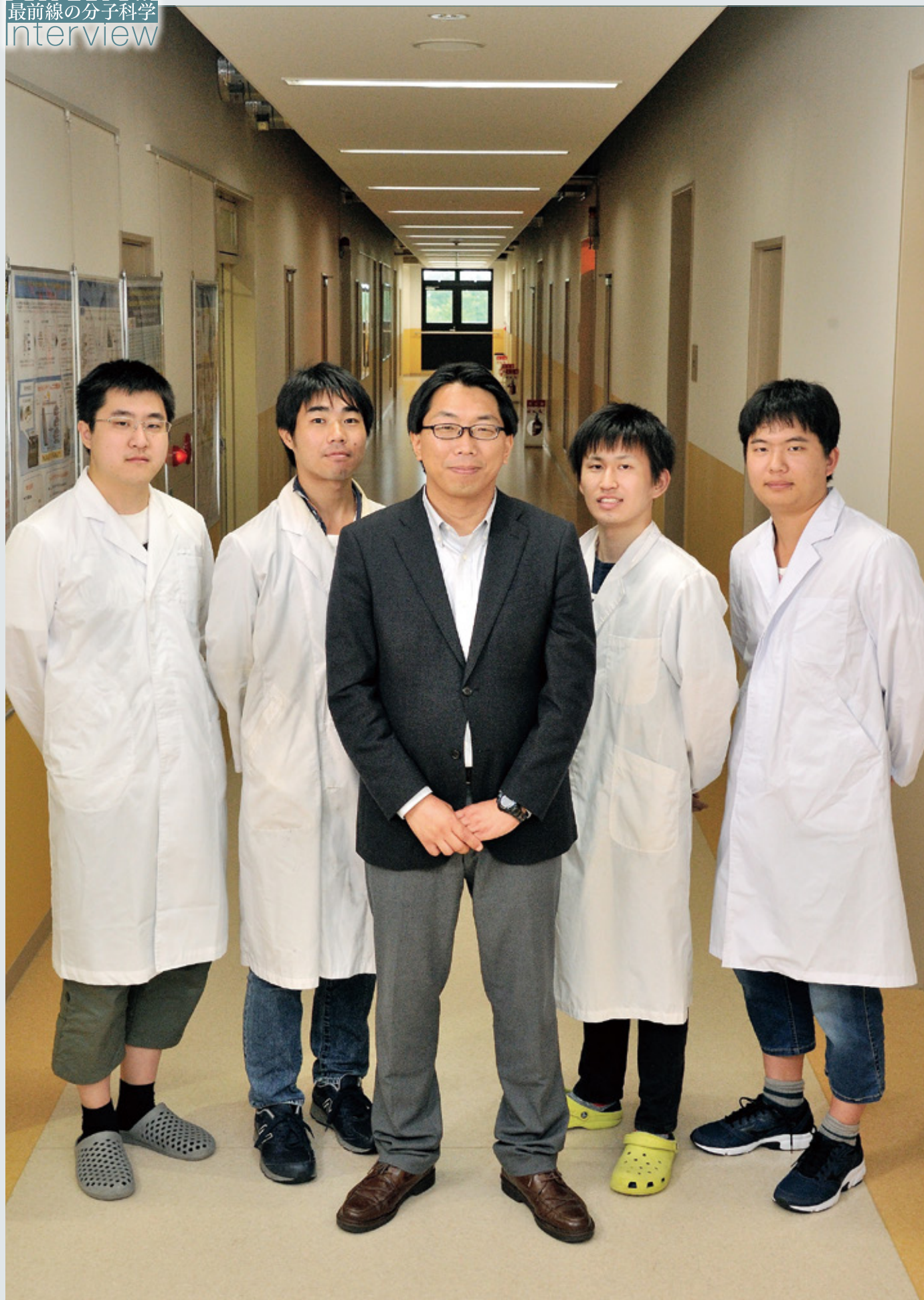




化学の視点から、二次電池材料を開発

多孔性の金属有機構造体を用いて、二次電池の材料開発をしている吉川浩史さん。
すでにリチウムイオン電池の倍近い容量を持つ正極材料の実現にも成功しているという。

関西学院大学

理工学部 先進エネルギーナノ工学科准教授

吉川浩史

よしかわ・ひろふみ 1975年、奈良県生まれ。東京大学理学部化学科卒業。同大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了。理学博士。名古屋大学大学院物質理学専攻助手、同助教を経て2015年4月より現職。ポーランド科学アカデミー物理化学研究所、独ミュンスター大学物理化学研究所での研究歴もある。読書が好きで、中学生の頃から化学に興味を持つようになった。教員としては「学生が自発的に考えるように仕向ける」ことを大事にしている。研究に行き詰ったときは音楽を聴くことが多い。クラシックだけでなくロックも聴くとかで、以前はロックフェスなどにもよく行っていたという。

