

ケイ素ラジカル二次電池^{※1}の技術開発に成功
～希少金属を使うことなく、高速充放電と高いサイクル特性を達成～

成果のポイント

1. ケイ素などのラジカル化合物が電極活物質に利用できることを世界で初めて発見しました。
2. 希少金属を使わない二次電池が実現可能となりました。
3. 高性能二次電池の安全性向上が期待できる画期的な発見です。

国立大学法人筑波大学 数理物質系の関口 章 教授を中心とする研究グループは、株式会社豊田中央研究所と共同で、世界で初めて、ケイ素ラジカルを二次電池の負極活物質として利用した蓄電デバイスの技術開発に成功し、安定な高周期典型元素ラジカルが電極活物質として有望であることを発見しました。

現在、パソコンやハイブリッド車などに使われている一般的な二次電池の電極は、リチウムやコバルトなどの希少金属やその酸化物で構成されています。金属材料は利便性に優れる一方、資源の確保や発熱など安全面では課題を残しています。そこで近年、これらの問題解決に向けて有機化合物を電極活物質として利用する研究に注目が集まっています。有機材料は無機材料の代替品になるだけでなく、軽くて柔らかいなどの特徴を活かせば、曲げられる電池など従来の電池の概念を越えた用途への展開も期待されています。

本研究では、高周期典型元素ラジカル化合物を電極活物質とした二次電池の作製に世界で初めて成功し、その特性を明らかにしました。典型元素とは、一般に13族から17族元素のことであり、ケイ素やリンなど比較的地球表面に多く存在する元素です。有機ラジカルは、その名の示す通り、反応性に富む分子として知られていますが、最近では分子に立体保護基を導入するといった工夫によって、安定に合成できることも分かってきています。安定な典型元素ラジカル化合物は、今はまだその数は多くないものの、電子の移動だけで効率よく反応が進むという特徴があり、高性能の電子デバイスに利用できると考えられています。そこで典型元素ラジカルの一つであるケイ素ラジカルを用いて、希少金属を使わない二次電池を作製し、その特性を調べたところ、従来の二次電池に匹敵する高速充放電と高いサイクル特性^{※2}を達成することができました。

この研究成果は、ドイツ化学会誌「Angewandte Chemie International Edition」のオンライン速報版で、12月18日に公開されました。

背景・経緯

現代社会は、それなしでは成り立たない程、電気エネルギーに依存しています。電気エネルギーを生み出す源泉は、化石燃料から原子力へと移行しましたが、これからは間違いなく自然エネルギーの利用が主流になっていくことでしょう。資源の枯渇、地球温暖化、環境汚染など、人類の直面している問題の多くはエネルギー問題に直結しており、電力の安定供給にはまだ大きな課題が残されています。

そのような背景のもと、リチウム電池に代わる次世代高性能電池がクローズアップされています。なぜならば、太陽光を起源とする自然エネルギーは密度が低いため、そのまま利用することが難しく、一度化学エネルギーの形にして貯蔵する必要があります。植物はこれを光合成で行い、人類はこれを蓄電池で行おうとしています。電池とは、電極を構成する化学物質の酸化還元反応によって、放出あるいは貯蔵されるギブスエネルギー（取り出し可能なエネルギー量）変化を電気エネルギーに直接変換するデバイスといえます。電池は多くの素材を組み合わせて構成されていますが、特性に決定的に重要なのは電極素材であるといって過言ではありません。それもあって近年は、新たな電極素材の開発競争が激化しています。

次世代電池開発には、大きく3つの方向があります。

- (1) エネルギー密度^{*3}の向上
- (2) 出力特性の向上
- (3) 安全性の向上

全てを満足する電池が理想ですが、それぞれはトレードオフの関係にあるので、用途によってベストバランスを目指すこととなります。つまり電極の設計の選択肢が多くなるほど、発現する特性の可能性も広がります。この点で有機素材を使うことのメリットが発揮されます。有機素材は分子設計によって、組成を様々なチューニングすることが可能だからです。特にラジカルは、不対電子を有する開殻系^{*4}の分子であり、電子移動反応が非常に高速で進行するという特徴を持っています。この特性を電極活物質に利用すると、高速充放電が可能になります。たとえば従来の電池では充電に1時間以上必要だったものが、1分以内に完了することも不可能ではありません。また、リチウムイオン電池にはコバルト酸リチウム(LiCoO₂)が用いられていますが、コバルトやリチウムは希少金属元素であり、より普遍的な元素での代替が求められています。この点で典型元素が利用できることは重要な発見といえます。

