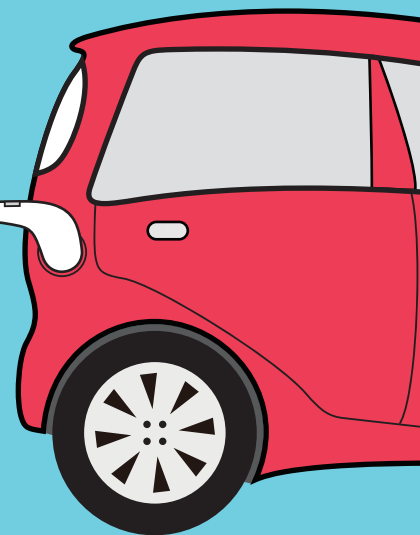


SPring-8 NEWS

66
2013.1



2 研究成果・トピックス

レアメタルフリーのナトリウムイオン蓄電池を実現
～次世代蓄電池をめざして～



SPring-8 News アドレス

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

SPring-8 独立行政法人 理化学研究所 (RIKEN)
登録施設利用促進機関
公益財団法人 高輝度光科学研究センター (JASRI)

5 SPring-8 Flash

次世代電池開発に向けた研究環境の整備が進む
第10回ひょうごSPring-8賞

6 お知らせ

第5回サイエンスフェア in 兵庫に出展します
研究者インタビューのお知らせ!

研 究 成 果 ・ ト ピ ッ ク ス

レアメタルフリーのナトリウムイオン蓄電池を実現 ～次世代蓄電池をめざして～

地殻に存在するリチウムはわずか0.002%

電気自動車の動力として、また、自然エネルギー普及の根幹技術として欠かせない蓄電池。現在、蓄電池の一種として広く用いられているのがリチウムイオン電池（図1）で、ご存じのように携帯電話やモバイルパソコンの小型電源（～10Wh※¹）から、電気自動車に利用される大型電源（～20,000Wh）までじつに幅広く利用されています。全世界におけるリチウムイオン蓄電池の生産量は年に30億個にも上りますが、今後はさらに、電気自動車などの普及を受けて、その需要は拡大の一途をたどると考えられます。

ところが、リチウム元素は地殻中にわずか0.002%しか存在しないレアメタル。現在、日本はその全量をチリなどからの輸入に依存しており、また産出国が限られることから、政情などに価格が左右されているのが現状です。一方、東日本大震災以降、電気自動車や余剰電力を蓄えて有効活用するスマートグリッドシステムなどの技術開発に、より一層の期待が寄せられています。しかし、余剰電力や自然エネルギーを蓄えられる1000 kWh級の超大型の蓄電池にリチウムを用いることは、コスト的にも

資源的にも、非常に難しい状況になっています。

正極材料も レアメタルフリーに

そこで現在、リチウムに代替できる元素の検討が進められています。同じアルカリ金属で、性質が似ており、日本においても無尽蔵で安価な資源であるナトリウムに着目して研究を進めてきたのが、東京理科大学の藪内直明さん（総合研究機構講師）と駒場慎一さん（同大学理学部応用化学科准教授）です。

「1980年代にナトリウムを用いた研究はなされていたのですが、単位質量あたりの蓄電量が少なく、実用化のメリットはないと考えられてきました。そうしたなかで私たちのグループは、2009年に正極材料にナトリウムを用い、実用化の要となる常温で動作するナトリウム

イオン電池の立証に成功しました。ただこのときは、正極材料での電荷の出入りに別のレアメタルであるニッケルが必要だったのです。今回は、このニッケルの代わりに一般的な材料である鉄やマンガンなどを採用することにより、完全なレアメタルフリーを実現しました」と藪内さんは言います。

