

# SPring-8 NEWS

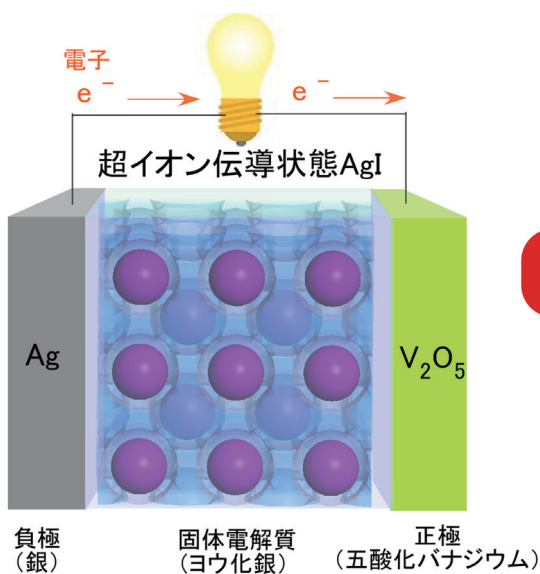
2010.3  
No.49

安全

安心

高性能

簡単作製



ヨウ化銀を用いた全固体型電池の模式図

研究成果・トピックス 2~4

～ナノテクが可能にする安全・安心な全固体型電池～

SPring-8 Flash 5

SPring-8を使った研究の受賞情報！  
・第7回ひょうごSPring-8賞  
・2009年度朝日賞

行事報告 6

市民公開講座「こんな分野もあった！あなたの知らない科学」開催

4/29(木)第18回SPring-8施設公開 6

SPring-8 News アドレス

<http://www.spring8.or.jp/ja/sp8news>

独立行政法人 理化学研究所 (RIKEN)

財団法人 高輝度光科学研究センター (JASRI)

# 研究成果 トピックス

## ナノテクが可能にする 安全・安心な全固体型電池

### 全 固体型電池への期待

私たちの身の回りには、電気製品があふれています。電気は、コンセントから取る場合もありますが、持ち歩く携帯電話やノートパソコンなどには電池が使われています。

電池は正極(プラス)と負極(マイナス)と液体の電解質\*<sup>1</sup>から構成され、電気をつくり出しています(図1)。最近、パッケージングなど電池をつくる技術も良くなりましたが、それでも、過熱による変形や膨張、発火事故は後を絶ちません。また、液漏れや車のバッテリーが寒さで凍ってしまったという経験をした人は案外多いことでしょう。こうした電池の性能や安全上の問題は、固体の電解質を使った全固体型電池が実現すれば解決されるものです。

京都大学教授で、九州大学の招聘教授を兼任している北川宏先生と九州大学の牧浦理恵特任助教は、理化学研究所の高田昌樹主任研究員と加藤健一研究員らと共同で、ナノサイズ(ナノメートルは10億分の1メートル)のヨウ化銀(AgI)を電解質として使う研究をしてきました。世

界で初めて、室温で安定な固体電解質の可能性を示したこの研究成果は、将来性が高く評価され、2009年5月の英国科学誌Nature Materialsに掲載されました。

### 分野を融合させるひらめき

電池に使われる電解質の条件は、電気をもったイオンが十分な量、十分な速さで移動することです。電解質に適した物質は、これまで液体しか見つかっていません。電解液に代用できる固体を探すということは、電解液に匹敵するイオン伝導性\*<sup>2</sup>をも

つ固体を見つけることです。

ヨウ化銀は固体でありながら液体なみの高いイオン伝導性を示す物質(超イオン伝導体)として以前から知られていました。しかし、ヨウ化銀が超イオン伝導状態になるには、147℃以上に温度を上げなければならず、実用化には至っていません。

「ヨウ化銀の物理的な性質は変えようがない」と多くの人考える中で、「ナノサイズの粒子にしたら良いかもしれない」と思っていたのが北川先生でした。化学が専門で、ナノ粒子にすると物質の性質が変わることに着目して研究していましたが、物理にも興味

