

二酸化炭素削減に寄与する次世代蓄電池の材料開発 —資源制約フリーなナトリウムイオン電池とカリウムイオン電池—

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 助教 なかもと こうすけ 中本 康介
 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 カーボンバリュー研究拠点
 東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 教授 こまば しんいち 駒場 慎一
 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 カーボンバリュー研究拠点

1. 近代～現代における電池

18世紀のガルバニによる電気の発見を端緒として、人類は電気を手に入れました。産業革命の最中、1800年にボルタ電池が発明されると、多くの電磁気理論の提唱や発電機が実用化され、ガス灯に代えて、電球などの電化製品が広く普及する事になります。

1866年には、フランスのルクランシェがマンガン湿電池を発明し、それを基に、1887年（特許出願は1892年）に東京物理学校（現：東京理科大学）で学んだ屋井先蔵が世界初のマンガン乾電池【図1】を完成、電解液に石膏を混ぜることで液漏れせず寒冷地での利用が可能となり、日清戦争の無線機の電源などに使われました。この頃、乾電池など放電のみ可能な1回使い切りの一次電池に対して、放電後充電して繰り返し使える二次電池（蓄電池）の鉛蓄電池も島津源蔵が製造し（1895年）、20世紀に入って間もない日露戦争で巡洋艦の無線機の電源として利用されたそうです。ちなみに、現在国内鉛蓄電池メーカーとして有名なGSユアサのGSとは、Genzo Shimazuの頭文字です。

電気のインフラが整い始めた20世紀中盤以降、日本では高度経済成長の真っただ中で、多くの大型の家

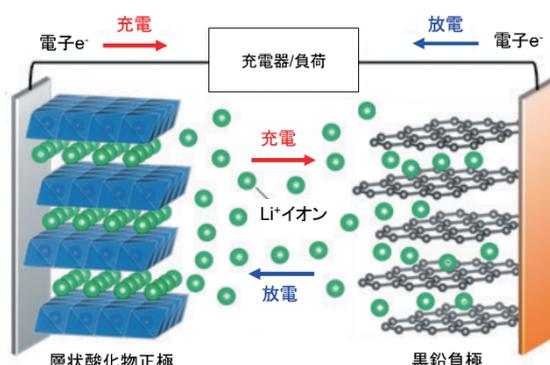
電製品が普及しました。一方、小型用途では、トランジスタを量産化したソニーから単三電池で作動する音声レコーダー・プレーヤーが発売され（1970年頃、のちのウォークマン）、1985年には日本電信電話公社（現：NTT）から鉛蓄電池で作動するショルダーホンが実用化されました。ただし、このショルダーホンは非常に大きく重いもので、その体積・重量のほとんどが鉛蓄電池によるものでした。半導体デバイスの小型化の潮流とは逆行しており、より小さく軽いものが求められていました。

そんな中、ニッケル水素電池（1.2V）が5本直列で作動する携帯電話（IC回路電圧5.5V）が開発され、NTTから携帯電話が普及し始めました。1991年、ソニーによってリチウムイオン電池（3.6V）が量産化され、低電圧作動のIC回路（3V）搭載の携帯電話が開発されると、1つのリチウムイオン電池で作動できるようになったことで、携帯電話が小型軽量化し、携帯電話およびリチウムイオン電池が一気に普及しました。

普及の要となったのは、リチウムイオン電池は歴史上すべての電池と違って、電解液の溶媒に有機溶媒を用いたことです【表1】。水は理論上1.23Vで電気分解してしまいますから、理論的には電池の電圧をそれ



【図1】屋井乾電池

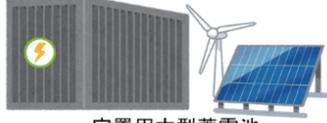


【図2】リチウムイオン電池の模式図

【表 1】電池の電解液の種類・量産化企業・作動電圧

電解液	水溶液		有機電解液	固体電解質
一次電池	屋井乾電池	アルカリマンガン乾電池	リチウム一次電池	—
二次電池	鉛蓄電池	ニッケル水素電池	リチウムイオン電池	ナトリウム硫黄電池
量産化	三洋・松下		ソニー	日本ガイシ
電圧	1～2 V		3～4 V	2～5 V