現在、リチウムイオン電池にもコバルトやニッケルなどのレアメタルが使われています。これらの金属はリチウム以上に希少で、価格の上昇が続いていま

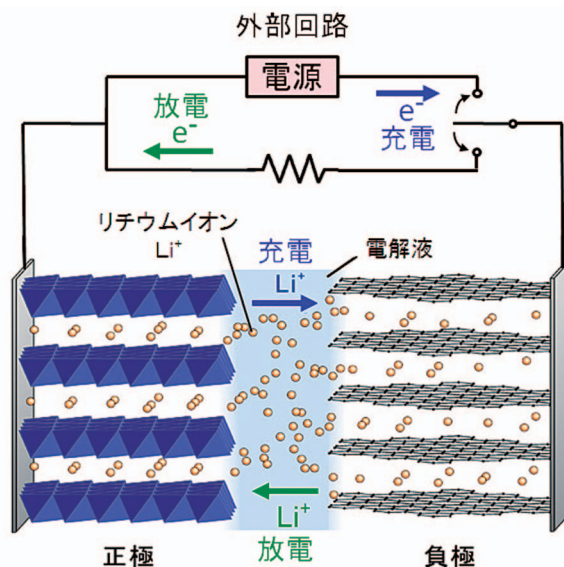


図1. リチウムイオン電池の動作原理模式図
リチウムイオン Li^+ と電子 e^- の移動により充放電が行われる。
・電極：リチウムイオンと電子を吸蔵・放出する
・電解液：リチウムイオンは通すが、電子は通さない
・外部回路：電子は通すが、リチウムイオンは通さない

この記事は、東京理科大学 藪内直明講師と駒場慎一准教授にインタビューして構成しました。

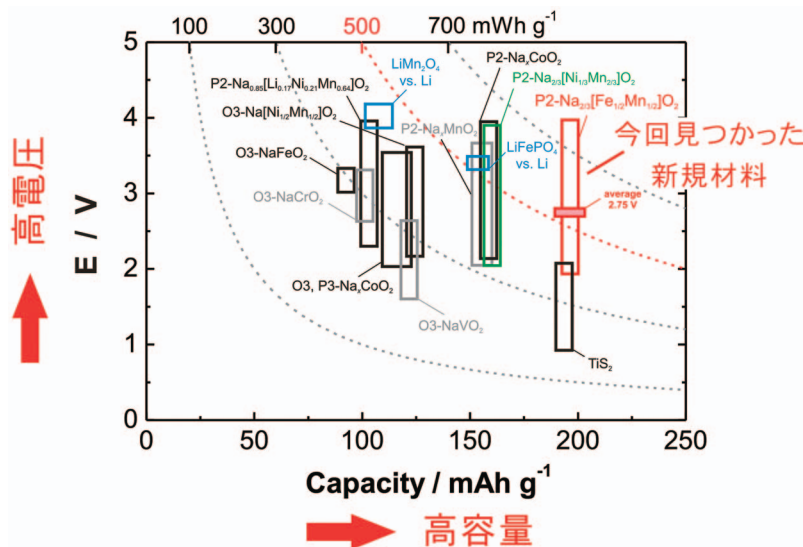


図2. 各種ナトリウム含有正極材料の単位質量（グラム）あたりの蓄電量の比較

す。レアメタルフリーの蓄電池の実現は、今後のエネルギー政策をも左右する大きな使命でもあり、藪内さんらの研究は大いに注目を集めています。

新たな層状構造を発見

ところで、蓄電池とはどのようなしくみになっているのでしょうか。

たとえば、リチウムイオン蓄電池の場合、正極にリチウム金属酸化物を用い、負極に炭素材料を用いるのが主流です。電池を充電すると、酸化により正極のリチウムイオンが引き抜かれ、有機溶媒である電解液を通り負極へ移動します。逆に電池を放電すると、負極からリチウムイオンが放出されて、正極に入ります。このときの電荷の吸蔵・放出に伴う電位差が電圧となって取り出せるというわけです。

現状の市販のリチウムイオン蓄電池は4V程度ですが、今回、藪内さんらが開発したナトリウムイオン蓄電池は平均3V程度。ただし、容量を増やして、現在の電気自動車のリチウムイオン蓄電池と同等程度の蓄電量を得るこ

