

NaとFeを使った次世代電池用正極材料を開発 レアメタルを一切使わず高性能電池を実現

2次電池の材料として広く使用されている希少金属のリチウム。このリチウムを全く使用しない高性能電池の開発は、研究者の長年の夢だった。東京大学の山田淳夫教授らのグループは、ナトリウムと鉄を使って高電圧・短時間充放電という高い性能を実現させた。新電池の実態と開発に至るドキュメントをまとめた。

(経済ライター 馬場 隆)

現代社会は、携帯端末、ノートパソコン、電動工具からハイブリッド車・電気自動車に至るまで電池が不可欠だ。その電池市場は、リチウムイオン電池(2次電池)が中心を占める。高電圧が得られ、エネルギー密度も高いためだ。

しかし、リチウムは、地球地殻中に存在する比率が0.002%程度しかない希少元素である。世界のリチウム生産量を見ると、チリ、オーストラリア、中国が3大生産国で、この3カ国で世界生産量の86%を占める。

リチウムイオン電池は、1991年にソニーエナジー・デバイスが世界で初めて量産化に成功して以来、日本メーカーの独占状態が続いていた。

しかし、2000年ごろから、韓国や中国メーカーが市場に参入。品質向上に加えて価格競争力があり、日

本勢は押されている。日本メーカーの世界シェアは今や3~4割。韓国、中国、日本によるリチウム資源確保の動きも激しくなっている。

リチウムには、供給上の問題もある。価格変動が大きい上、リチウム供給企業の寡占化が進み、売り手に有利な状況になっている。今後のリチウム電池市場の拡大を考えると、日本としては資源確保に向けた戦略的な対応が必要だ。

では、どうすべきか。供給先の多様化のほか、海水から金属リチウムを回収する方法もあり、すでに技術開発が始まっている。ただ、海水中に存在する金属リチウムの濃度は、0.1~0.2mg/l程度。生産コストの問題が頭をもたげるほか、海水からの高濃度回収の技術を確立するには、まだ時間がかかりそうだ。

日本が取りうる有効な方法の一つが、リチウム以外の元素を組み合わせ、リチウムと同等かそれ以上の性能のリチウム・フリーな電池を開発することだ。

新物質で高電圧かつ 高速充放電を達成

2014年7月18日、東大大学院工学系研究科の山田淳夫教授らのグループが、リチウムイオン電池と同等以上の性能を実現する新物質を発見したと発表した(7月17日付Nature



東京大学大学院工学系研究科の山田淳夫教授

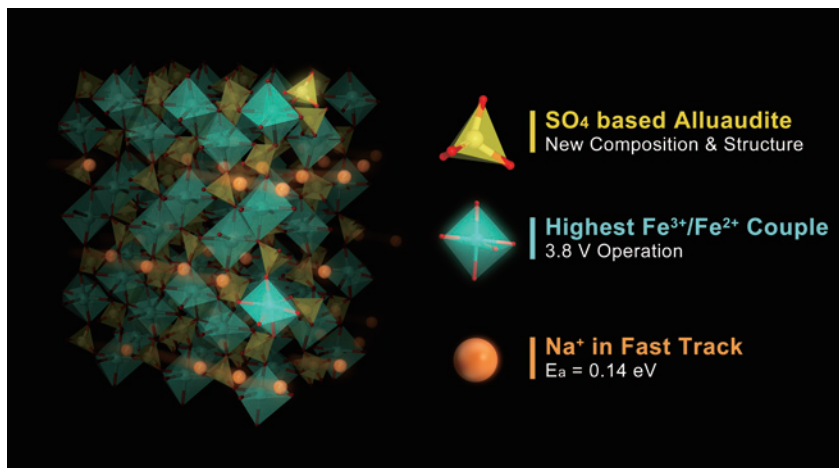
Communications オンライン版で世界に向け発表)。この物質を正極に使用した新型電池は、3.8V(リチウム換算で4.1V)の高い電圧を出すことができる。

新物質の組成は $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。山田教授は、結晶構造が鉱石のアルオード石に似ていることから、この新物質を「アルオード石型」(図1)と名づけている。

今回開発されたアルオード石型化合物は、鉄を用いたナトリウム電池として3.8Vという断トツの世界最高電圧(ワールド・レコード)を達成した。最初、間違いではないかと思ったという山田教授は、何度も追試を実施。結局、何度やっても3.8Vが出る。それで、間違いではないと確信した。

