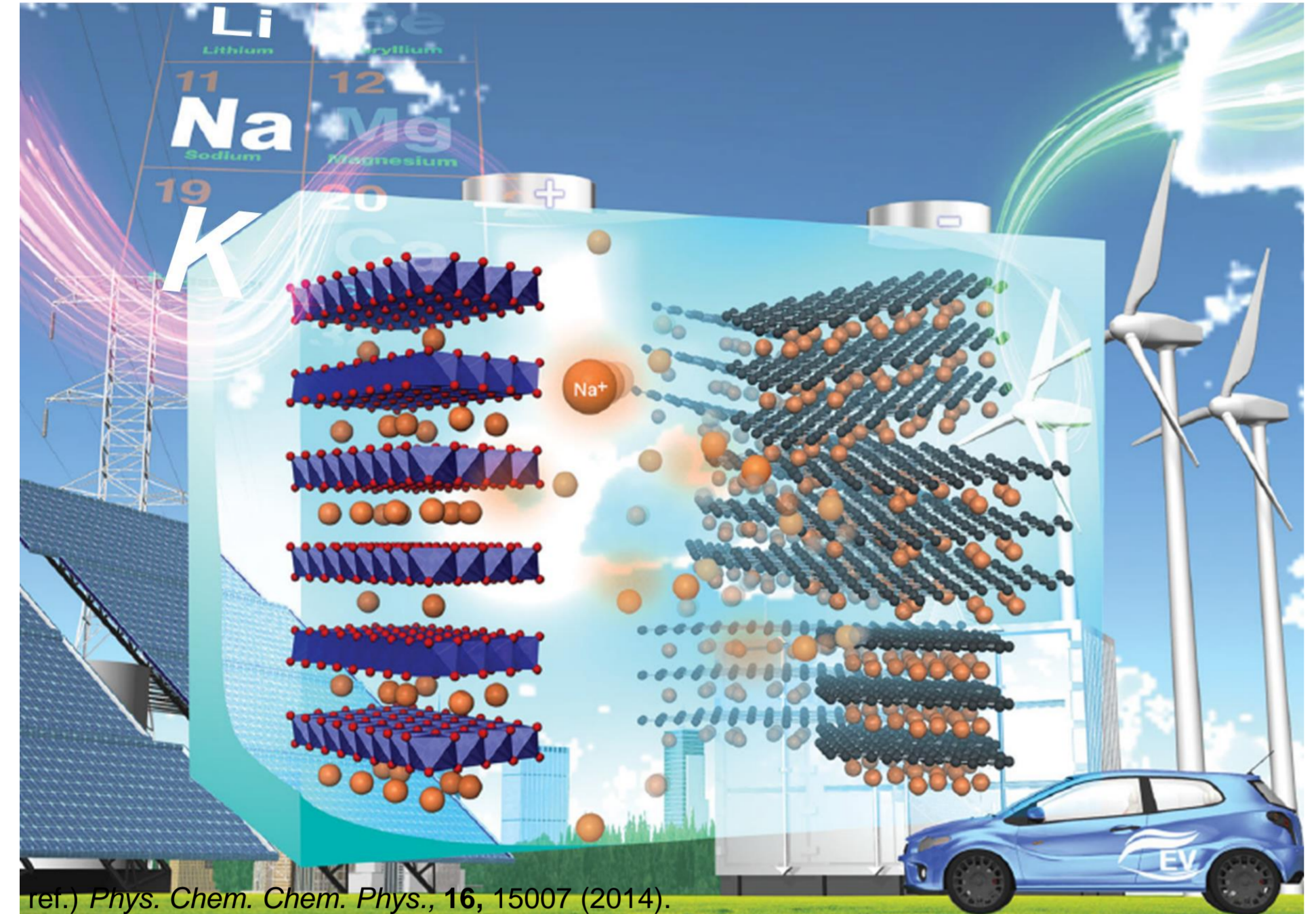




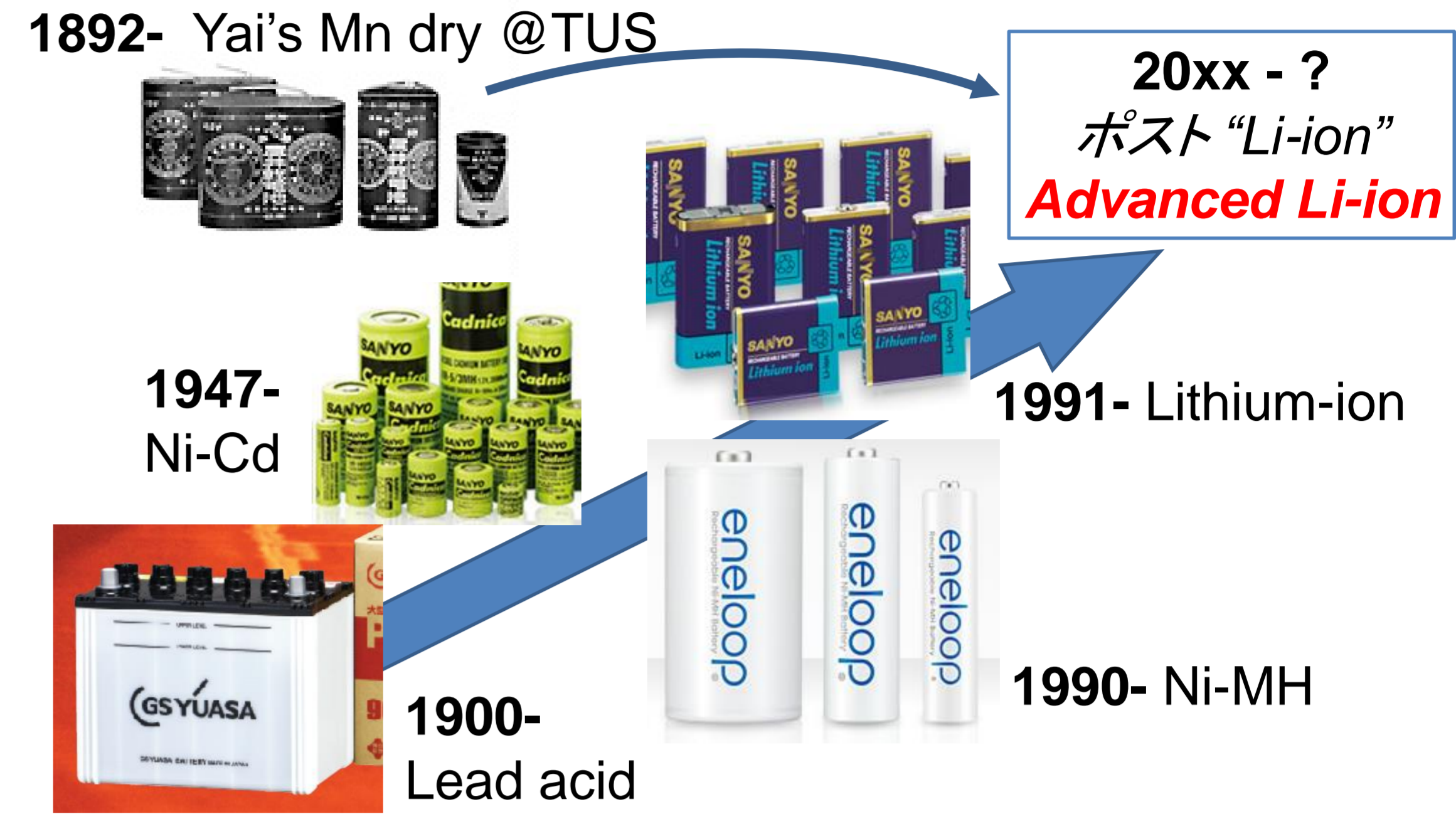
次世代のエネルギー変換を目指して!

21世紀の環境・エネルギー問題の解決に向け、効率的な化学・電気エネルギー変換を目指した新物質の創製に取り組んでいます。90年代に実用化された高性能Liイオン二次電池、将来型電池としてNaおよびKイオン二次電池に注目し、その電極物質の合成法と充放電(酸化還元)反応に関する研究を行っています。次世代自動車に搭載する蓄電池を念頭に、高エネルギー・高出力・長寿命特性を示す新しい二次電池の応用研究に取り組んでいます。さらに、電気シグナルから物質を選択的に検出する電気化学センサ、酵素反応を発電に利用するバイオ燃料電池などの研究も展開しています。企業等との共同研究も積極的に実施し、化学を「応用する」ための基礎研究を推進しています。



新電池開発に向けて

乾電池が125年前に本大学出身の屋井先蔵によって世界で初めて実用化されて以来、次世代電池の研究を積極的に行ってきました。Li, Na, Kイオン二次電池は正極材料/電解液/負極材料の三つの要素から構成されており、酸化還元反応によって充放電反応が進行します。実電池では三つの主要材料のほかに、導電剤や結着剤、添加剤等を加えるため極めて複雑な反応が起こります。従って、幅広い電池材料の研究開発を推進するとともに、二次電池をトータルで幅広く理解できるよう最先端の研究に取り組んでいます。



