材料にはグラファイトが使われているが、さらなる高エネルギー密度に向け、シリコンへの代替が検討されている。しかしながら、シリコンは充放電反応により、体積が大きく変化することが知られている。実用化に向けては、そのメカニズムの解明と制御が最重要課題となっている。

それに対し、西川らはシリコン1粒子に対して、単粒子測定を行なった。それにより、世界で初めて、充電反応に伴いシリコン粒子がどれくらい体積膨張するのかを実測することに成功(図1)。理論的な体積膨張率を大きく上回ることが判明した。

さらに、西川らは充電により体積膨張したシリコン1粒子の断面を観察。その結果、充電反応が起こっている部分と起こっていない

い部分があることや、体積膨張の比率が結晶方位によって異なるため、シリコンの粒子間に隙間が発生し、それが異常な体積膨張の要因となっていることを突き止めた。

全固体電池など次世代電池にも応用

「そもそも1粒子を測定するのは、充放電に関する履歴が明確だからです。従来はコイン電池などを使って、充放電後に電極材料を1粒取り出して、電子顕微鏡などで観察していましたが、それではその1粒の正確な電気化学的履歴がわかりません。一方、単粒子測定であれば、その制御と把握が詳細にできるので、より正確に材料の変化をとらえることができるのです」

さらに、西川は現在、信州大学と共同で正極材料の測定にも取り組んでいる。

「正極材料に含まれるニッケルやマンガンは、充放電の際に溶解し、これが劣化の原因になっていることが知られています。単粒子測定にその他の観察手法を組み合わせ、その表面や断面を観察することで、どのような結晶構造であればそれらが溶解しづらいかを解析しています。この研究は全固体電池などにも適用可能です。今後は、計算科学分野と

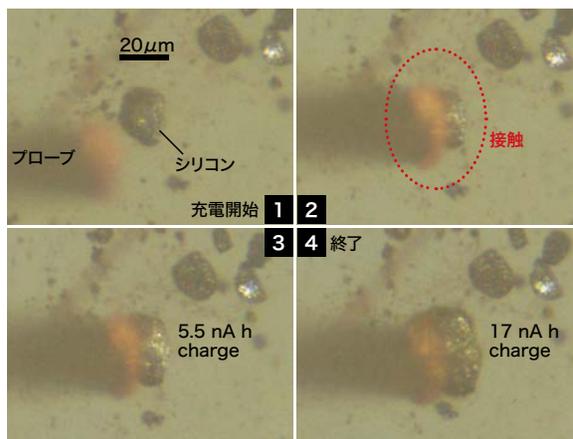


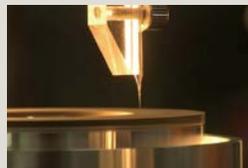
図1 シリコン1粒子に超極細プローブをあてて電流を流し、その膨張率を測定した。理論的な体積膨張率が約400%と推定されていたのに対し、大きなものでは約800%など理論値を大きく上回る体積膨張率を示していることが判明した。

も協業し、測定結果をデータベースに蓄積していくことで、次世代蓄電池につながる新たな電極や電解質の材料の高効率的な探索にも貢献していきたいと考えています」
(文・山田久美)

*活物質…電極材料において、電気化学反応により電気を貯める物質。

▶ 動画が見られます!

「電極の物質1粒に迫れ!
電池性能向上を実現する単粒子測定」



ALCA-SPRING とは

ALCA-SPRING (ALCA-Specially Promoted Research for Innovative Next Generation Batteries) とは、「戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発 (ALCA)」の特別重点技術領域の一つ。低炭素社会の実現を可能にする、高容量、小型、安全性などを兼ね備えた、次世代型の革新的な蓄電池の開発を目指す。2017年1月現在、40以上の研究機関、80名以上の研究代表者が参画する一大プロジェクトだ。チーム体制は、「全固体電池」「正極不溶型リチウム-硫黄電池」「次々世代電池」に加え、2016年4月から、全ての電池系に共通する課題に横断的に取り組む「実用化加速推進チーム」を設置。さらに、蓄電池研究に必要な装置を集めた「蓄電池基盤プラットフォーム」とも連携し、今後、実用化に向けた研究開発を加速していく考えだ。



※出典「ALCA-SPRING 公式サイト チーム体制」

NIMS 蓄電池基盤プラットフォームとは

NIMS 蓄電池基盤プラットフォームは、小型蓄電池の試作から材料の分析評価まで、次世代蓄電池の研究開発に必要なほぼ全ての機能を網羅した最先端の共用インフラだ。すべての設備は並木地区 Nano GREEN 棟内に集約して設置され、質、量ともに世界トップレベルを誇る。

その特色の一つは、80㎡のスーパードライルームだ。蓄電池の研究開発に不可欠な超低湿度環境（給気露点 -90℃以下）

で、電池の試作や各種測定を行なうことができる。またこの中には、レーザー顕微鏡、小型SEM、ラマン分光装置などが設置され、その場で電池を解体して分析評価することも可能。研究開発の一連の作業を、一箇所で効率よく行なうことができることが大きな強みだ。