とができる可能性を示しました。

その要となったのが、正極材料として必要な層状構造の新たな材料を発見した点にあります（図2）。

「これまで、鉄系の層状酸化物としては、ナトリウム鉄酸化物（ NaFeO_2 ）が知られていましたが、蓄電量が少なく、一般的なリチウムイオン電池の正極材料の6割程度の蓄電量しか得ることができませんでした。今回は、鉄を50%ほどマンガンに置き換えることで、従来とは異なる層状構造（ $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ ）の合成に成功し、これにより蓄電量を増やすことができました」と藪内さんは説明します。

従来は、ナトリウムイオンが8面体を形づくり、その頂点に

酸素が結合していましたが、今回発見された新しい鉄系の層状材料は、ナトリウムイオンの形が三角柱になっていて、その頂点に酸素が結合している点がポイントです。結果として金属層どうしによる静電反発※2が大きくなり、従来よりも層間距離が広がります。これにより、大きな元素であるナトリウムにとっては動きやすくなるとともに（図3）、多くのナトリウムイオンを吸蔵できることから蓄電量が向上します。

詳細な構造解析で性能向上をめざす

結果として、鉄やマンガンのような豊富かつ身近な材料で、しかもリチウムをナトリウムに置き換えるだけというシンプルな発想により成果を得ることができましたが、これらの材料にたどり着くまでには、あらゆる元素を試し、試験を繰り返すという地道な努力がありました。

結晶構造を解析するために使用したのは、SPring-8のビームラインBL02B2のX線粉末結晶構造解析装置です。測定に使用するのはコイン型の小さな電池のため、解析に使える試料は1mgにも満たないほど。それでも、SPring-8のX線は非常に輝度が高いため、詳細な構造解析

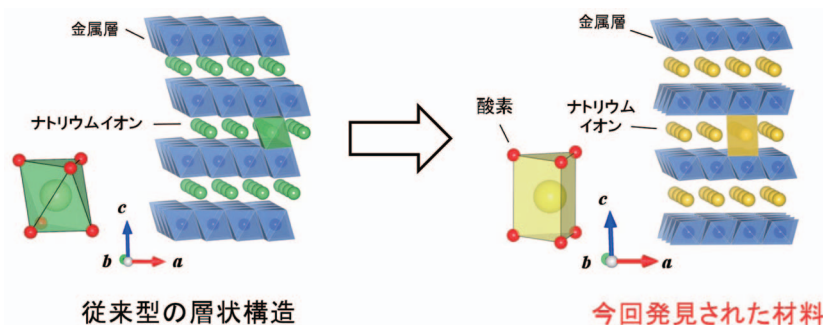


図3. 従来型層状酸化物（左）と今回発見された新規鉄系層状材料（右）の比較。ナトリウムイオンに対する酸素の配置が異なっている。

が可能でした。

「以前なら測定できないほどの少量の試料でも、SPring-8なら1試料につき5分もあれば計測でき、積層状態が変わった後の構造まで詳細に見てとることができます。何度も吸蔵・放出を繰り返す中で、構造がどのように変わって、劣化につながるのかという科学的なデータ解析まで行うこ

とができました。SPring-8での計測は年に2～3回におよび、一度に40～50種類もの試料を持ち込んで臨んだほどです」と藪内さん。

詳細な分析結果のかいあって、藪内さんらの研究は、2012年5月に英国の科学雑誌『Nature Materials』に掲載され、蓄電池の新しい技術として世界中から

大きな注目を集めることになりました。

現在、5年後の実用化を見据えて、企業と連携して、さらなる性能向上をめざすとともに、蓄電量を増やすために、負極材料の研究にも取り組んでいます。負極材料の分析にも、まだまだSPring-8が活躍することになりそうです。