高性能Liイオン二次電池

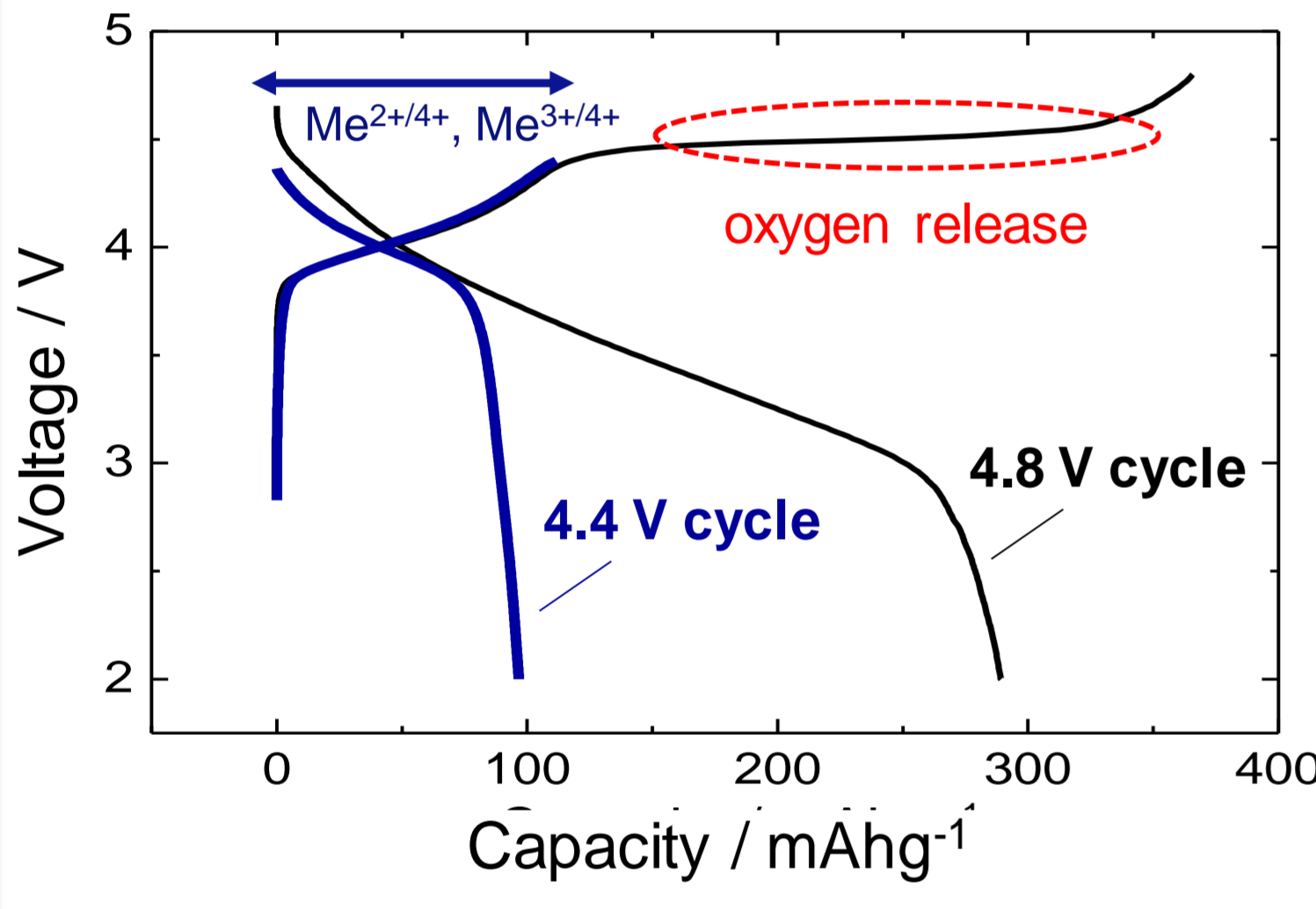
3 Li
Lithium
6.941

Liの特徴

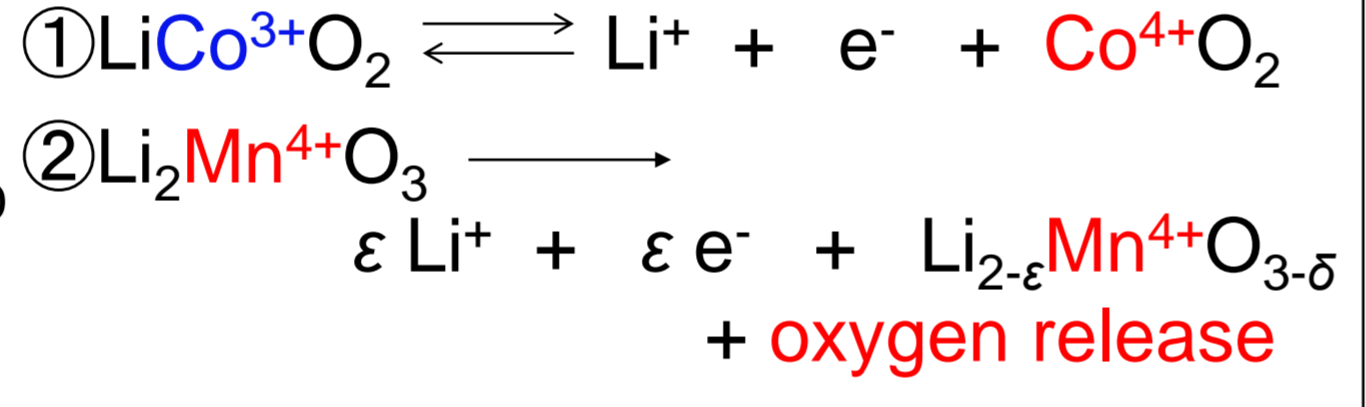
- 高い作動電位を有し、高エネルギー密度化に有利
- 大型電池が普及すると、将来の更なる価格の高騰が懸念
- 政情が不安定な南米に偏在し、資源の安定供給にリスク

【高容量正極材料】

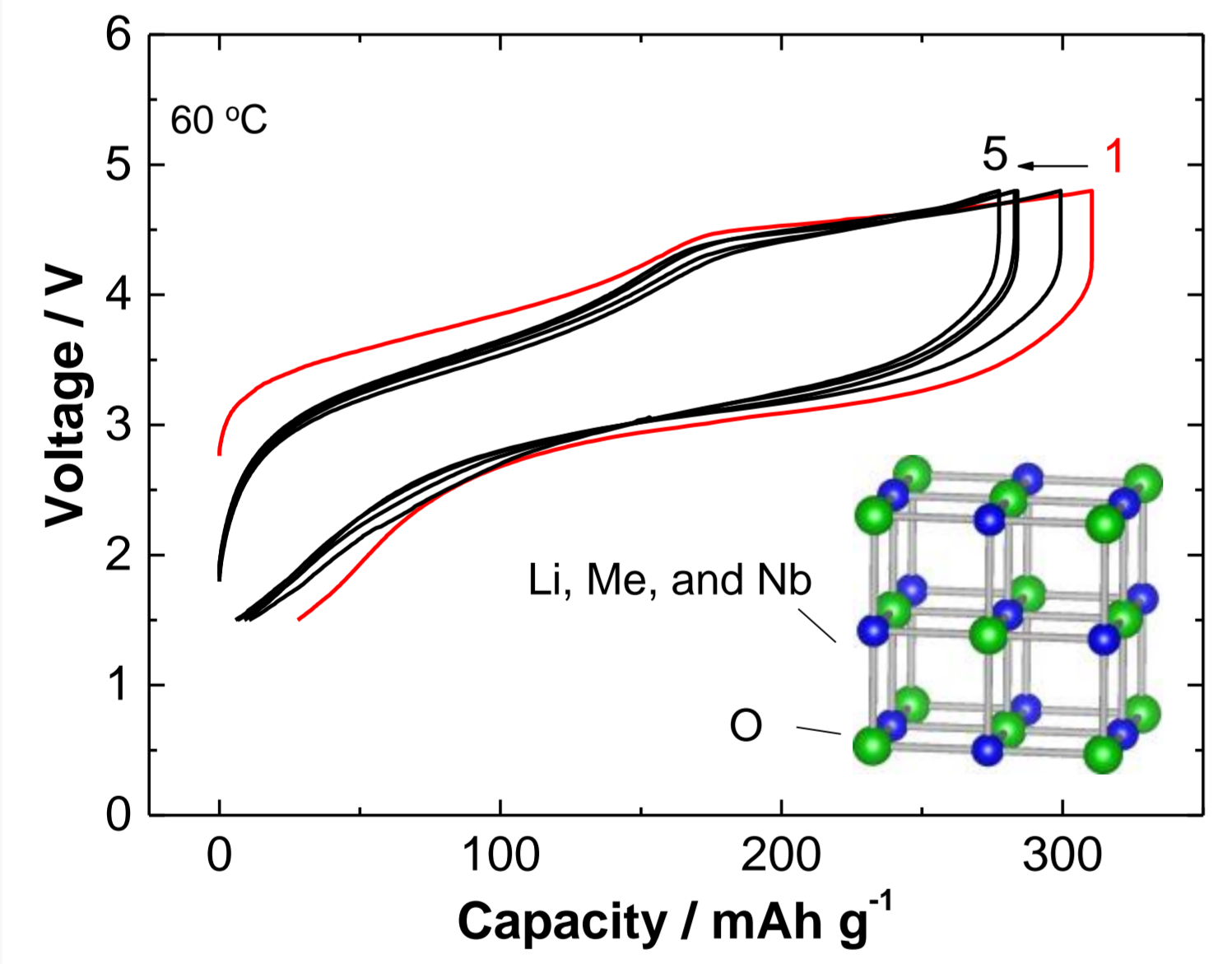
Li₂MnO₃-LiMeO₂ (Me = Ni, Co, Mn)



Li₂MnO₃ - LiMeO₂系固溶体材料は、従来の正極材料^①のように遷移金属の酸化還元だけでなく、酸素イオンによる電荷補償を用いることで260 mAh/g以上の高容量を示す事から^②、次世代のリチウムイオン二次電池用正極材料として注目されています。



ref.) J. Phys. Chem. C, 120 (2), 875-885 (2016).
J. Am. Chem. Soc., 133 (12), 4404-4419 (2011).



当研究室ではこのような酸素放出を抑制しつつ、酸化物イオンの可逆的固相酸化の利用できる物質探索を行った結果、過剰リチウムを含有する遷移金属酸化物Li₃NbO₄-LiMeO₂を見出しました。この酸化物は、これまで一般的であった層状構造やスピネル構造とは異なり岩塩構造を有しており、**300 mAh/g近い可逆容量を発現させることに成功しました**(左図)。

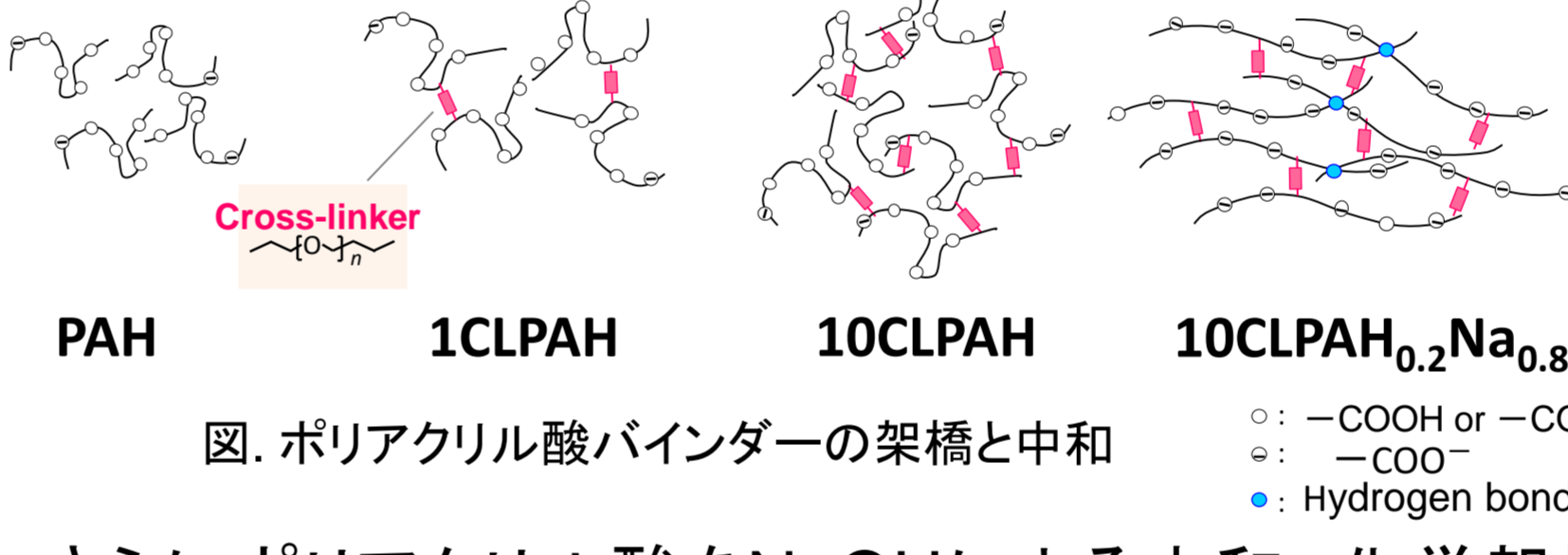
ref.) PNAS, 112, 7650-7655 (2015).
J. Electrochem. Soc., 160, A39 (2013).
Nat. Commun., 7, 13814 (2016).

【負極材料】

従来の黒鉛に代わる負極材料として、シリコン(Si)系材料の実用化に向けて研究を進めています。Si系材料は、黒鉛負極よりも数倍~10倍近い電池容量をもち、飛躍的な高容量化を実現する材料として期待されています。しかし、Li⁺との反応時に大きな体積変化を引き起こし、電池特性が急激に劣化するという問題を抱えています。

この問題を解決するために、電極作製時に使用する結着剤(バインダー)にポリアクリル酸系バインダーを用いることで、従来型バインダーであるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を使用した場合に比べ電気化学特性が大きく向上しました。

ref.) J. Phys. Chem. C, 115 13487 (2011), and 116, 1380 (2012).
Environ. Sci., 5, 9014-9020 (2012).



さらにポリアクリル酸をNaOHによる中和、化学架橋によって、更なる特性改善が可能です。結着力向上のほか、結着剤が活物質を適度に被覆し、電極内の分散性が向上することで、優れた電気化学特性を示します。

ref.) J. Electrochem. Soc., 162 (12) (2015).
ECS Electrochem. Letters, 2 (2) A17 (2013).