【表 2】蓄電池の大型化と要求性能（上）、金属と移動媒体の環境負荷（下）

応用例			
	小型電子機器	電気自動車	定置用大型蓄電池
エネルギー量	10 ¹ Wh	10 ⁵ Wh	10 ¹⁰ Wh
優先項目	エネルギー密度 (Wh/kg)	コスト(円/kWh)	コスト(円/kWh)
環境負荷:小	Na K Fe Mn Ti Zn Pb Ni Cu Co Li	環境負荷:大	
	馬車(19世紀) 公害:大, 環境負荷:小		ガソリン車(20世紀) 公害:中, 環境負荷:中
			電気自動車(21世紀) 公害:小, 環境負荷:大

以上に高めることはできませんが、4 V 以上の電圧でも電気分解しない有機溶媒を用いることで高電圧な電池を実現していることが革命的であったと言えます。また、このリチウムイオン電池は、ソニーの西美緒さんらによって「リチウムイオン蓄電池」【図 2】と命名されましたが、安全性に課題がある「リチウム蓄電池」に用いられる金属リチウムとは異なる炭素の負極（一極）を備えていた事からこの名前となっています。吉野彰さんは、旭化成所属時代、この有機溶媒を使った電解液中で作動する炭素系の負極を開発した事で、米石油大手のエクソンで「インターカレーション」という現象を研究していたウィットニングさん、酸化物の正極（+極）を研究していたグッドイナフさんらと同時に 2019 年にノーベル化学賞を受賞しています。グッドイナフさんらと共に正極を開発した東芝の水島さんや、旭化成と東芝の合弁会社もリチウムイオン電池を生産するなど、多くの日本人・日系企業がリチウムイオン電池黎明期に活躍しています。20 世紀末には、リチウムイオン電池の電解液を擬固体・ゲル状にすることで液漏れしないリチウムポリマー電池が開発されると、ケース材の簡素化によって、電子機器の更なる小型軽量化に大きく貢献しました。

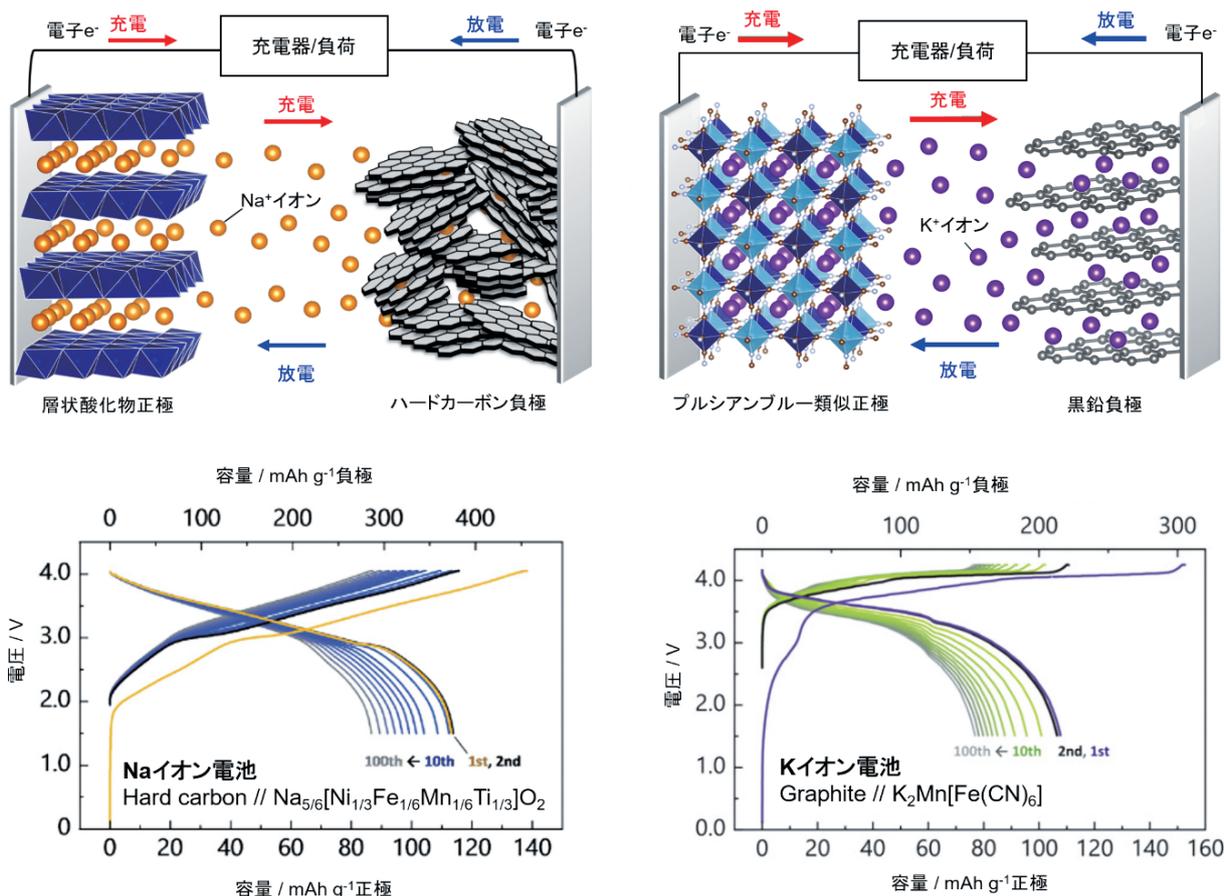
鉛蓄電池が電話の重量・体積のほとんどを占めるショルダーホンの時代から、“ポケットブル”なスマートフォンの時代になったとはいえ、未だにリチウムポリマー電池は、スマートフォンの重量・体積の 20% 近くを占めています。また、1 度充電すれば 1 週間近