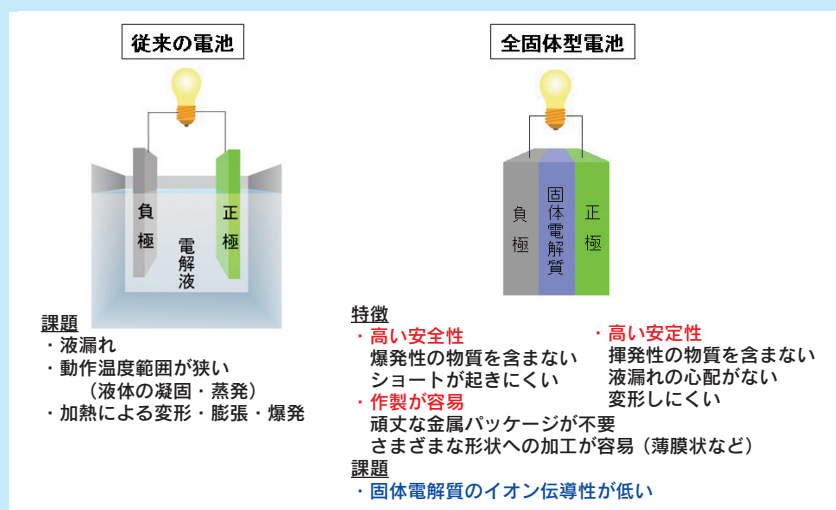


図1. 従来の電池の構造と課題(左)と全固体型電池への期待(右)  
固体の電解質が見つければ、電池はより安全で使いやすくなる。

この記事は、京都大学教授(大学院理学研究科 化学専攻)で、九州大学の招聘教授(大学院理学研究院 化学部門)を兼任している北川宏先生にインタビューして構成しました。

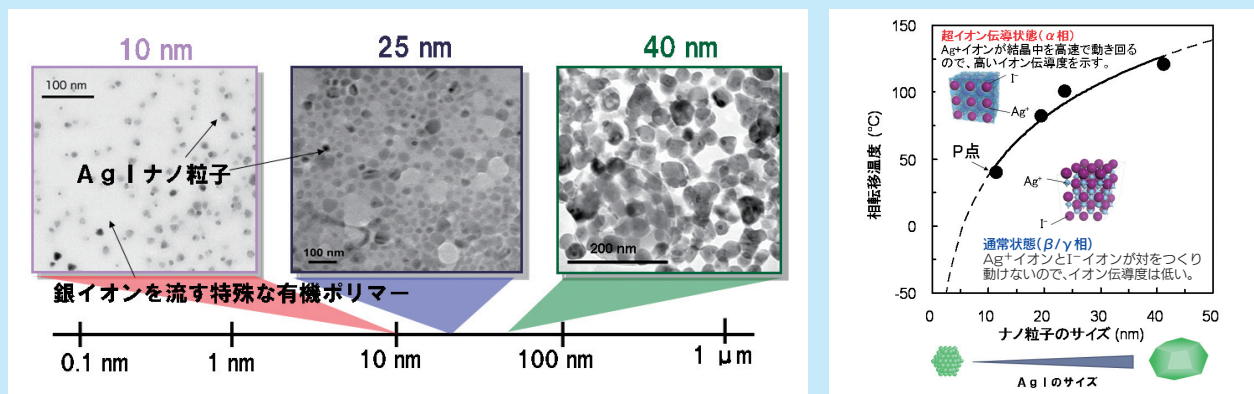


図2. 作製したヨウ化銀 (AgI)のナノ粒子 (写真) と各ナノ粒子が超イオン伝導状態になる相転移温度 (グラフ)。AgI粒子の状態は、温度を上げると通常状態 (β/γ相) から超イオン伝導状態 (α相) に相転移し、その粒子が小さいほど、相転移温度は低くなる。

があり学会に足を運んでいました。物理の世界で、ヨウ化銀が固体電解質になりうるかもしれないと期待されながらも、“温度を下げる”という課題を克服できないことを知って、ナノ粒子にすることを考えたのです。金をナノ粒子にすると融点が下がることなどを知っていた北川先生にとっては、ごく自然の発想だったと言います。

### ヨウ化銀のナノ粒子

「実用化を考えると、ヨウ化銀をナノ粒子にするのが難しくては困ります」。試行錯誤の末、硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)水溶液とヨウ化ナトリウム(NaI)水溶液と有機ポリマー・PVP(ポリ-N-ビニル-2-ピロリドン)の水溶液を常温常圧下で混合して、ろ過、乾燥させるという簡単な方法で、つくることがわかりました。PVPに保護されたヨウ化銀のナノ粒子は、安定性が高い上に、サイズも揃った良質なものです。また、硝酸銀とPVPの比率など、作製条件を変えることで、異なる粒子サイズをつくり分けることもできます。