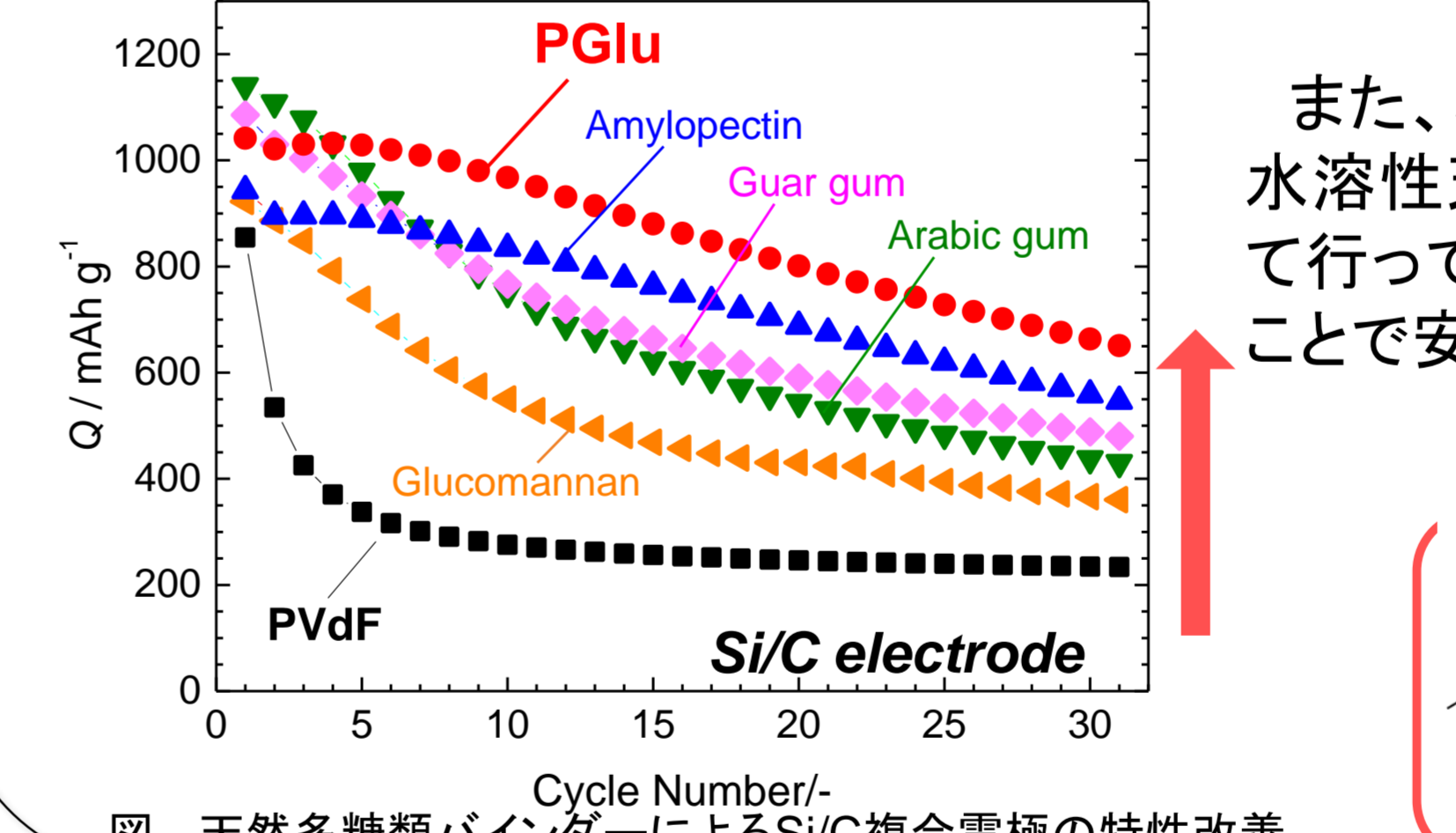


図. 天然多糖類バインダーによるSi/C複合電極の特性改善

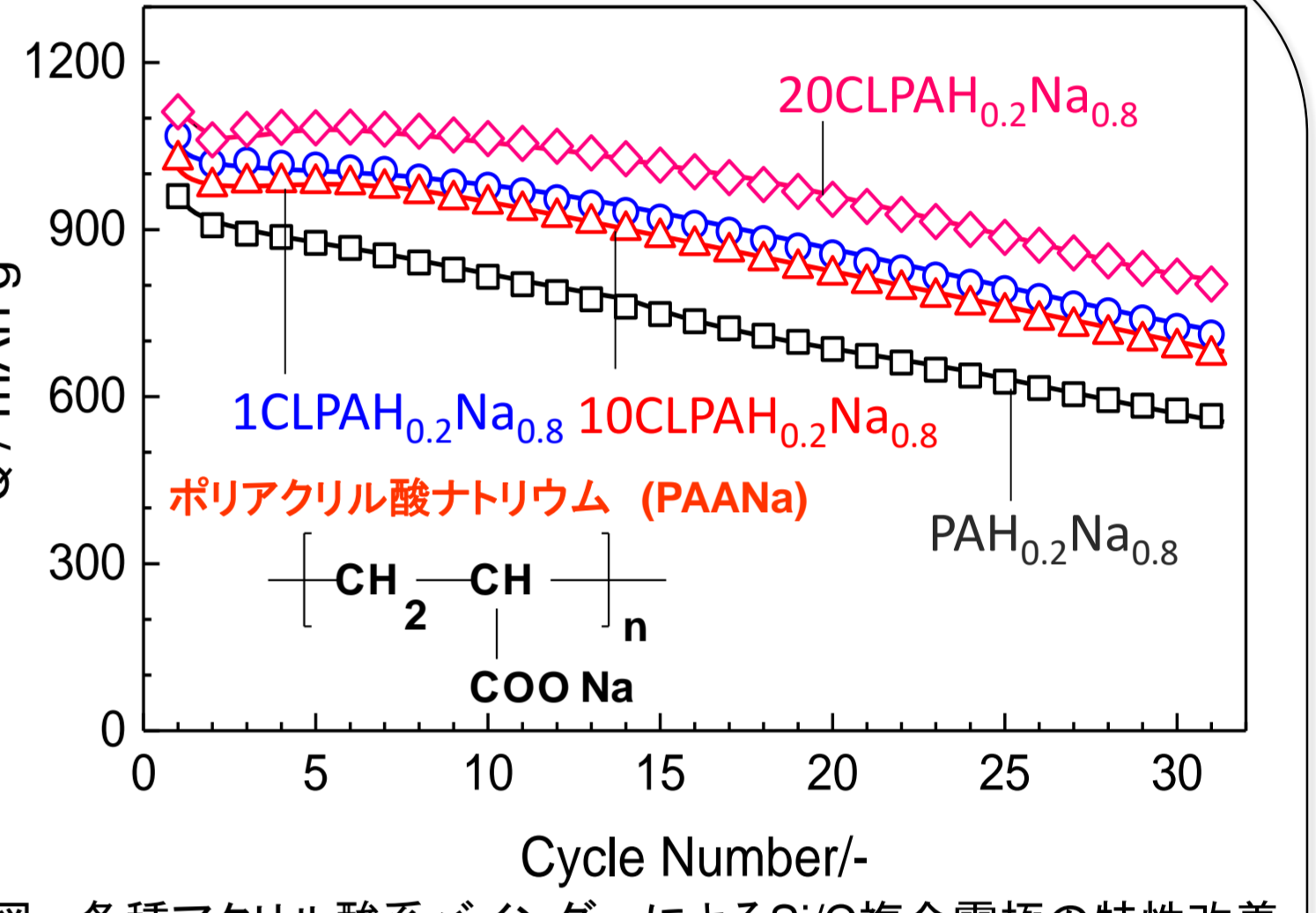
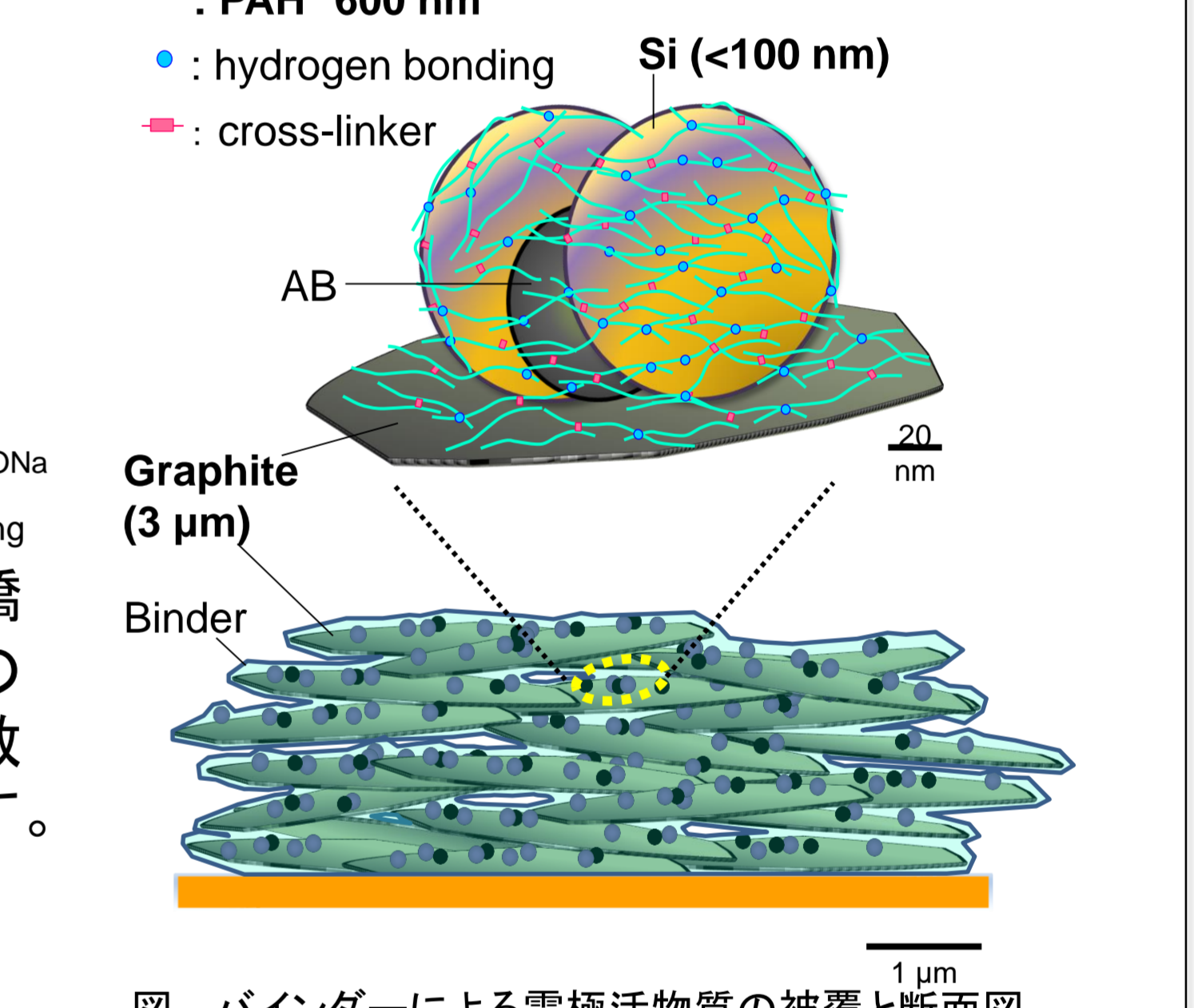
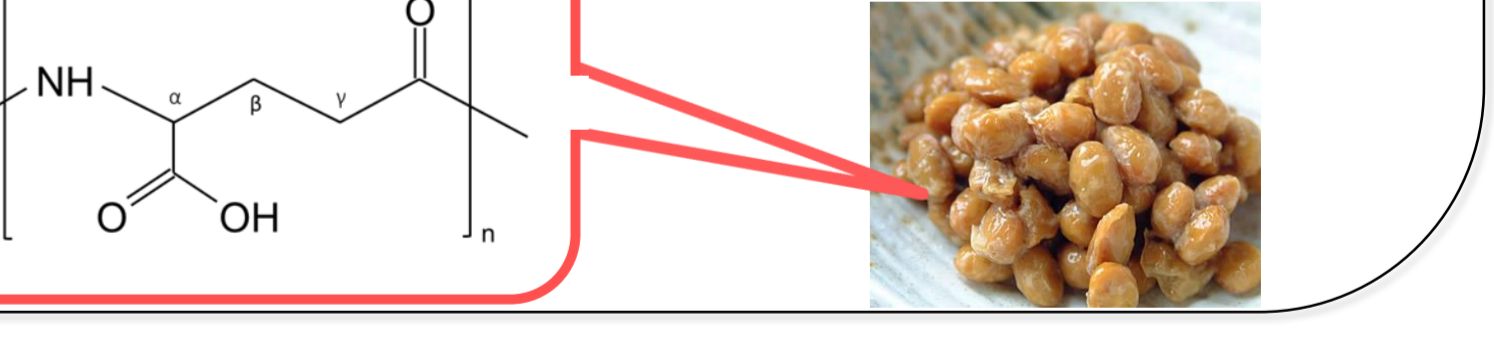


図. 各種アクリル酸系バインダーによるSi/C複合電極の特性改善



また、私たちにとって身近な食品にも含まれている、水溶性天然多糖類をバインダーに用いる検討も併せて行っています。左図のように適切な高分子を用いることで安定した可逆容量を得ることに成功しています。

ref.) 18th International Meeting of Lithium Batteries, 860 (June 2016), and ChemSusChem, 5, 2307-2311 (2012).