くは電池が長持ちしていたフィーチャーフォン、いわゆる“ガラケー”の時代から、更に高性能化が進み消費電力が増大したため、現在ではスマートフォンを 1 日 1 回充電するようになりました。そのため、実用化以来、四半世紀以上経った現在でも、電池のスリム化のみならず、高エネルギー密度 (Wh/kg, Wh/L) 化を目指して、リチウムイオン電池メーカーの血の滲むような努力・開発が行われています。

また、21 世紀初頭には日本ガイシから固体電解質を用いたナトリウム硫黄電池 (NAS 電池) が開発され、大規模な系統電力を貯められるようになるなど、蓄電池は小型・大型問わず需要が増大し、用途・アプリケーションが多岐にわたるようになります。

2. 蓄電池の大型化と資源問題

近年、私たちの生活に浸透しているスマートフォンのリチウムイオン電池は電圧 3.6 V、容量 3 Ah 程度の電池が搭載されており、これらの掛け算で概ね 10 Wh 程度のエネルギーが蓄えられています。しかし、21 世紀の電池のニーズはスマートフォンなどの小型電子機器だけに留まらず、走行時に二酸化炭素を排出しない電気自動車 (~10⁵ Wh) や、太陽光・風力発電などと併設されたり、余剰電力を貯めたりすることができる定置用大型蓄電池 (~10¹⁰ Wh) など、これまでにないほど大きなエネルギーを蓄えることになります【表 2 上段】。少資源国のわが国における次世



【図3】 ナトリウムイオン電池（左）とカリウムイオン電池（右）の模式図（上）と充放電曲線（下）

代の脱炭素社会の構築には、輸送セクターにおける二酸化炭素の排出削減と、化石燃料に頼らない再生可能エネルギーによるエネルギー自給が求められます。

日本がこれらを同時に実現する切り札として電気自動車あげられ、2009年に三菱自動車からiMiEVが世界で初めて量産化されました。19世紀に大馬糞危機で英米の街の公害の原因となった馬車、20世紀に世界中で大気汚染が問題となったガソリンエンジン車に比べると、電気自動車は走行時に排気ガスが一切出ないためクリーンな21世紀の乗り物と言えます【表2下段】。しかし、いわば鉄の塊であるガソリンエンジン車に対し、電気自動車では大量のレアメタルを使用するモーターやリチウムイオン電池を搭載するために、環境負荷が馬車やガソリンエンジン車よりも大きくなってしまいます。逆に、地殻中に多く存在する元素を選べば、環境負荷の小さい真にクリーンな二次電池・脱炭素社会を構築できるはずです。