用語解説

*1 Wh

電力量を表す電気の単位で、エネルギーの総量を表す。1Whは、1ワットの電力を1時間で消費、もしくは発電したときの電力量。

*2 静電反発

静止した電荷によって引き起こされる物理現象のこと。微粒子の表面に帯びたプラスかマイナスの電気（電荷）を原因とする反発力。静電気。

column コラム 自分の道を信じる

駒場さんが研究を始めた当初は、ナトリウムは蓄電量が少ないこともあって、誰も見向きもしない材料だったそうです。とくに金属ナトリウムの安全性が疑問視されていたことから、実用化には否定的な声が多かったのです。

「誰も見向きもしないような研究であっても、自分の道を信じて進んでいけば、日の目を見ることができるんだということを今回実感しました。

そもそもリチウム蓄電池も当初は、電圧が高すぎるため実用化できないと言われていました。それを91年にソニーが市販化に成功し、以来、性能の向上に努めてきました」と駒場さんは言います。

ちなみに、90年に世界で初めてニッケル水素電池の量産化を手掛けたのも、松下電池工業と三洋電機という日本の企業でした。さらに遡ってみれば、乾電池の発明者は日本人で東京理科大(当時の東京物理学校)ゆかりの屋井先蔵です。

「1880年代、当時の電池は液体を使う湿電池だけでしたが、屋井は1887年に世界で初めて、液漏れを防止する乾電池を発明しました。このように、乾電池の研究は日本人がリードしてきた歴史がある。これからも、日本が蓄電池の分野のけん引役となれるよう、研究にまい進していきたいと思います」と、駒場さんは力強く語ります。



藪内さん（左）と駒場さん（右）。負極材料でも、近い将来、皆さんが驚くような発表ができればと思っています。

取材・文：サイテック・コミュニケーションズ 田井中 麻都佳

次号研究成果・トピックス予告

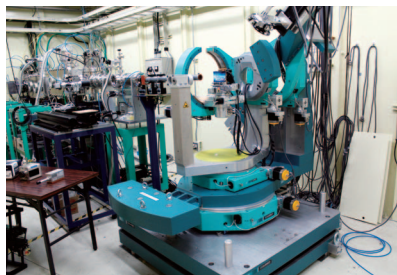
水素イオンを通すタンパク質がペアで働く仕組みを原子レベルで解明！

－体温を上げてバイ菌から身を守る仕組みがわかった－（仮題）

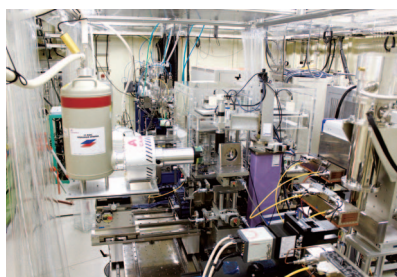
SPring-8 Flash

次世代電池開発に向けた研究環境の整備が進む

SPring-8では、低炭素社会の実現を目指して、高性能電池の開発に向けた研究が加速しています。最近この研究に取り組む2本のビームラインが相次いで完成しました。2012年4月に革新型蓄電池先端科学基礎研究ビームラインBL28XU、そして2013年1月から先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームラインBL36XUが本格稼働します。



BL28XU 実験ハッチ内部



BL36XU 実験ハッチ内部

BL28XUは、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のRISING事業（オールジャパン体制で取り組んでいる産官学連携プロジェクト）の一環として、中核研究機関である京都大学がSPring-8に建設したものです。ここでは、一回の充電でガソリン車に匹敵する距離の走行を可能とする革新型蓄電池の実現を目指した研究が進められています。

BL36XUは、NEDOの「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発」プロジェクトの一環として、電気通信大学と分子科学研究所が中心となり建設されました。ここでは、燃料電池に用いられているPt（白金）をはじめとする電極触媒の耐久性の向上と高性能化を実現するための研究が進められていきます。

なお、SPring-8ホームページ「光のひろば」では、両プロジェクトを牽引される小久見善八先生と岩澤康裕先生のインタビュー動画も公開しておりますので、ぜひ併せてご覧ください。