新奇Kイオン二次電池

19 K
Potassium
39.0983

Kの特徴

- 資源量が豊富
- 溶媒和イオン半径が小さく、急速充放電可能
- Liイオン電池に匹敵する高い作動電圧を示す可能性

【黒鉛負極】

全く新しい二次電池であるKイオン二次電池に注目し、黒鉛に、**可逆的にKイオンを挿入脱離可能であることを世界に先駆けて見出しました。**

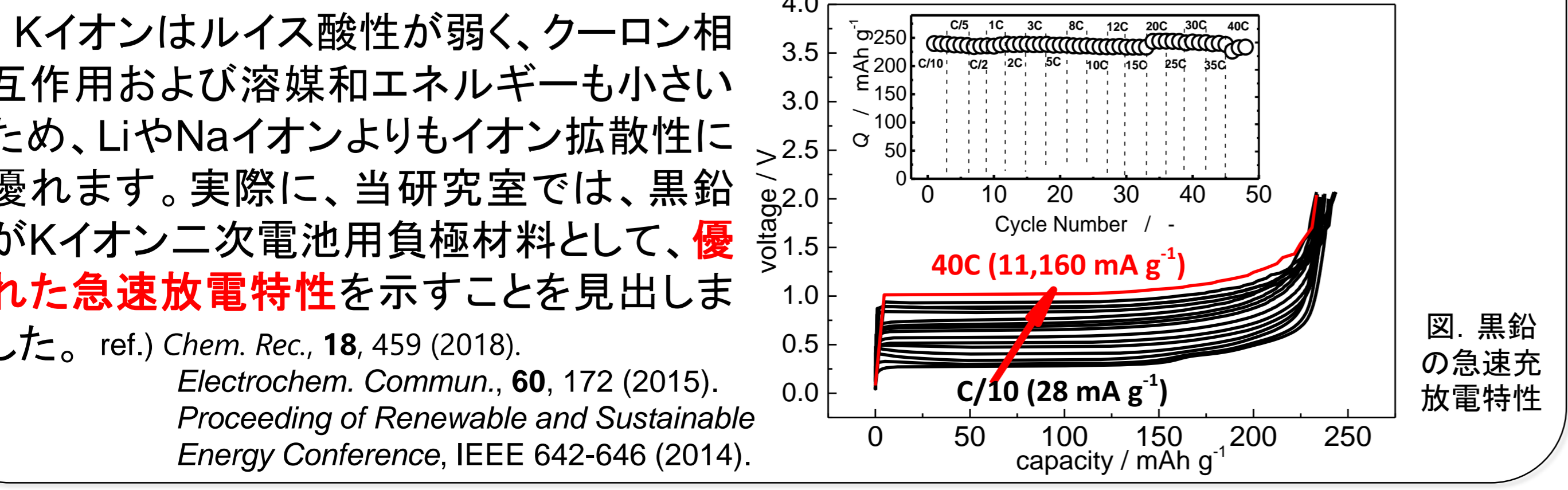
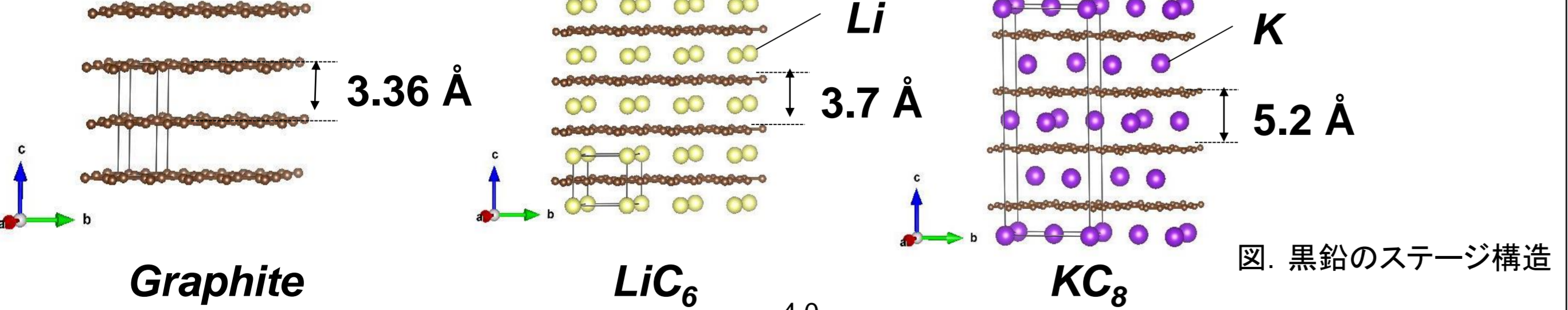


図. 黒鉛の急速充放電特性

【プルシアンブルー類似体正極材料】

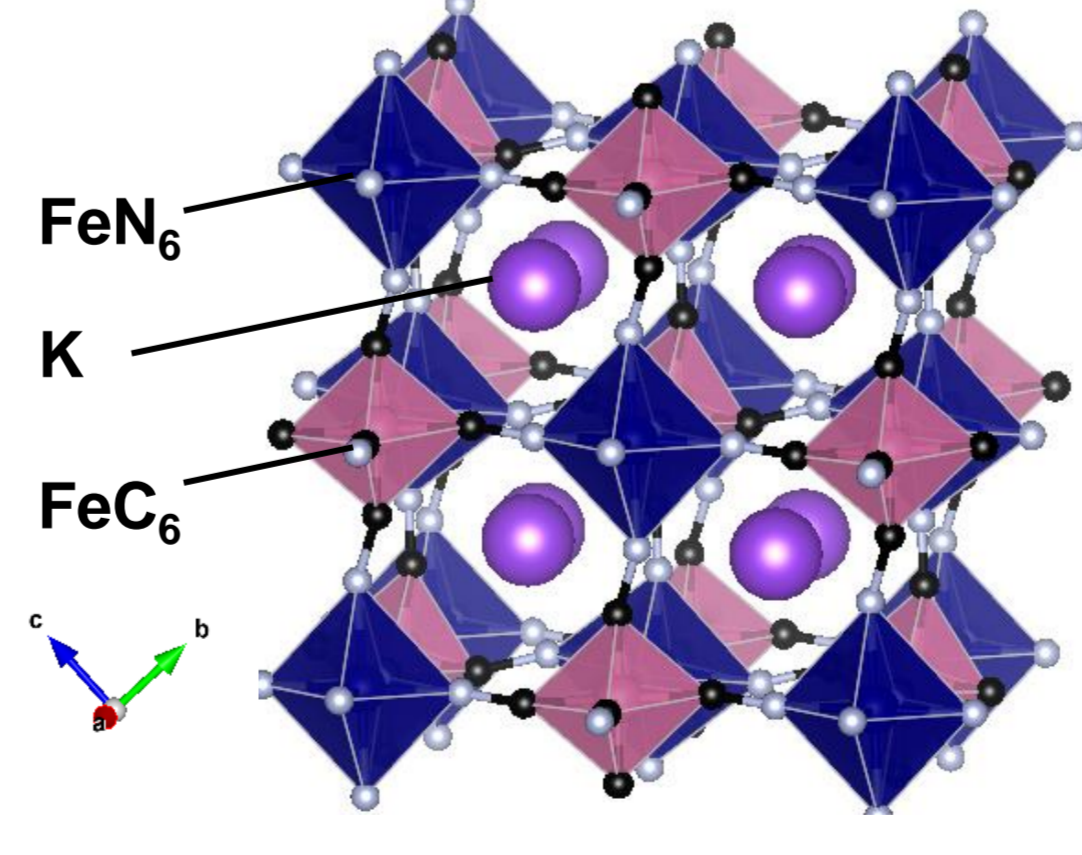


図. K_{1.64}Fe[Fe(CN)₆]_{0.89}の結晶構造

左図のような三次元オープンフレームワーク構造であるK_{1.64}Fe[Fe(CN)₆]_{0.89}が、Kイオン二次電池用正極材料として優れた電気化学特性を示すことを見出しました(下図(a))。さらに、K_{1.64}Fe[Fe(CN)₆]_{0.89}を正極材料、グラファイトを負極材料としたKイオン二次電池を作製し、安定した充放電サイクルが可能であることを実証しました(下図(b))。Kイオン二次電池は**“低コストかつ高出力な次世代型二次電池”**として期待されます。

ref.) 18th International Meeting on Lithium batteries, 369 (2016).
J. Mater. Chem. A, 5, 4325 (2017).

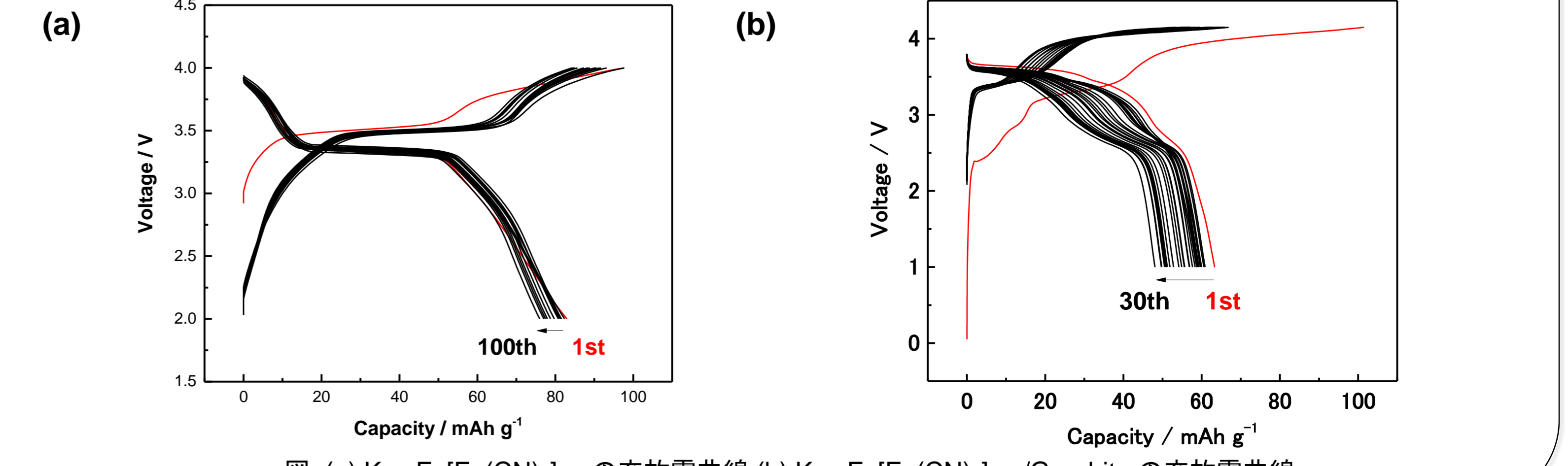


図. (a) K_{1.64}Fe[Fe(CN)₆]_{0.89}の充放電曲線 (b) K_{1.64}Fe[Fe(CN)₆]_{0.89}/Graphiteの充放電曲線

次世代Naイオン二次電池

11 Na
Sodium
22.98976

Naの特徴

- ・資源が世界中に存在し、かつ無尽蔵
- ・低コスト
- ・集電体としてAl箔が使用でき、更なるコスト削減が期待



【Na系層状酸化物正極】

Na系層状酸化物には、六方晶系(hexagonal)と直方晶系(orthorhombic)のP2型 $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ 、更にはO'3型 Na_xMnO_2 と呼ばれる結晶多形が知られており、それぞれの結晶構造や電気化学特性が研究されています。