また、次世代蓄電池の研究開発を支援するため、ALCA-SPRINGの研究チームをはじめ、大学、国研、民間企業、その他

機関にも設備を提供している。利用申請はホームページにて受け付けている。

<http://www.nims.go.jp/brp/nims>



スーパードライルーム

14th 第14回 ナノ材料科学環境拠点シンポジウム GREEN Symposium

社会システム全体を俯瞰した統合型材料開発
～太陽光から始まるエネルギーフローで鍵を握る水素・燃料電池～

開催日：
平成29年2月1日(水)
10:30-17:15
会場：
一橋講堂 (学術総合センター 2階)
〈入場無料〉

主催：
物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 (Greater GREEN)
物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点 (GREEN)



きみが思っているより
科学はもっとおもしろい



高性能蓄電池が日本の電力を救う

文・えとりあきお

イラスト・岡田 文 (vision track)

蓄電池を高性能にすることは、日本(だけではありませんが)の電力問題を解決するための大きな鍵になります。その意味で、NIMSの次世代蓄電池開発研究は、とても重要なプロジェクトです。

“電気をたくわえておくことができれば”というのは、わたしたちにとって長いあいだ解決至難の大問題でした。「室温超伝導の実現」という夢が語られるのもそのためです。

たしかに、現在の蓄電池には課題がたくさんあります。ここ30年ほどのあいだに大幅に改良されてきてはいますが、依然として値段が高く、大きく重く、使用回数による性能の劣化は免れません。

こうした蓄電池を徹底的に改良することによって、日本のエネルギー問題解決に資するという興味深いアイデアを、ペジーコン

ピューティング社長の齊藤元章さんが、『エクサスケールの衝撃』(PHP研究所)という本の中で提唱しています。電気自動車が将来、「移動可能な大容量蓄電池」に新しく定義されるようになるだろう、というのです。

齊藤さんは日本におけるスーパーコンピュータ開発の尖兵で、世界的に知られた人ですが、本の内容は、スーパーコンピュータの進化が急速にすすむと、すべての技術の内容が大幅に変わって、人類の未来に大きな影響を与えるようになり、世の中がまったく新しいものになってしまうことを予想しています。

スパコンの進歩によって、これまで実現できなかった新しい超高性能蓄電池が実現する。その萌芽はすでにさまざまところにあ

らわれていて、たとえば関西地方のあるベンチャー企業が「導電性高分子電池」とよばれる次世代リチウムイオン電池の新しい要素技術を、スパコンの力を借りてすでに開発済みであるといいます。これは、リチウムイオン電池の正極材料を、高価なレアメタルであるコバルト、ニッケル、マンガンなどを使用せず、安価な高分子材料にかえたものです。

これによって価格が劇的に下がり、軽量化と小型化も実現し、安全性と耐久性も向上します。そうした超高性能蓄電池が開発されると、スマートフォンをはじめとするモバイルデバイスが、軽く、薄く、小型になり、長時間使えて瞬時に充電できるようになります。

そして、電気自動車の電池性能が飛躍的に高まり、1回の充電で走行可能な距離が大幅に伸びて、価格も安くなることから、急激に普及していくことでしょう。

日本には現在、約7500万台の自動車があります。そして年間約500万台の車が新たに販売されています。

この自動車を、全部電気自動車に置き換えてみたとしてみましょう。1台に24キロワット時(日産リーフと同じ)の蓄電池を搭載したとすると、その総蓄電池容量は7500万台分の合計で1.8テラワット時になります。これを毎日、夜間電力で充電したとすると、1年間では657テラワット時の電力を蓄電できることとなります。これは、1年間の日本の総電力需要(1ペタワット時)の約3分の2に相当します。また、停止中の全原発による総発電量の2.2倍にもあたります。

こうして電気自動車が「移動可能な大容量蓄電池」になれば、必要な場所で非常用の電源としても使用することが可能になるでしょう。また、昼夜の電力消費を均一化でき、無駄のない安定した電力供給をもたらすにちがいありません。

齊藤さんのこうしたアイデアは、家庭用の蓄電池や、新しい発電所の設置にまで広がっていきます。次世代蓄電池の研究開発は、エネルギー問題の解決に大きな風穴をあけてくれるでしょう。



えとりあきお：1934年生まれ。科学ジャーナリスト。東京大学教養学部卒業後、日本教育テレビ(現テレビ朝日)、テレビ東京でプロデューサー・ディレクターとして主に科学番組の制作に携わったのち、『日経サイエンス』編集長に。日経サイエンス取締役、三田出版株式会社専務取締役、東京大学先端科学技術研究センター客員教授、日本科学技術振興財団理事等を歴任。



NIMS NOW vol.17 No.1 通巻162号 平成29年1月発行

国立研究開発法人 物質・材料研究機構



古紙配合率100%再生紙を使用しています



植物油インキを使用し印刷しています

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1 TEL 029-859-2026 FAX 029-859-2017 E-mail inquiry@nims.go.jp Web www.nims.go.jp

定期購読のお申し込みは、上記FAX、またはE-mailにて承っております。 禁無断転載 © 2017 All rights reserved by the National Institute for Materials Science

表紙写真：西川慶主任研究員と超精密マイクロプローブ研磨装置 撮影：石川典人(表紙、P.6の集合写真、P.8-14)、中村年孝(P.3-6 特別鼎談) デザイン：lala Salon Associates株式会社