今回発見された新物質は、IMA(国際鉱物学連合)、ICSD(無機結晶構造データベース)といった国際的な

図1 アルオード石型物質のイメージ図



※玉のような円形がナトリウムイオン

データベース上にも記載されていない、まったく未知の新物質だった。

山田教授が「間違いではないか」と疑ったのには理由がある。電池の電圧は、正極材と負極材の組み合わせで決まる。特に、正極材の酸化力が、電極電位（酸化還元電位）、ひいては電圧に反映される。

金属が電解質溶液中で発生することのできる電圧は、高い順からリチウム、カリウム、カルシウム、ナトリウムなどと続く。ナトリウムはリチウムより0.3Vほど劣り、リチウム電池と同等あるいはそれ以上の電圧を出すのは不可能と考えられていた。

山田教授が発見したアルオード石型化合物は、ナトリウムと鉄が等比に入った正極材料である。

ナトリウムと鉄の組み合わせが未来を拓く

電池が放電する時は、正極が電子を引き付ける。この引き付ける強さがポイントになるが、新物質の正極

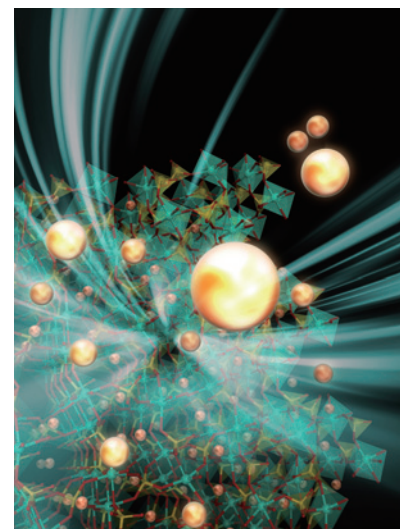
に含まれる鉄イオンは、よりエネルギーの低い電子軌道に強力に電子を引き込む。これが強い酸化力を生み、高い起電力となる。

「電子軌道としては、周期律表の右側の元素の方が原子核に引き付けられて安定化するので、鉄イオンは、電子を引き取る力がもともと比較的強いのです。さらに、硫酸イオン(SO₄)²⁻によってその傾向を強め、ナトリウムと組み合わせる物質にしたことがポイントでした」(山田教授)

山田教授は、電子準位（電子軌道が持つエネルギー）を下げて電子を引き付けるために硫酸を意識して使ったようだ。「さらにアルオード石型の結晶構造をよくよく見てみると、鉄イオン間の距離が非常に近く、電圧が上がりやすい状況にあります」と指摘する。

合わせてアルオード石型は、充放電を数分で行うことができる点も画期的だ。これは、ナトリウムイオンがそれだけ素早く移動できることを

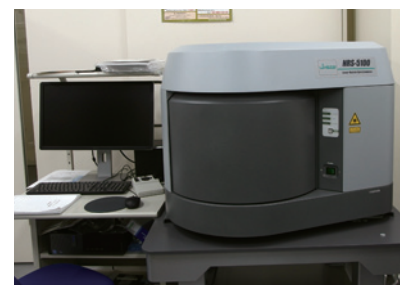
図2 充放電時に高速で移動するナトリウムイオンのイメージ図



意味している(図2)。

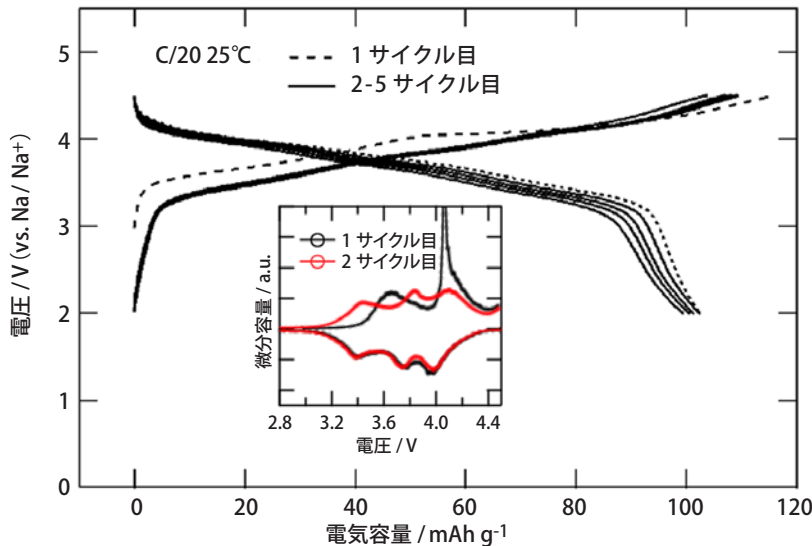
「ナトリウムイオンが移動するには、ある種の山を越えていく必要があります。その越えなければいけないエネルギー(Ea)が、この新物質の場合は極めて低い」と山田教授は語る。