こうして、直径40ナノメー

トルから10ナノメートルの範囲でいろいろな大きさの粒子をつくり、それぞれが超イオン伝導状態になる温度を調べました(図2)。その結果、粒子サイズが小さければ小さいほど、超イオン伝導状態になる相転移温度が低くなりました。特に10ナノメートルまで小さくすると、室温に近い40°Cにまで下がることがわかり、実用化も視野に入ってきました。

### 世界が認める研究成果

なぜナノ粒子にすると、より低い温度で超イオン伝導状態になるのでしょうか。この問いに答えるために、SPring-8の粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2で構造解析を行いました(写真1)。

ヨウ化銀は、正の銀イオン(Ag<sup>+</sup>)と負のヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>)からできたイオン性化合物です。ヨウ化銀は室温では、β相とγ相と呼ばれる状態で存

在し、どちらもイオン伝導性に乏しい状態です。温度を上げるとヨウ化物イオンの間を銀イオンが液体のように高速で動き回るα相と呼ばれる状態になります。このような状態(α相)は副格子融解と呼ばれ、超イオン伝導状態を示します。通常、ヨウ化銀が完全にα相になるには、147°Cまで温度を上げなければなりません。しかし、粒子をナノサイズにすれば、より低い温度でα相になるのです。

これらαβγ3つの相の比率は温度によって変化します。α相が占める割合が大きいほどイオン伝導性が高いと予想されますが、それを明らかにするためには、αβγの比率がわからなければなりません。これら3つ

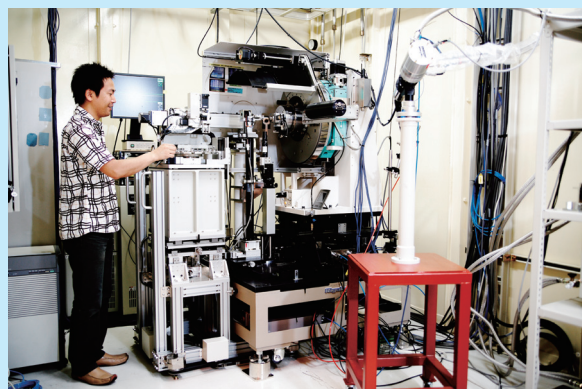


写真1. ヨウ化銀ナノ粒子の構造解析に使われた粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2 (撮影: 吉岡悟)。

の相の結晶構造はそれぞれ異なります。BL02B2は、物性に関連した精密な結晶構造解析に適していて、 $\alpha\beta\gamma$ 相がそれぞれどのように存在するかまで詳細な構造解析が可能です。図2のグラフに示すP点では、直径約10ナノメートルのヨウ化銀をいったん190°Cに加熱したのち、約40°Cまで温度を下げ測定したところ、超イオン伝導状態を示す $\alpha$ 相の占める割合は70.7%、 $\beta$ 相は18.4%、 $\gamma$ 相は10.9%でした。

「イオン伝導性と構造の相関に関するデータは、Nature Materialsでも高く評価されました」と北川先生。世界のトップ科学雑誌が求めるデータの質

はますます高くなっています。

## 実用化まであと一歩

北川先生は、ヨウ化銀のナノ粒子を使った全固体型電池とはどのようなものになるか、具体的に考え始めています（表紙）。負極の銀がイオンになり、その際に放出された電子が電気として使われます。負極の銀イオンは固体電解質のヨウ化銀の中を移動して正極の五酸化バナジウムに到達します。

今回の研究で、直径10ナノメートルのヨウ化銀は、 $\alpha$ 相が全くない4°Cでも、従来のヨウ化銀の10万倍のイオン伝導性を示すことがわかりました。この値は十

分に実用に耐えうるものです。どうしてこのような現象が起こるのか、そのメカニズムを解明するために、SPring-8での解析が続けられています。また、10ナノメートルよりも小さな粒子については、さらに低い温度で高いイオン伝導性を示すことが予想されるだけに、結果を知りたい気持ち