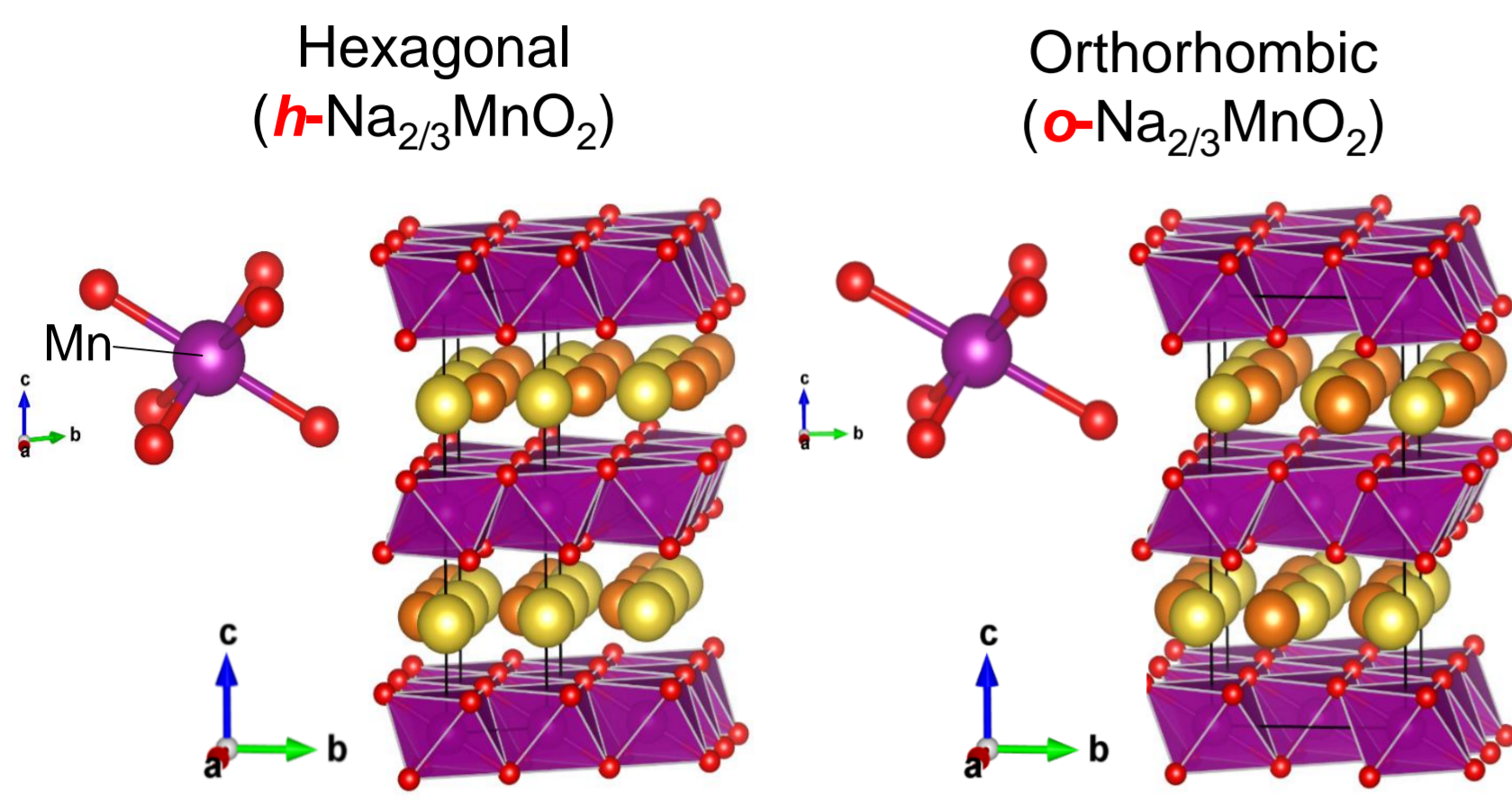


図. (左)六方晶系 (右)直方晶系 $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ の結晶構造
Ref.) *Angew. Chem.*, **55**, 12760 (2016).

当研究室では、地殻中の存在量が豊富なMnを用いた正極材料のP2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ に対してTiやAlを微量置換することにより高いエネルギー密度を維持しつつ長寿命化を達成しました。P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ は3.7Vの高い作動電圧を示します。

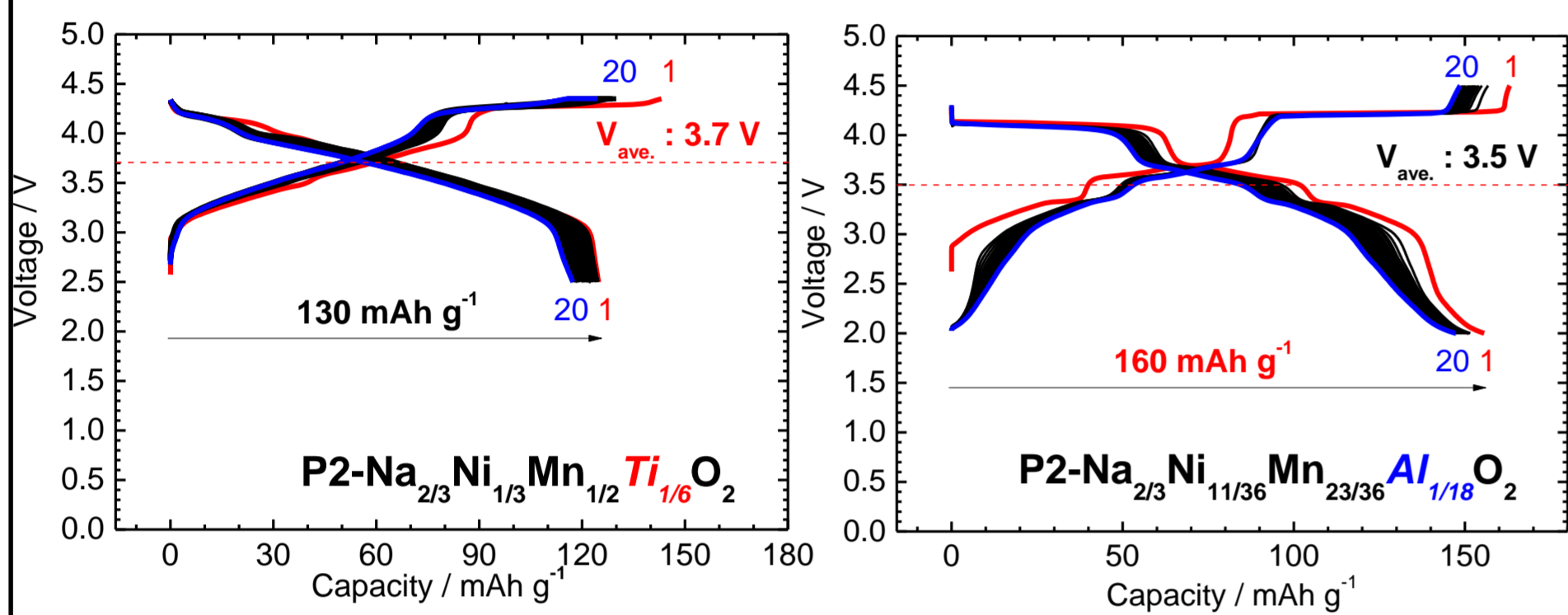


図. P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ の充放電曲線図. P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Al}_{1/18}\text{O}_2$ の充放電曲線図
Ref.) *Chemical Reviews*, **114**, 11636 (2014). Ref.) *The 2nd ISBC* (2015).

現在、新規正極材料の探索に加え、長寿命化に向けて構造解析を用いた劣化原因の究明と改善手法の設計も積極的に行っています。

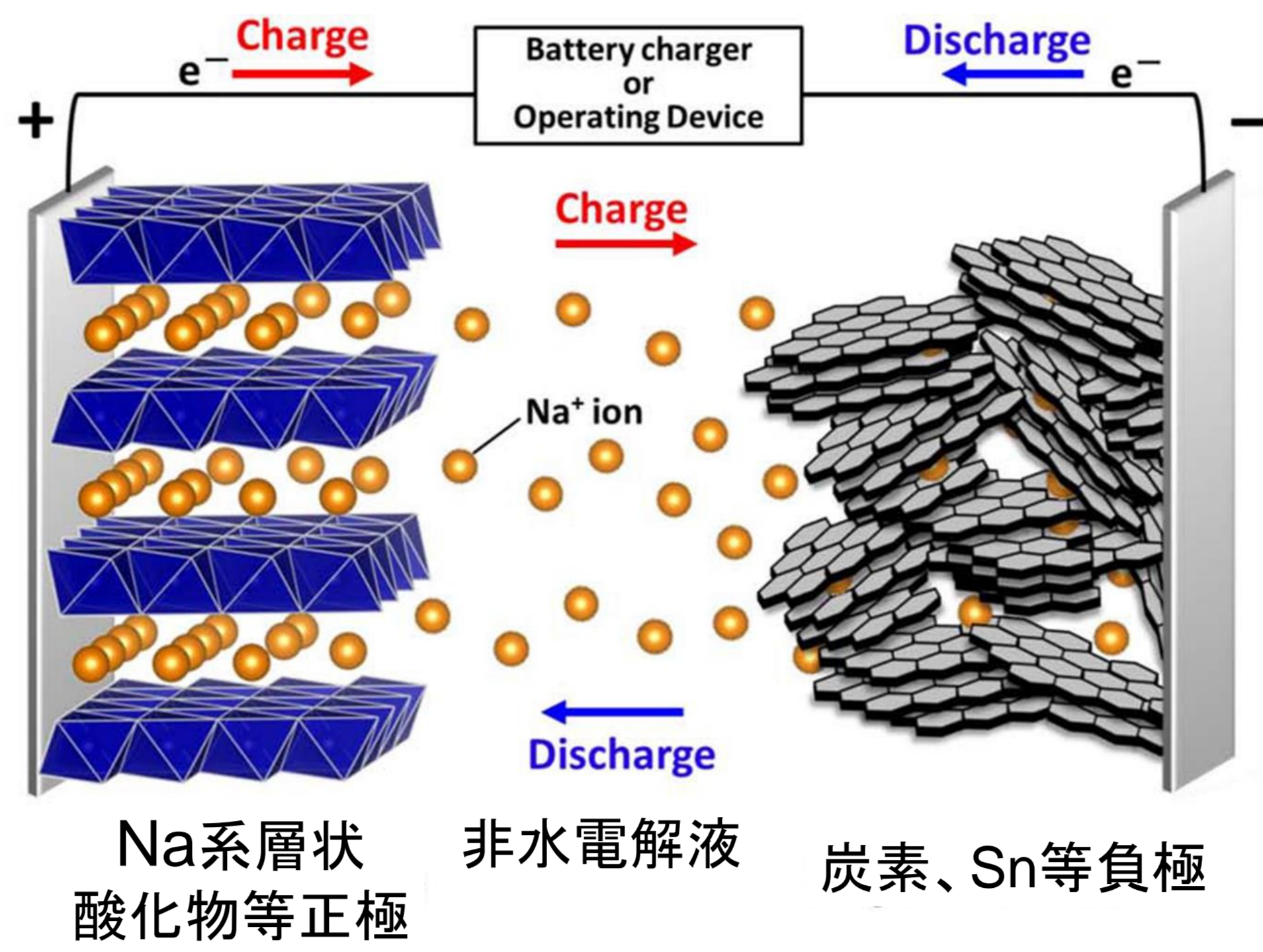
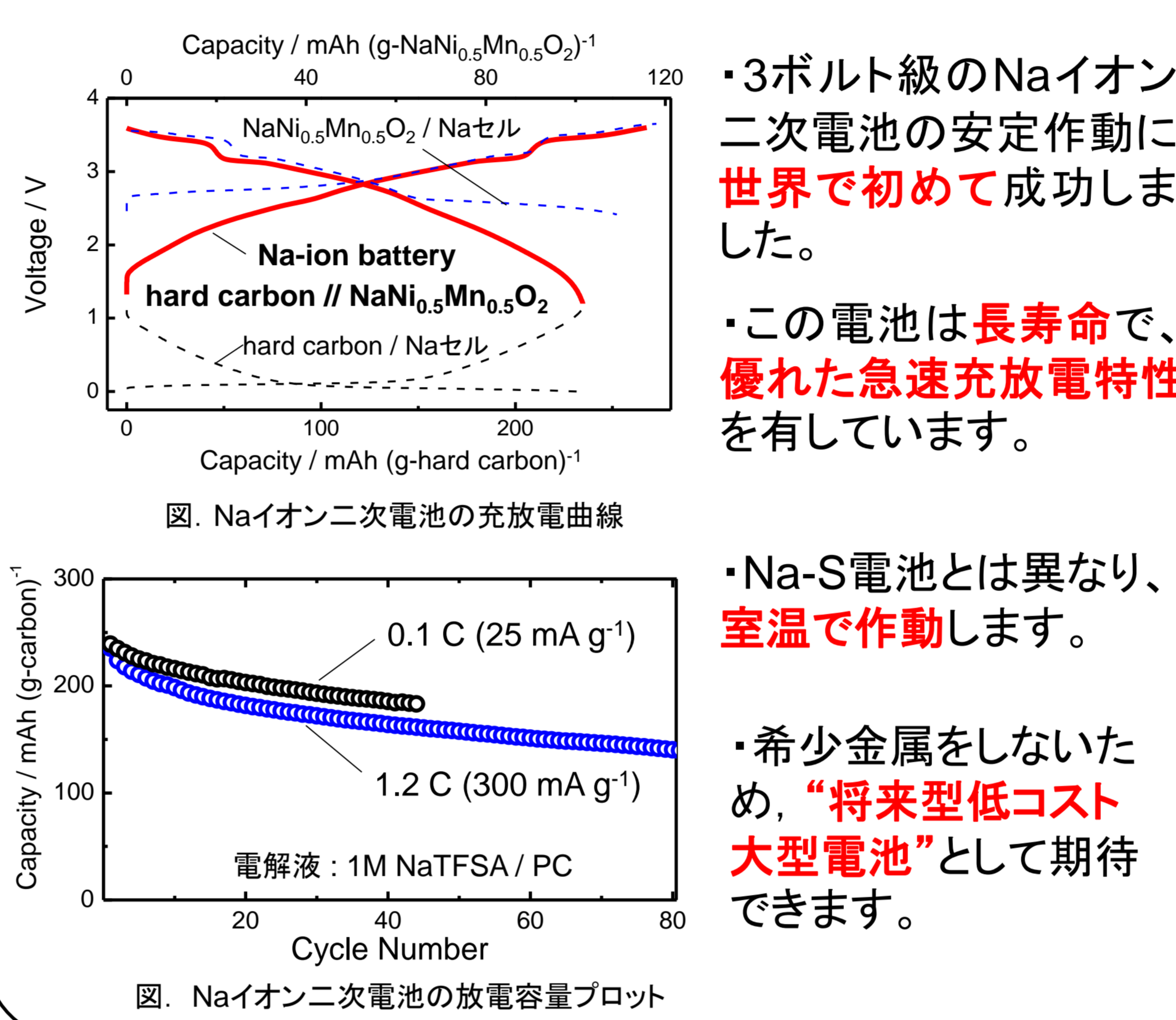


図. ナトリウムイオン電池の概略図
Ref.) *J. Electrochem. Soc.*, **162** (14) A2538 (2015). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15007 (2014). *Chem. Rev.*, **114** (23), 11636 (2014). *MRS Bulletin.*, **39**, 5, 416-422 (2014). *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **13**, 36 (2016). *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703415 (2018).