研究内容と成果

本研究では、高速かつ可逆な酸化還元系を可能にする化学物質として、ケイ素やゲルマニウムなど高周期14族典型元素に不対電子を持つ開殻系ラジカル分子に着目し、デバイス化と特性評価を行いました。まずは固体状態における電気化学的な試験を行ったところ、いずれも二次電池デバイスの負極活物質として適した還元電位を有することが分かりました。続いて、拡散定数およびピーク電位差から電極での電子移動速度を比較したところ、ケイ素ラジカルが最適であることが明らかになりました。そこでケイ素ラジカルを二次電池の負極活物質にした電池を作製し、電池特性の評価を行いました。ケイ素ラジカル(50wt%)と導電助剤カーボンブラックからなる合材を負極に、グラファイトを正極に、イオン性液体^{*5}を電解液に用いた全有機二次電池を作製しました。(図1, 2)この電池はリチウムイオンを使うことなく高速に作動し、70℃の高温条件ですら、100回程程度の充放電では劣化することなく使えることが分かりました。(図3)また、従来のデュアルカーボンセルに比べて出力密度を保持したまま、大きなエネルギー密度(30 mAh/g)を得ることができました。(図4)これはエネルギー密度の高いリチウムイオン電池と、パワー密度の高いスーパーキャパシタ^{*6}の、両方の特性を合わせもつバランスの良い蓄電デバイスです。(図5)

今後の展開

本研究により、安定なケイ素ラジカル分子が蓄電デバイスの電極活物質として利用できることが明らかとなりました。今後、様々な典型元素ラジカルについて、電極素材としての特性が検討され、元素の特徴を適材適所に利用することが可能になると考えられます。つまり蓄電デバイスの電極設計の次元が一段階上がったと言えます。ラジカル電池の登場によって、希少金属素材への依存度を低くし、環境負荷を小さく、かつ安全性も高められる道が開かれました。これによって今後、有機材料を活用したスマートバッテリーの開発は加速度的に進展すると期待されています。

参考図

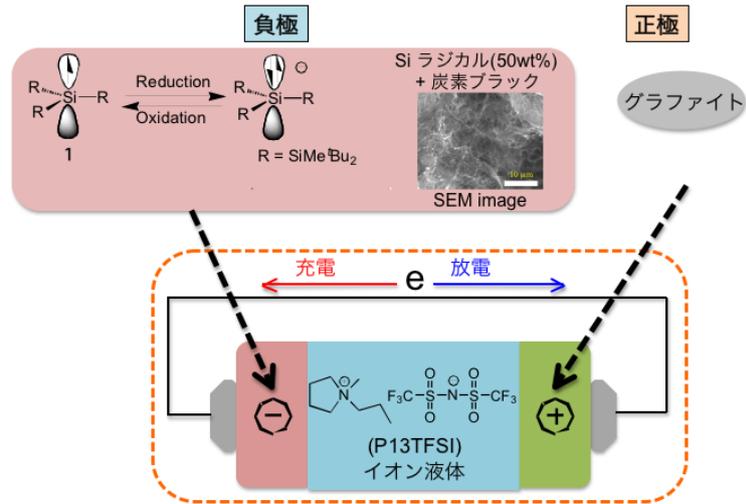


図1 ケイ素ラジカル電池のしくみ。可逆的な酸化還元反応により電子が移動し、充放電が行われる。

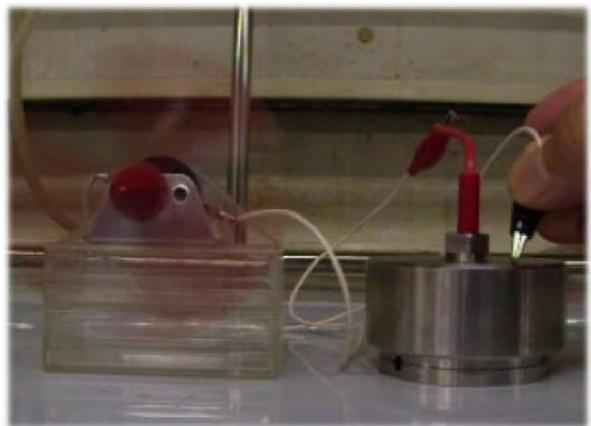
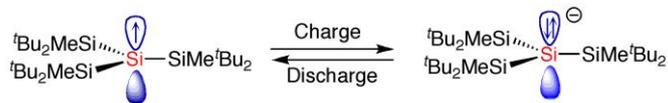