がはやります。ただこれらの実験は全て、交流電流で行われたもので、電池として利用するには直流電流についての検討が必要です。実用化にはもう少し時間がかかりそうですが、私たちの生活をより安全にしてくれる全固体型電池の研究は、その実現に向けて着々と進められています。

## コラム

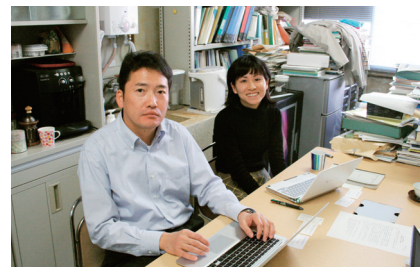
### “これだ” と思ったらとことんやる

かつて、ある本に成功の必須条件として「人間性」をあげました。人間性が良ければ、いろいろな出会いがあり自分を助けてくれるからです。一緒に研究している牧浦先生は、筑波大学で助教をしていた頃の学生で、いったん企業に就職しましたが、もっと基礎に重点を置いた研究を行いたいと、大学に移ることを決めました。

知識や考え方を学べるからと、分野に関わらず多くの学会に出入りするのも出会いを求めてのことです。学生にも「他流試合してきなさい」と勧めます。

出会いは研究の場に限ったものではありません。「お互い何をしているかも知らない者どうしが話をするのも良いものです。研究の日々で世間からずれてしまった感覚を修正してくれませ」と息抜きで立ち寄る飲み屋での会話も大事です。

最後に「学生時代には愛車で、7年間に地球7周に迫る27万キロメートルも走りました」と話してくれた北川先生からは、「これだ」と思ったらとことんやり通す人柄がにじみ出ていました。



北川宏先生（左）と牧浦先生。互いに認め合い研究を進めています。

## 用語解説

### \*1●電解質

陽イオンと陰イオンとに電離する物質。液体の場合を特に、電解液という。

### \*2●イオン伝導性

固体または液体中でイオン化物（イオン状態の原子または分子）が移動する性質。イオン伝導度（S/cm）という値で表され、値が大きいほど高速でイオン化物が移動でき、電池などに適している。

取材・文：サイテック・コミュニケーションズ 池田亜希子

## SPring-8を使った研究の受賞情報！

### 第7回ひょうごSPring-8賞

ひょうごSPring-8賞は、社会全体に対してSPring-8への認識と知名度を高めることを目的として兵庫県が設置した賞で、産業への応用等社会全般の発展に寄与する研究成果をあげられた方を毎年表彰しています。

受賞者：尾崎 哲也  
株式会社 ジーエス・ユアサ コーポレーション  
研究開発センター第二開発部リーダー

受賞内容：「ニッケル水素電池の高容量化と長寿命化」

ニッケル水素電池は、極めて大きな市場規模が期待されますが、蓄電性能が技術的に限界に達し、加えて自己放電が大きいと、さらなる技術的な性能向上が必要とされていました。

尾崎氏はSPring-8を用い、ニッケル水素電池の劣化につながる原因を解明し、合金化や元素の置換により世界初の「ポリタイプ積層水素吸蔵合金」を開発、ニッケル水素電池に採用しました。これにより市販化されたニッケル水素電池は、従来品の蓄電性能を20%上回り、機能を改善することに成功、従来のアルカリ乾電池が使用されている機器に幅広く活用される等、大きな経済効果が期待されます。これらの点が評価され、今回の受賞となりました。

授賞式は2010年2月5日に兵庫県公館にて行われました。

(広報室)



提供：兵庫県

### 2009年度朝日賞

朝日賞は学術、芸術などの分野で傑出した業績をあげ、わが国の文化、社会の発展、向上に多大の貢献をされた個人または団体に贈られる賞です。

受賞者：豊島 近 東京大学  
分子細胞生物学研究所 教授

受賞内容：「カルシウムポンプ作動機構の解明」

カルシウムポンプとは細胞膜に埋め込まれたタンパク質で、ATP（アデノシン三リン酸）の加水分解によるエネルギーを利用し、カルシウムイオンを濃度の低い細胞外から細胞内に取り込む重要な働きをしています。筋肉の収縮は、カルシウムイオンが貯蔵庫である筋小胞体から放出されることで起こりますが、このタンパク質が放出されたイオンを筋小胞体中に汲み戻すことによって、筋肉の弛緩をもたらします。