【Naイオン二次電池の作製】



・3ボルト級のNaイオン二次電池の安定作動に**世界で初めて成功**しました。

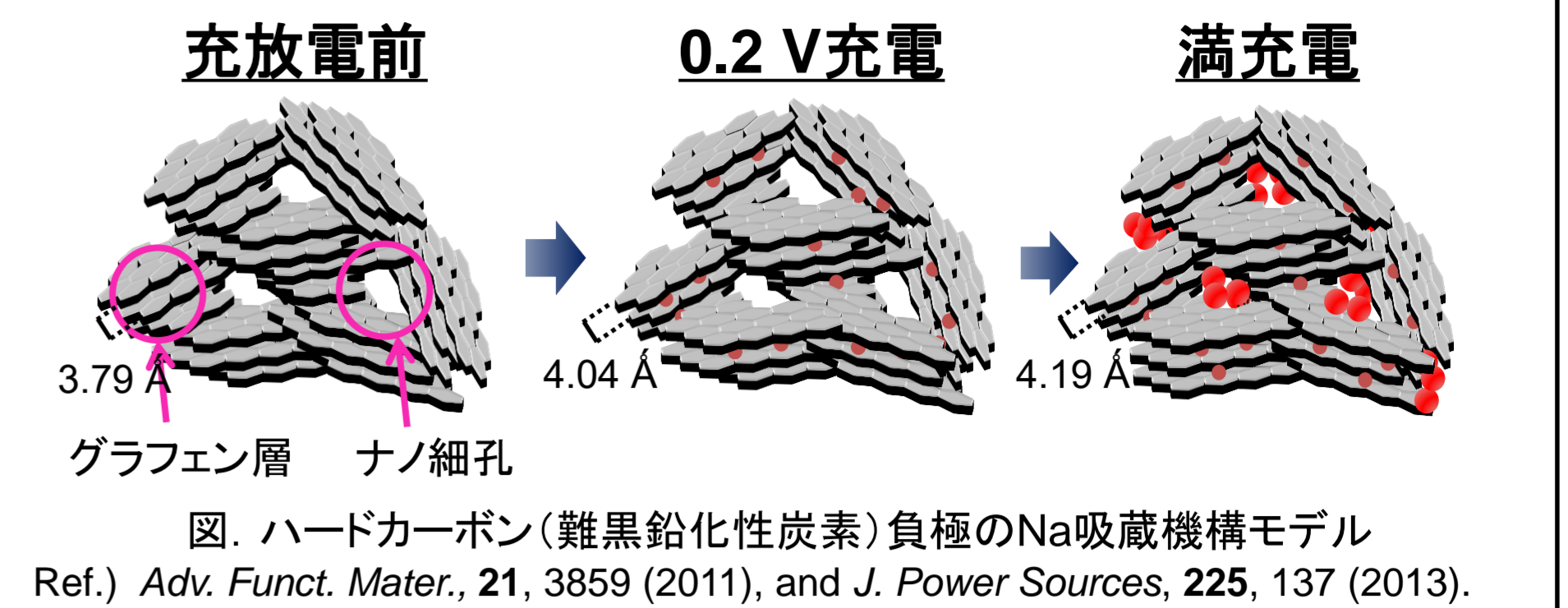
・この電池は**長寿命**で、**優れた急速充放電特性**を有しています。

・Na-S電池とは異なり、**室温で作動**します。

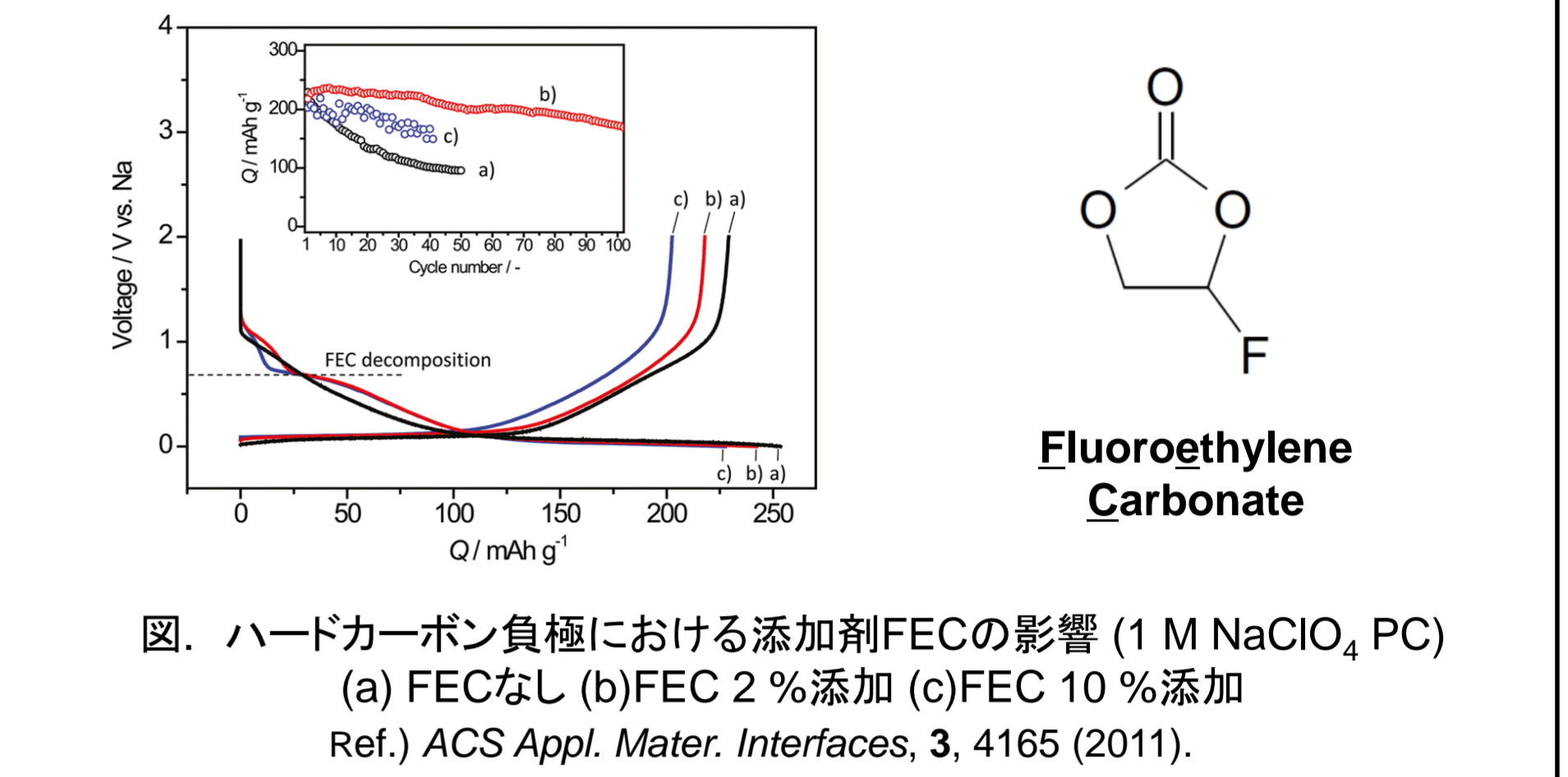
・希少金属をしないため、**“将来型低コスト大型電池”**として期待できます。

【炭素負極】

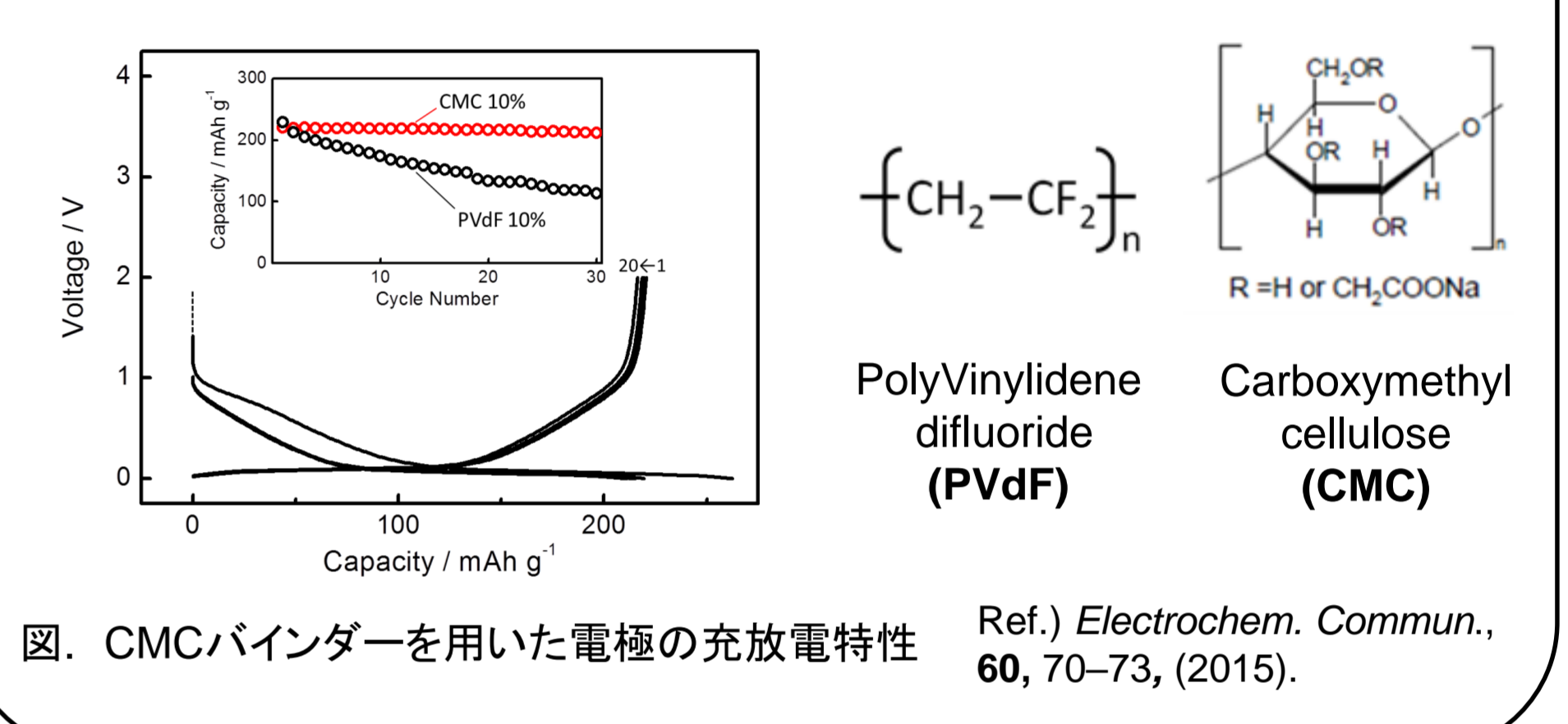
負極材料としてハードカーボンを用いることで、Naイオンを電気化学的に脱挿入できることが知られています。我々はハードカーボン負極のNa吸蔵機構や界面構造に着目して解析を行っています。



ハードカーボン負極はサイクル特性が短いという課題を抱えていましたが、電解液に添加剤FECを適量加えることでサイクル特性が向上することを発見しました。



ハードカーボン負極のサイクル特性を改善するために、結着剤(バインダー)にも着目しました。従来のポリフッ化ビニリデン(PVdF)に替えてカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いることで、サイクル特性を大きく向上させることに成功しました。