図2 ケイ素ラジカルの可逆的な酸化還元反応(上)とケイ素ラジカルを負極活物質に用いた電池を使用しているところ(下)

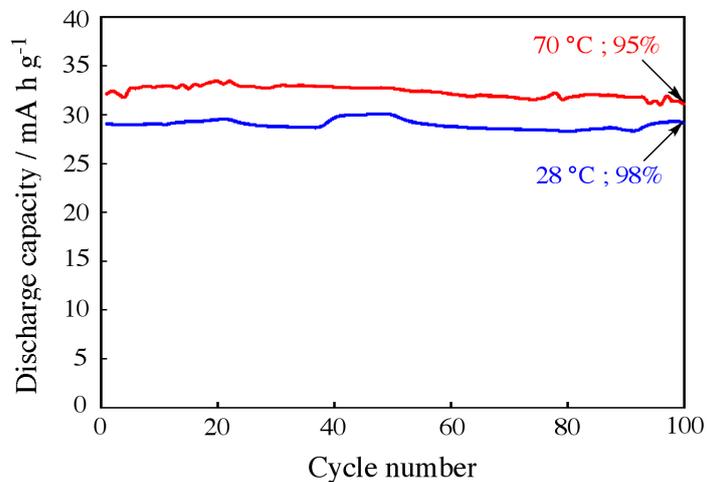


図3 ケイ素ラジカル電池のサイクル特性。赤は70°Cでの検証。充放電を100回、繰り返した後でも、95%の容量を保持している。

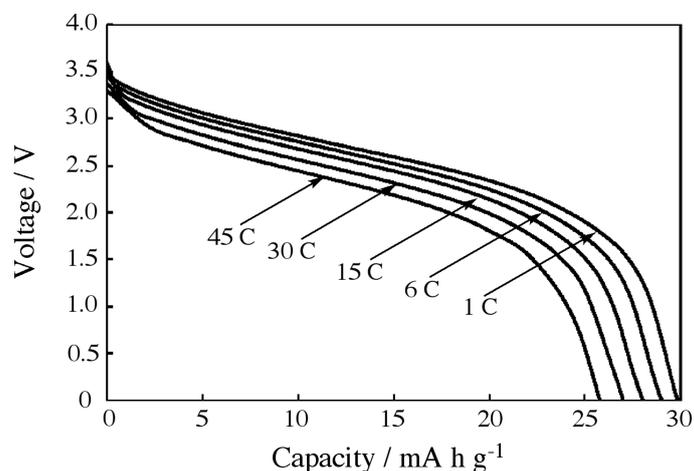


図4 ケイ素ラジカル電池のレート特性^{※7}。1Cは1時間での放電曲線を示す。30 mA h g⁻¹の容量が利用できる。45Cは80秒間での放電曲線であり、87%の容量を保持している。

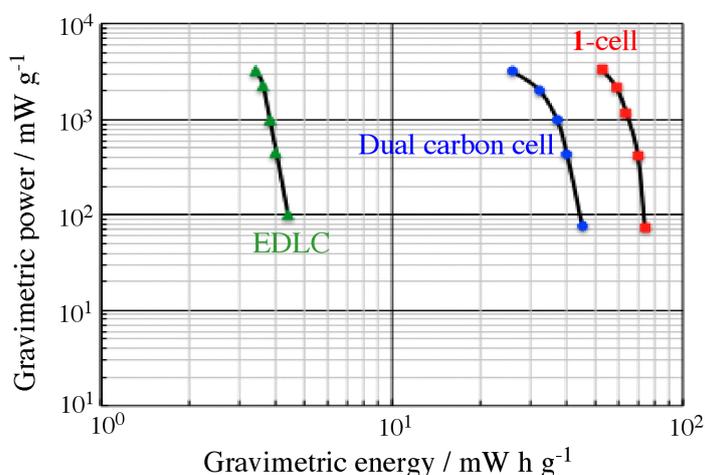


図5 ケイ素ラジカル電池のRagoneプロット^{※8}。1-cell(赤)がケイ素ラジカル電池。Dual carbon cell(青)と比べて、パワー密度は同程度に保たれ、かつエネルギー密度の増大が達成できた。EDLC(緑)はスーパーキャパシタ。