[第35回松籟科学技術振興財団研究助成 受賞]

遷移金属酸化物では容量に限界がある

——事前に資料を読ませていただきましたが、難しくあまり理解できませんでした。分かったのは二次電池関連の研究をされているということくらいでした。

そうですね、われわれは多くの人は異なる視点で新しい二次電池をつくらうとしています。二次電池は筐体を別にすれば、正極、負極、セパレータ、そして電解液で構成されています。基本的にこの4つがあれば二次電池はつくれます。その中で電池の性能の最大値を決めるのが正極材料です。二次電池として今、普及しているリチウムイオン電池の正極には、リチウムコバルト酸などの遷移金属酸化物が使われています。けれどもそうした遷移金属酸化物の材料では電池容量に限界があります。その限界を超える正極材料の開発が、

私たちの研究テーマの1つです。私たちは一般的にMOFと呼ばれる金属有機構造体に着目し、これを用いて高性能な正極材料をつくることを目指しています。

——MOFに着目したのはなぜでしょうか。

MOFは多孔性で結晶質の化合物です。蓄電池とは異なる分野ですが日本でも20～30年前から活発に研究されてきました。当初はそうした物質をつくること自体がフォーカスされていましたが、その後、たくさんある孔にガスを吸着させたり貯蔵したり、あるいは孔の空間を利用した触媒反応とか分子認識などの研究にシフトしていき、ここ10年くらいは孔の中に電解質イオンを通す研究が盛んになっていました。そこから二次電池の正極材料とか燃料電池の固体電解質膜といったエネルギー材

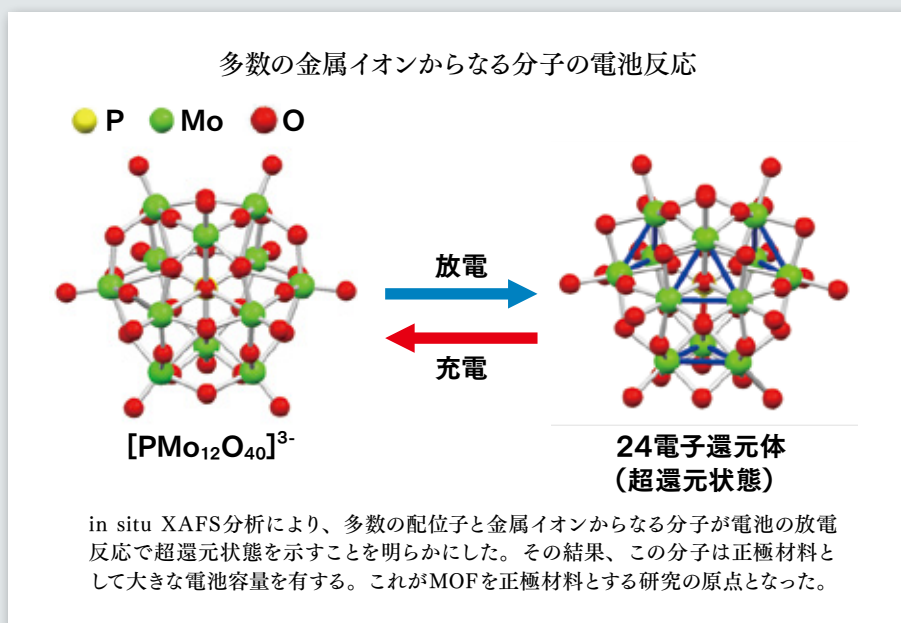
料への応用の研究が増えてきました。

ただ私も最初からMOFを扱った研究をしていたわけではありません。MOFは有機物と金属イオンからなる金属錯体ですが、多数の有機配位子と金属イオンで構成される金属錯体分子だと非常に大きな容量を示すことが分かり、そこから二次電池の正極材料としてMOFに着目するようになりました。

酸化還元活性な分子を有機配位子に用いる

——松籟財団の助成金を受けられたのは2018年でした。そこから1年経ちますが、この間、どのような成果がありましたか。

正極材料として機能するには、その物質が酸化還元反応を示す必要があります。しかし、金属イオンは酸化還元を示しますが、有機配位子は



酸化還元を示さないで、そのままでは全体としての容量が下がってしまいます。そこで私たちは、MOFを構成する有機配位子に酸化還元活性な分子を用いることで容量を上げる方法を取りました。その結果、これまで知られていた正極材料より大きな電池容量を示す材料を実現でき、安定なサイクル特性も実現しています。