酵素型バイオ燃料電池

酵素の触媒反応を利用して、基質を酸化還元し、発電する**バイオ燃料電池**を作製しています。

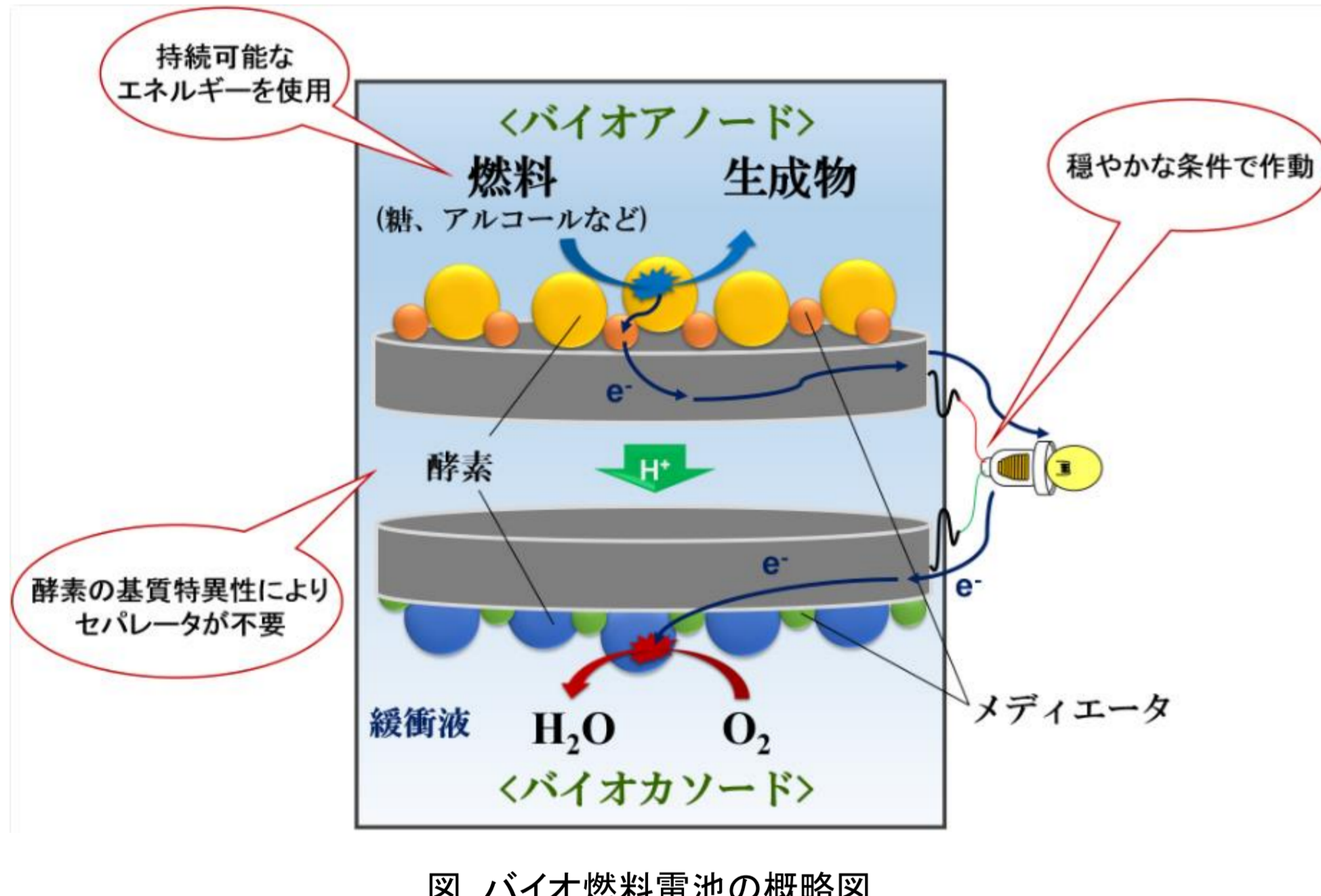


図. バイオ燃料電池の概略図

† **グルコース、フルクトース、スクロース**を燃料とする**バイオ燃料電池**の作製

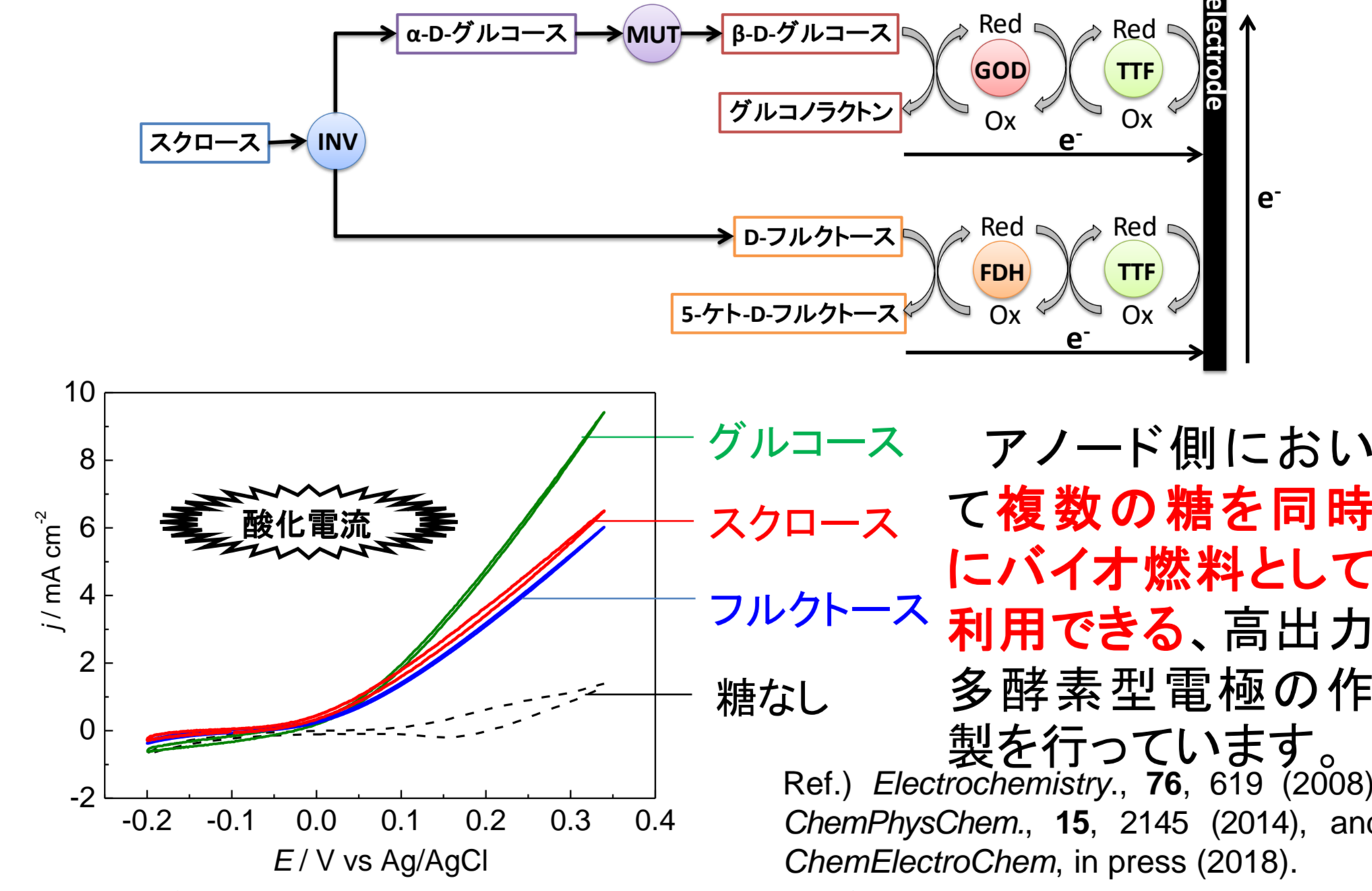


図. (上) バイオアノード上での酵素反応スキーム, (下) 各種糖に対する電流応答

† **水系バインダー**を用いた**ガス拡散型バイオカソード**の作製

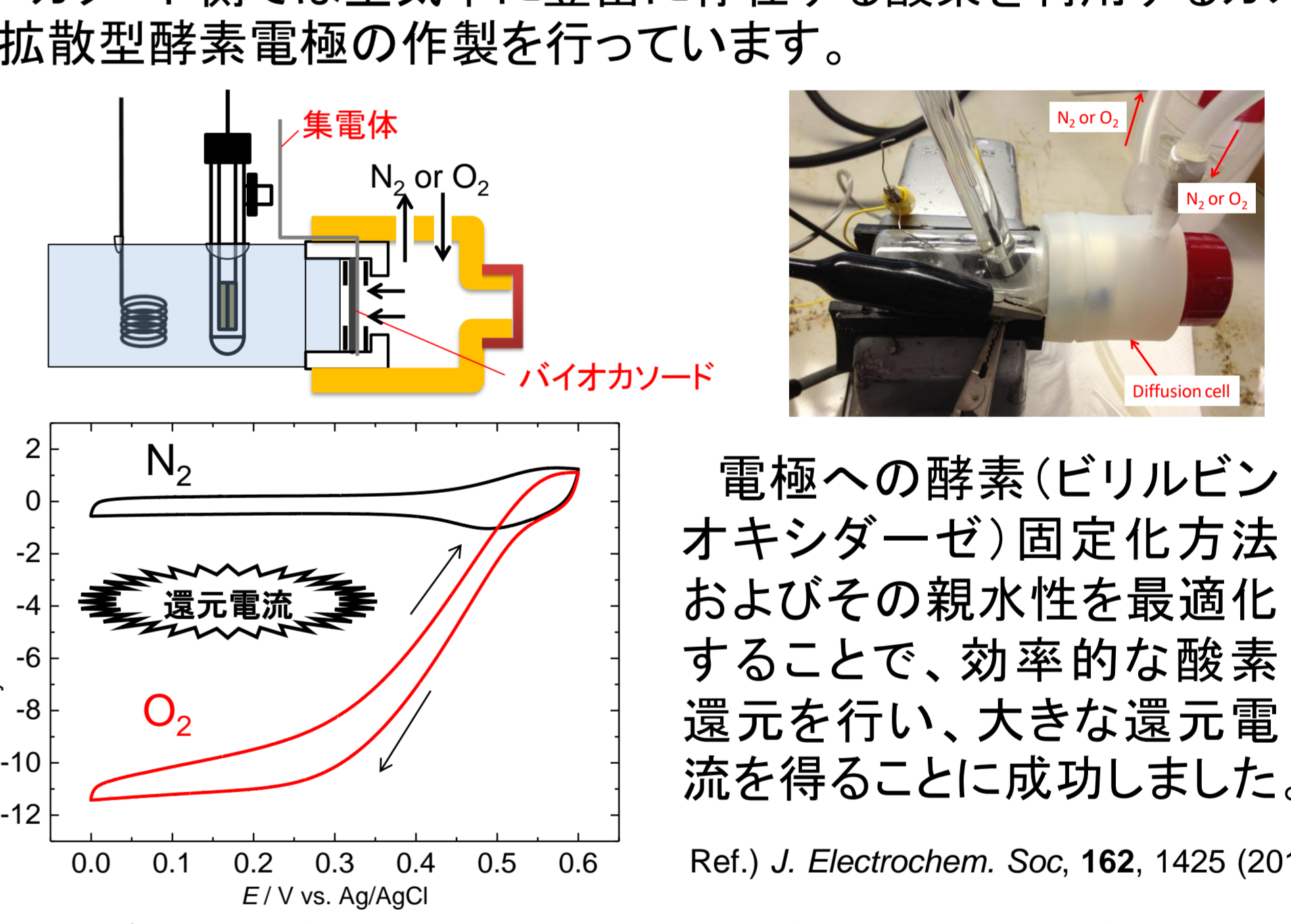


図. (上) ガス拡散型バイオカソードの電極構造, (下) 酸素に対する電流応答

高感度電気化学センサ

全固体型イオンセンサ

イオンセンサは溶液中の特定のイオンを定量するセンサで、環境分析や医療分野等で利用されています。当研究室ではイオンセンサのさらなる小型化・高性能化を目指して、上述のイオン電池の正極材料である**インサージョン材料**と、特定のイオンのみを選択的に透過する**イオン感応膜**を組み合わせた、**全固体型イオンセンサ**の作製を行っています。