用語解説

※1 ラジカル二次電池:

電極活物質にラジカル分子を用いた蓄電デバイスのこと。ラジカル分子とは、不対電子を持つ化学種で反応性が高い。有機分子は通常、電子対を作って安定になるので、不対電子を持つラジカル分子では、高速で起こる電子移動反応が達成できる。ケイ素ラジカル分子は、関口らが2001年に世界に先駆けて合成に成功した。

※2 サイクル特性:

二次電池において、充放電を繰り返し行った場合、初期のエネルギー容量をどのくらい保持できるかを示す指標。高い容量維持率を示す電池は、サイクル特性に優れている。容量維持率の低下は、電極活物質の分解、劣化、溶解、脱落、結晶構造の破壊等が原因となる。

※3 エネルギー密度:

電池から取り出せる電気エネルギーのこと。電気量(放電容量)と電圧の積であり、電気量は外部回路を流れる電流と時間の積である。理論エネルギー密度は、 $F = 96485 \text{ C/mol} = 26.8 \text{ Ah/mol}$ とし、 $n \times F \times E_{\text{cell}}$ をWhの単位で表し、これを電極活物質のモル質量で割った値のこと。単位はWh/g。

※4 開殻系:

原子核を取り巻く電子軌道(電子殻)に収容する電子数が定員に満ちていない不安定な構造。電子を放出あるいは受容して、安定な閉殻構造(電子殻に収容する電子数が最大に達している状態)になろうとするため、反応性が高い。

※5 イオン性液体:

電池の内部で、電極からの電子の授受を担う媒体が電解質である。電解質を溶解するために、従来リチウムイオン電池では可燃性の有機溶媒が用いられてきた。イオン性液体とは、室温付近で流動性を示す電解質のことである。最近、イオン性液体の不燃性で高極性溶媒という性質が注目され、有機溶媒を使わない電池用の電解質として利用されている。

※6 スーパーキャパシタ:

電気二重層コンデンサのこと。電気二重層という界面現象を利用した蓄電デバイスの一つ。寿命が長く、高速充放電が可能といった長所がある一方、エネルギー密度では二次電池にかなわないといった弱点もある。現在、電気二重層キャパシタの最大の課題は高容量化である。

※7 レート特性

充放電の時間あたりの出力(パワー)を評価する指標。レート特性に優れた電池は短時間での充放電が可能になる。ある電池の定格容量を、1時間で放電もしくは充電した場合、1Cレート放電または1Cレート充電という。電流値を10倍にあげ、6分で充放電を完了した場合は、10Cレート充放電という。通常はレート数が上がると、電極反応が間に合わなくなり、活物質の利用率が低下する。レート数を上げて、取り出せる電気量の低下の小さい電池が、レート特性に優れた電池といえる。

※8 Ragoneプロット

ラゴンプロットとは、二次電池のエネルギー密度と出力密度の関係を示すグラフのこと。電池の性能を評価するグラフの一つ。大容量の電池(高エネルギー密度)でも、短時間で取り出そうとすれば(出力密度)、充放電できる電気エネルギーの量は少なくなる。大容量かつ高出力の電池の開発が期待されているが、この二つは通常トレードオフの関係にある。

発表論文

【雑誌】 Angewandte Chemie International Edition, 2013

【タイトル】 High-Power Electrochemical Energy Storage System Employing Stable Radical Pseudocapacitors
(安定ラジカル擬似キャパシタを用いた高密度蓄電デバイスの開発)

【著者】 Hitoshi Maruyama, Hideyuki Nakano, Masaaki Nakamoto, and Akira Sekiguchi

問い合わせ先

関口 章(せきぐち あきら)

筑波大学 数理物質系 教授