3. ポストリチウムイオン電池

レアメタルであるリチウム資源のほとんどは、一年

を通して気候の変化が少ない南米の塩湖から天日濃縮法によって産出されるため、毎年一定の量しか供給できません。そのため、一年あたりのリチウムイオン電池供給量には限界があり、急増する需要を賄いきれません。そこで、リチウムと性質の似たアルカリ金属元素で、資源量豊富なナトリウムとカリウムに注目してきました【図3】。現行のリチウムイオン電池の正極材料には、層状酸化物、負極材料には黒鉛が利用されており、イオンサイズの小さいリチウムイオンが電解液を伝ってキャッチボールされ、グローブとなる正負極材料に收容することで蓄電機能を発現します。ボールの大きさ＝イオンサイズが大きくなると、グローブ＝正負極材料が大きくなるとキャッチできないことがあります。そのため、ナトリウムイオンとカリウムイオンという大きなボールに変更すると、グローブとなる正負極材料を設計しなおす必要があります。

ナトリウムイオン電池用正極の代表例として、ナトリウムイオンが收容される層と、遷移金属酸化物からなる層が交互に積層した層状酸化物が有名ですが、その元素の組成・積層の仕方によって非常に多くの種類が存在します。充放電中の結晶構造変化を解析した結

果に裏付けられた特徴から、元素の割合と種類をチューニングする事で、電気化学特性の高い層状酸化物を作り出しています。

ナトリウムイオン電池用負極で有名なハードカーボン負極の作製法は多く存在しますが、鑄型法について紹介します。有機酸と金属イオンを混合し焼成した後、炭素と金属酸化物が残ります。この金属酸化物を洗浄すると金属酸化物の部分に穴が空き、ここにナトリウムを収容する部分を作り出すことが出来ます。この穴の大きさを制御する事で負極の大容量化に挑戦してきました。リチウムイオン電池に用いられる電解液の成分の内、リチウムをナトリウムに置き換えた有機溶媒系の電解液を用い、正極負極を組み合わせることで、現在中国で広く普及しているリン酸鉄リチウムを使った安価なリチウムイオン電池と同等のエネルギー密度を達成することが出来ました。

カリウムイオン電池用正極の代表例としては、色鉛筆や、葛飾北斎の富岳三十六景にも用いられた青色顔料のプルシアンブルーの類似体が挙げられます。ジャングルジムのような結晶構造を持ち、大きなカリウムイオンを収容することができます。また、奇しくも、リチウムイオン電池の負極に使われている黒鉛が、カリウムイオン電池の負極にも利用できます。電解液に使われる塩と有機溶媒の特徴が少々異なりますが、これらを組み合わせることで、リチウムイオン電池に匹敵する高電圧なカリウムイオン電池を実証することが出来ました。

他にも当研究室では、電極の集電体と呼ばれる金属箔と、正極負極を結着するバインダーや、有機溶媒の種類、有機溶媒に溶かす電解質（塩）に加え、少量で特性を飛躍的に向上させる添加剤など、様々な研究を行っています。今後、大学での研究が、企業の開発へ発展していけば、ナトリウムイオン電池やカリウムイオン電池が、リチウムイオン電池を置き換えることも可能になるかもしれません。

4. おわりに

多くの日本の電池メーカーが、我々の便利で豊かな生活へ多大なる貢献をし、リチウムイオン電池に関するノーベル化学賞受賞者も輩出した我が国は、電池技術立国と言っても過言ではありません。近年叫ばれる二酸化炭素削減やグリーントランスフォーメーションの一環で、蓄電池は存在感を増していますが、今世紀初頭まで市販化蓄電池の先駆者であった我が国の地位

を揺るがすほど、世界では熾烈な競争が繰り広げられています。

少資源国のわが国こそ、レアメタルフリーな次世代電池の実用化をグリーン成長戦略の柱に据え、産業のコメとすることが、真なるカーボンニュートラルでサステナブルな日本社会構築となるのではないのでしょうか。東京物理学校で学んだ屋井先蔵の乾電池の発明から1世紀以上の時を経て、本学から発明された次世代二次電池が、世界中で利用される日が待ち遠しく思います。