(例) 全固体型ナトリウムイオンセンサ

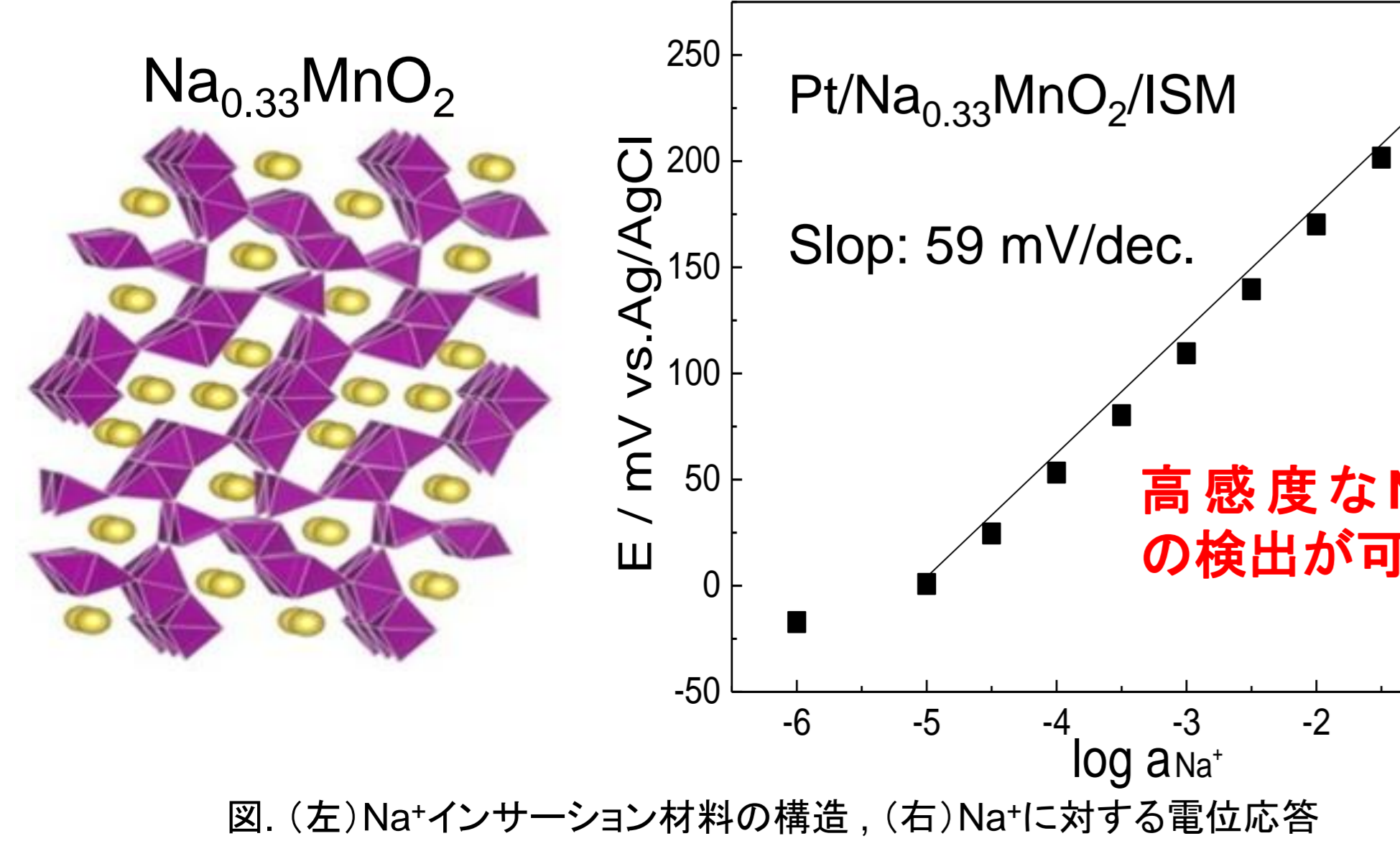


図. (左) $\text{Na}_{0.33}\text{MnO}_2$ の構造, (右) Na^+ に対する電位応答
Ref.) *Abst. of 222nd ECS meeting*, #140 (2012), *ECS Trans.*, **50**, 279 (2013), *Proceedings of the 59th Chemical Sensor Symposium, ECSJ*, Abs 39 (2015), and *Analyst*, **142**, 3857 (2017).

非酵素型グルコースセンサ

酵素はpHや温度により、その活性が大きく変化するため、酵素電極によるグルコース検出は、測定条件に限られることが欠点です。そこで、**非酵素型のグルコースセンサ**に着目することで、マンガン酸化物などの**金属酸化物**が電極触媒として、良好なグルコース応答を示すことを見出しました。

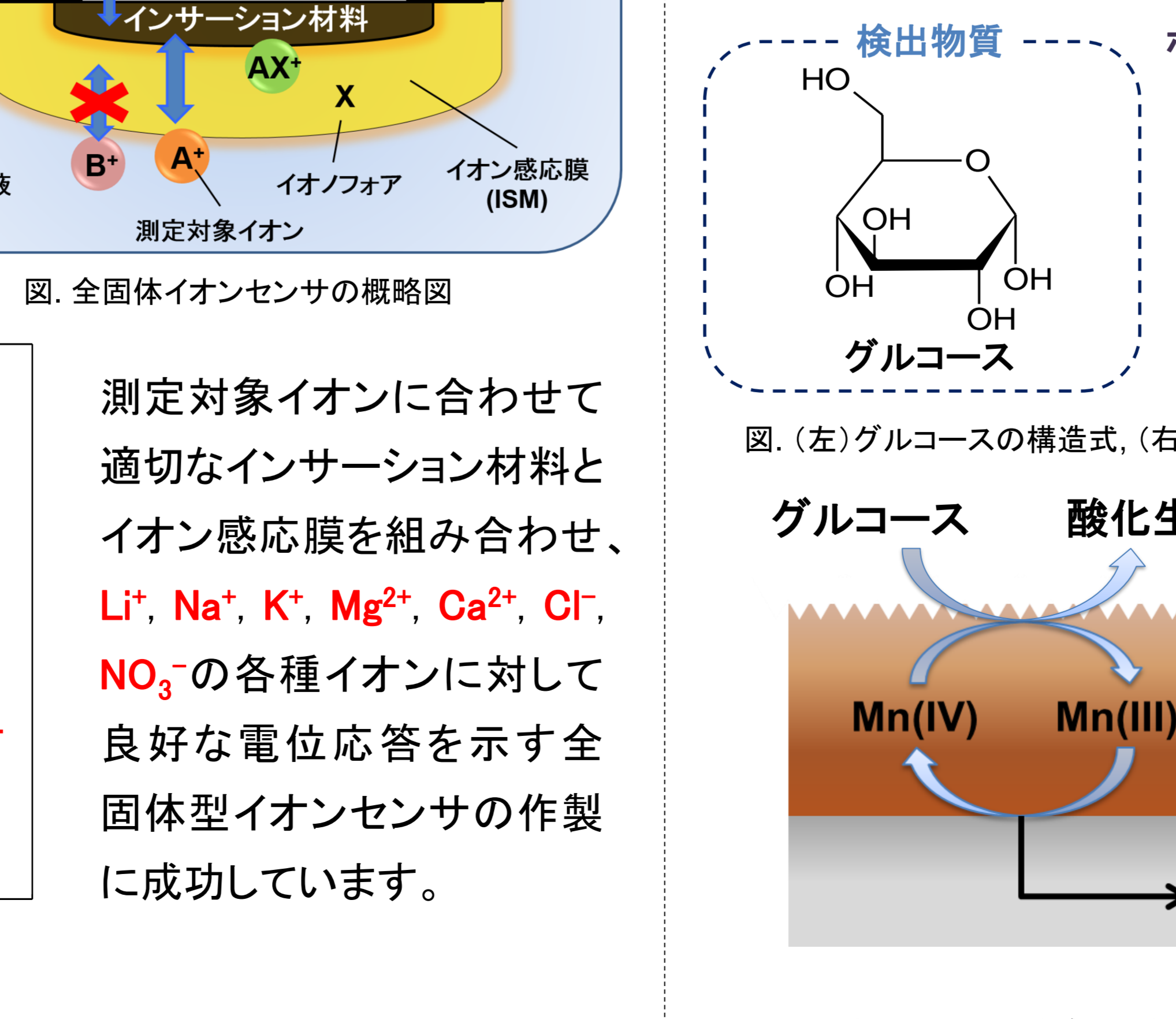


図. (左) MnO_2 による酸化スキーム, (右) PIC膜を修飾させた電解酸化マンガン(EMD)電極のグルコースに対する応答
Ref.) *Proceedings of the 57th Chemical Sensor Symposium, ECSJ*, Abs. 27 (2014).

高感度電気化学センサ

酵素はpHや温度により、その活性が大きく変化するため、酵素電極によるグルコース検出は、測定条件に限られることが欠点です。そこで、**非酵素型のグルコースセンサ**に着目することで、マンガン酸化物などの**金属酸化物**が電極触媒として、良好なグルコース応答を示すことを見出しました。

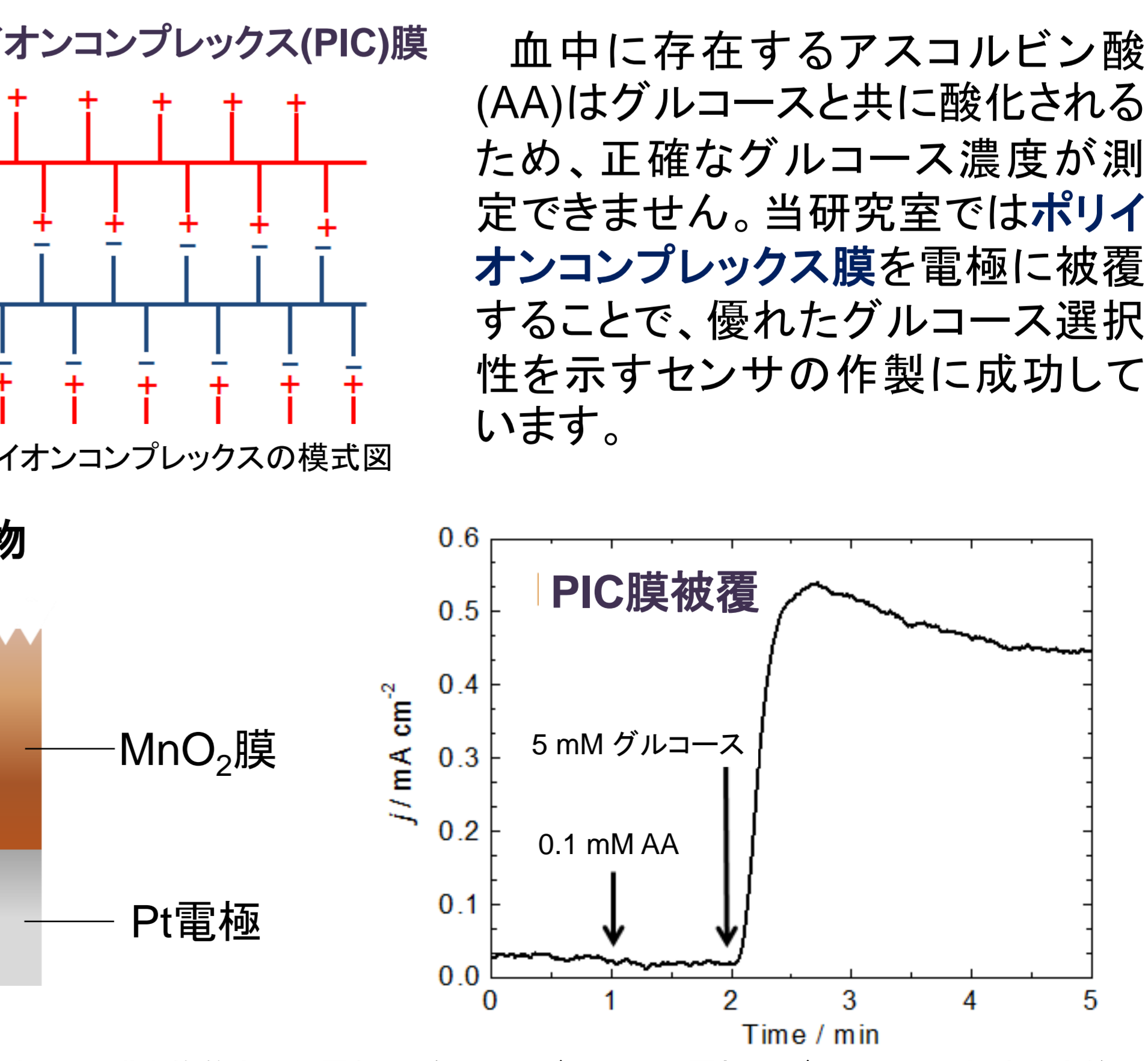


図. (左) グルコースの構造式, (右) ポリイオンコンプレックス(PIC)膜
血中に存在するアスコルビン酸(AA)はグルコースと共に酸化されるため、正確なグルコース濃度が測定できません。当研究室ではポリイオンコンプレックス膜を電極に被覆することで、優れたグルコース選択性を示すセンサの作製に成功しています。