（広報室）

第10回ひょうごSPring-8賞

ひょうごSPring-8賞は、兵庫県からSPring-8を活用して社会経済の発展に寄与することが期待される研究成果をあげた方に対して贈られるものであり、2012年度は以下2名が受賞されました。

第10回ひょうごSPring-8賞

受賞者：岸本 浩通 住友ゴム工業株式会社 材料開発本部 材料第三部 主査
テーマ：低燃費タイヤ開発への貢献

岸本氏のグループは、SPring-8の高輝度X線の特性を活かし、ゴムに添加した粒子が内部で形成する構造を解析し三次元構造を可視化することで、従来製品より自動車の燃費を約6%低減させるタイヤの開発に大きく貢献しました。

なお、本成果は本誌No.63で取り上げました。また、岸本氏へのインタビュー動画や施設公開時の講演も動画で公開しておりますので、併せてご覧ください。



岸本浩通氏

第10回ひょうごSPring-8賞・奨励賞

受賞者：高木 由紀夫 エヌ・イー ケムキャット株式会社 触媒開発センター
副センター長
テーマ：第一級アミン合成および鈴木カップリング用Pd触媒の開発

自動車排ガス触媒は、自動車の排ガス浄化に加えて、医薬品、化学品などの製造に広く用いられています。高木氏のグループはSPring-8の放射光を用いることにより、Pd（パラジウム）工業触媒の合金化や担体材料による触媒構造の変化を調べ、触媒性能の関係を明らかにし、産業界のニーズにあった工業触媒の開発に大きく貢献しました。

（広報室）



高木由紀夫氏

お知らせ

第5回サイエンスフェア in 兵庫に出展します

「第5回サイエンスフェアin兵庫」が平成25年1月20日（日）に神戸国際展示場第2号館において開催されます。文部科学省からスーパーサイエンスハイスクール（SSH）の指定を受けている兵庫県下の8つの高等学校が、理数教育の発展を目指して取り組む事業の一環として行うものです。当展示会は、高校生・高専生の研究発表とともに、科学技術の研究開発ある



いは製品化に取り組む大学・企業・研究機関の展示など高校生が科学技術の活用に触発される機会を与えるものです。

理化学研究所播磨研究所および高輝度光科学研究センターも、スパコン「京」を擁する理研計算科学研究機構などと合同でブースを出展する予定です。

ブースでは、パネルなどによるSPring-8、SACLAの施設紹介に加えて、分析手法の一つである蛍光X線分析について実演を交えながら分かりやすく解説します。高校生のみなさん、ぜひお立ち寄りください。



光のひろばからの

<http://commune.spring8.or.jp/>

お知らせ

研究者インタビューのお知らせ！

2012年6月。解析不可能と言われてきた生体内の「超分子ナノマシン」の構造や機能を解析する技術を飛躍的に発展させた功績から、大阪大学大学院・難波啓一先生が、日本で最も権威のある学術賞、恩賜賞・日本学士院賞を受賞されました。

難波先生がこの解析技術の発展に活用されてきたのが、SPring-8の高輝度X線やクライオ電子顕微鏡といった装置です。

1月公開の研究者インタビューでは、「超分子ナノマシンとはどのようなものか？」といった質問を皮きりに、ナノマシン構造解析の難しさ、ナノマシン研究の今後についてまで伺います。イメージCGと共に伺う難波先生のお話から、皆さんもぜひ、ナノマシンの凄さに触れてみてください。



難波 啓一先生

SPring-8 Newsは SPring-8ホームページでもご覧いただけます。
読者アンケートも実施していますので、感想をお聞かせください。

施設見学の申込み

スプリング8見学

検索

問合せ TEL(0791)58-1056



SPring-8 News
No.66 2013.1発行

SPring-8 Document D2012-012

編集 SPring-8 News 編集委員会

発行 公益財団法人 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
<http://www.spring8.or.jp/>