豊島教授のグループは、困難なことで知られる膜タンパク質の結晶化に取り組み、独自の技術を開発して、2000年に最初の「カルシウムイオン結合状態」のカルシウムポンプタンパク質の構造決定に成功しました。その後もSPring-8を用いてイオン輸送の反応サイクル全体をほぼカバーする9つの中間状態の結晶構造を決定し、その作動機構を解明しました。このサイクル中での構造変化の大きさは誰も予想し得なかったものであり、多くの派生的研究を促進するなど、構造生物学に多大なインパクトを与えました。これらの業績が評価され、今回の受賞となりました。

贈呈式は2010年1月28日に東京・日比谷の帝国ホテルにて行われました。

(広報室)



# 行事報告

## 市民公開講座「こんな分野もあった！あなたの知らない科学」開催

「第23回日本放射光学会」の年会にあわせて、2010年1月9日姫路市民会館において、多くの方々に身近な科学に触れていただくと同時に、SPRING-8施設内に現在建設中のXFEL(X線自由電子レーザー)を、一般の方々にも理解していただくことを目的とした市民公開講座「こんな分野もあった！あなたの知らない科学」を開催しました。西播磨地域を中心に兵庫県内外から合計343名の方にご参加いただきました。

できました。

講演会は、理研の辨野(べんの)義己特別招聘研究員による「見た目年齢は“腸”で決まる！～大切な腸内環境コントロール～」と題して、食事や運動によって若々しさや健康を保つことができるということや、腸内環境の変化は便によってセルフチェックできるというお話がありました。続いて、「X線解体系新書～レントゲンからXFELまで～」と題して、XFEL計画合同推進本部の北村英男グループディレクターから、レントゲンによるX線の発見から、最先端のX線発生装置であるXFEL計画の概要についての講演を行いました。



講演終了後、ご参加いただいた方々より多くのご質問をいただき、多くの方が健康に関する科学やX線にご興味をお持ちのことがよくわかりました。今後も多くの方に楽しんでいただけるイベントを通して、SPRING-8やXFELの研究活動等へのご理解を得られるように努めていきたいと考えています。

(理研/JASRI XFEL計画合同推進本部)

## お知らせ 第18回SPRING-8施設公開 -たんけん・発見、科学の最先端！-

SPRING-8では、以下の通り「SPRING-8施設公開」を実施いたします。みなさまのご来場をお待ちしております。

○日 時：2010年4月29日(木・祝日) 9時30分～16時30分(受付は15時30分まで)

○場 所：SPRING-8

○入場料：無料(お気軽にお越しください)

○内 容：施設の公開、科学実演・工作、科学講演会、見学ツアー、パネル展示など

○問い合わせ先：(財)高輝度光科学研究センター 広報室

TEL：0791-58-2785 FAX：0791-58-2786

e-mail：openhouse10@spring8.or.jp

URL：http://www.spring8.or.jp/ja/news\_publications/events/open\_sp810

○備 考：案内チラシが完成しました！チラシ送付を希望される方は上記問い合わせ先へご連絡ください。

スケジュールやイベントなど詳細はホームページに随時掲載していきます。



## SPRING-8 Newsの感想をお聞かせください！

SPRING-8 Newsでは「読者アンケート」を実施しています。

[http://www.spring8.or.jp/ja/sp8news\\_questionnaire](http://www.spring8.or.jp/ja/sp8news_questionnaire)

SPRING-8 Newsで今後取り上げてほしい内容や、感想など皆様のご意見をお待ちしております。

## 施設見学の申し込み方法

見学のお申し込みについては、電話で広報室までお問い合わせ下さい。また、以下ホームページからもお申し込みいただけます。

(財)高輝度光科学研究センター 広報室

電話番号:0791-58-2785

ファックス番号:0791-58-2786

URL:<http://www.spring8.or.jp/ja/sitetour>

編集 SPRING-8 News 編集委員会

発行 **財団法人 高輝度光科学研究センター**  
Japan Synchrotron Radiation Research Institute  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号  
TEL(0791)58-2785 FAX(0791)58-2786 E-mail:kouhou@spring8.or.jp

広報室

ホームページアドレス  
<http://www.spring8.or.jp/>