——現状のリチウムイオン電池と比べ、容量はどれくらい違うのですか。

条件などにもよりますが、おおむね倍くらいです。倍長持ちすると考えていただいて結構です。有機配位子と金属イオンの両方が酸化還元反応するMOFはこれまでに報告されていません。どういう配位子を用いるか、どうデザインするか、そこはかなり試行錯誤しました。

——一番難しかったことは？

合成できないことがかなりありました。合成してもすぐに沈殿したりすることもよくありました。MOFがどういう構造をしているのを知らないといけませんが、沈殿が起きるようでは構造解析ができません。何ができているのか分からないものに対しては、特性は測定できません。

金属イオンと有機配位子の組み合わせは多分、無数にあるでしょう。その中でとにかくいろいろな組み合わせを試すしかありません。合成するときの溶媒ですとか、温度などの条件もいろいろ試す必要があります。そこはひたすらトライアル&エラーの繰り返しでした。

空孔の大きさと電池特性の相関を精査

——いただいた資料に「これまで開発してきたin situ X線吸収微細構造(XAFS)分析」とありますが、解析方法も開発されてきたのですか。

電池反応を解明する方法がin situ X線吸収微細構造分析です。今は海外も含めて電池を研究している人ならたいてい使うポピュラーな手段になっていますが、2007～2008年頃、私がまだMOFとは別の材料について研究していた頃はあまり使われていない方法でした。その頃は自分たちで測定できるような電池セルを開発するところからやらなければなりません。旋盤などを使って実際にセルをつくったりしていたのです。そうやって初めて反応機構を解析できたときは無茶苦茶うれしかったですね。もう10年以上前のこと

です。8年くらい前に論文を書いたときは「超還元」という言葉を使っていました。

——こういうものは特許にならないのですか。

いくつか特許は取っています。

——これも資料にあることですが、大きな表面積を持つことが電池容量に繋がるのですか。

これは最近明らかになったことで、空孔体積が非常に重要なんです。孔の大きさと言ってもいいですね。孔の小さいMOF、あるいは孔のないMOFを用いても電池特性は得られません。孔のないMOFでは酸化還元反応すら起きません。こういうことを精査した人はこれまでいませんでしたが、私たちは空孔の大きさと電池特性に相関があることを明らかにしました。これは新しい材料を探索するうえでとても重要な知見だと思っています。

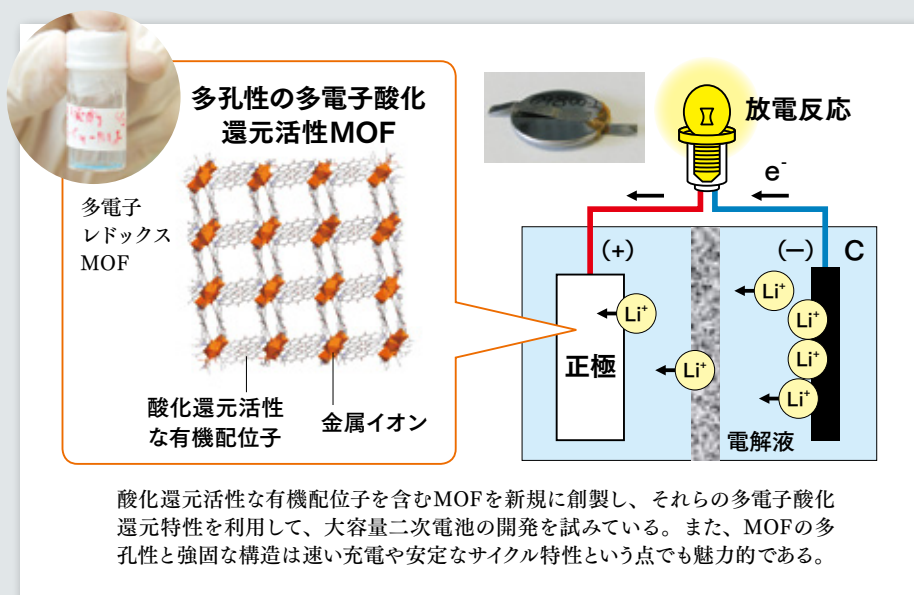
オールMOFで高い特性の電池も

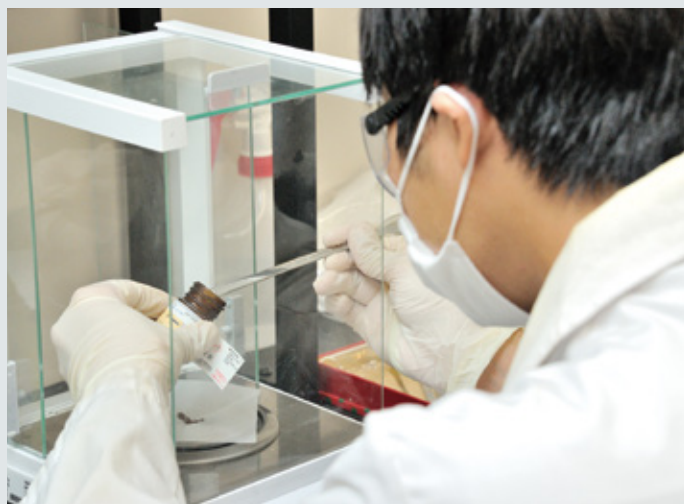
——サイクル特性も安定なものができているそうですが、この研究がうまく進めば容量が大きくて急速に充電できる二次電池が実現されますか。

そこまで繋げられるといいですね。数十分で充電できるようになれば究極の材料として、一部の用途ではリチウムイオン電池からこれに転換していく可能性はかなり高いと考えています。

——一部の用途とは？

私たちが開発した材料に欠点があるとすれば、孔がたくさんあるのでどうしても体積が大きくならざるを得ない点です。そういう欠点が問題にならない用途、つまりある程度の大きさがあっても構わないという用





途なら十分使えるということです。

——これからの課題についてはいかがですか。

体積の問題は仕方ないとして、今一番の問題は導電性です。従来の遷移金属酸化物とMOFの大きな違いは導電性です。私たちが開発した材料は遷移金属酸化物に比べると電気が流れにくいのです。正極は合材で、私たちの材料はまだ試験段階ですが通常よりだいぶ多い導電助剤を入れないと、いい電池として機能しません。MOFのようなものに導電性を付与できないか。それがこれから研究していきたいことの1つです。この材料で実用化を目指すにはそこが乗り越えなければならない点です。ただ、電気を流す導電性MOFにはよく知られているものもあるので、これは何とかできるのではないかと考えています。

——ほかにも課題があるのですか。

MOFはセパレータにも使えます。電圧の違う2種類のMOFをつくれば、正極と負極の両方をつくることもできます。つまりオールMOFの電池ができます。それはもしかしたら世界ですでに実現している方がいるかもしれませんが、高い電池特性は実現できていないはずです。オールMOFで高い電池特性を得られるようにす

るのは、1つの大きな目標です。

100～200年 残る研究をしたい

——オールMOFということではなくても、この材料が実用化できるのはどれくらい先になりそうですか。

ウーン……、いろいろクリアしなければならぬ工程もありますから、10年とかそれくらいはかかるでしょう。

——先生の研究室ではほかのテーマも扱っておられるのですか。

今はほぼ電池関連ばかりですね。電池に重点を置き、正極、負極、それから固体電解質の3つに関心しています。材料になる物質は無限にあるものだと思います。MOF以外にも、もっと有機二次電池に近いような材料も扱っています。そういう材料を正極に使えば、何かが起きるかもしれない。常にそういう夢を抱きながら取り組んでいます。

——これから先、まだ相当長い研究者人生があるわけですが、研究者として極めたいゴールはありますか。

自分が生きている間に世の中の人々が手に取ってくれるようなものができたら楽しいと思います。ですが、

僕らの仕事は基本的に論文として残ります。僕たちは今でも1800年代の論文を読むことができます。ですから100年後の研究者が僕の論文を読んで、「あの時代にこういう研究をしている人がいたんだ」と感銘を受け、それをさらに発展させていってくれば、僕としては非常にうれしいですね。音楽とか絵画などの芸術のように、100年、200年残る研究をしたいですね。

——未来の電池はどういう方向に進むとお考えですか。

2つの方向が考えられるのではないのでしょうか。1つは、生体にやさしくポータビリティなもの。例えば人間の体に貼り付けて使うような電池ですね。今、私たちが研究している材料はそういうものにも使える可能性があります。ワイヤレスで充電できれば、埋め込み型の人工心臓などにも使えるかもしれません。もう1つの方向性は、発電所でつくった大容量の電気を蓄えるようなものでしょう。現状の送電線網は非常にロスが多いのですが、発電所のすぐ横で電気を蓄えておいて、それを運ぶというのもありだと思います。いずれにせよリチウムイオン電池をはじめとする二次電池は、これからますます重要な蓄電デバイスになっていくのではないのでしょうか。