アルオード石型構造の中には、ナトリウムイオンが通りやすい“通路”があることを山田教授は発見した。非常に優れたイオン伝導体の典型的な値(Ea)は、0.2eV程度であるが、アルオード石型の場合は、一番低いところで0.14eV程度と見積もられ



物質の分子構造や結晶構造を調べるレーザーラマン分光光度計

図3 開発された新物質の充放電特性



※ Barpanda, P. et al. A 3.8-V earth-abundant sodium battery electrode. Nat. Commun. 5:4358 doi: 10.1038/ncomms5358 (2014). Figure 3aを一部、日本語表記に改変

た。この値が低いほど、イオンが通りやすいことを意味する。山田教授は「アルオード石型構造には、液体並みにナトリウムイオンが自由に動ける空間が存在する」と分析する。

なお、新物質の充放電特性は、図3を参照。横軸の電気容量は、電池としての長持ちの尺度を示している。図3の右肩上がりは充電時、右肩下がり放電時を示している。

一方、山田教授はアルオード石型化合物をつくることに、350℃程度の比較的低い温度で成功した。通常無機の電極材料を合成するには700～800℃前後の高温環境が必要で、温度の点でも今までの方法論が通じない世界だった。

「常識的な700℃前後の温度設定では、うまくいかなかった。それが、今まで見つからなかった理由の一つかもしれません」(山田教授)

より困難で厳しい道を自ら選択

山田教授が新型電池の電極開発に本格的に取り組んだのは、2012年に文部科学省の国家プロジェクト「元素戦略プロジェクト〈触媒・電池の研究拠点形成型〉」の電池研究グループリーダーに指名されてからだ。

山田教授はこの時、「未知の物質探索に活路を見いだすしかない」と、より困難な道の選択を決断した。

「今ある情報をベースに、リチウム電池で使われている、あるいは研究対象となった材料をナトリウム向けに転用するだけでは、十分な成果は生まれまいだろうと考えたのです。スピード勝負ではなく新規性勝負。ナトリウムと組み合わせる遷移元素も一番豊富に存在する鉄に絞って最初から理想型を目指そうと考えました」(山田教授)

電池材料の研究では、リチウム電池向けの材料をナトリウム電池向けに転用するか、既存物質の適用を試みる—という手法が用いられがちだ。

研究者にとって未知の世界に挑むチャレンジ精神は極めて重要な要素だが、発見できなかった場合のリスクも大きい。

山田教授は、もともとソニーの中央研究所を経てソニーフロンティアサイエンス研究所の研究室長を務めた。これまでのリチウム電池開発でも未来を切り開いてきた自負と実績がある。

例えば、広く普及しているリチウムイオン電池の正極材料には、レアメタルであるコバルトが大量に含まれている。山田教授は早い段階からコバルトの代わりに鉄を使い、当初は実用性に関して全く未知数であったオリビン型リン酸鉄リチウムの研究を行ってきた。山田研究室は、その反応機構の解明から最適化、さらには新規材料開発に至るまで、世界屈指の体系的な研究実績を蓄積している。

「今回の新物質の開発に関しても、土地勘というか、どのあたりを攻めればいいのか、という感覚はあったと思います。既存の物質は当然調べました。その上で、機能が期待できる新たな元素の組み合わせとその比率を調べていったわけです。その結果、これまで研究されていない未知の領域があることがわかりました」(山田教授)

新物質がどんな構造なのかを見極めるところから手をつけた。

「新しい物質の真の組成と構造を確認していくプロセスが非常に苦し

いところでした」と振り返る。

今回開発された新物質は、魅力的な元素の組み合わせだ。まず希少金属であるリチウムの代わりに使われているナトリウムは、原子表の左端に存在するアルカリ金属（リチウムもアルカリ金属）に属し、外殻軌道に電子が1個余分に存在し、電子を放出しやすい。しかも、海水中などに豊富に存在することから調達の問題もなく、ポスト・リチウム元素として極めて魅力的である。

さらに、鉄は「遷移金属の中で、地球上に多く存在し調達しやすい元素。特に2価と3価の反応が起こりやすく、この反応をうまく使いこなせば、新しい電池の有力物質になります。そして、驚くべきことにどんな環境下の鉄より、このアルオード石型材料中の鉄は高い酸化力を生み出すのです」（山田教授）

発見されたアルオード石型材料は当初、不純物が多かった。だが、それでも電極として試験してみると、「素性がいい。これを単離（特定物質を純化させること）できたら、どこまで性能が伸びるのだろうか」というのが、山田教授の第一印象だった。

次の未知なる物質探求にチャレンジ

ナトリウムと鉄によるアルオード石型電極材料は、いつごろ実用化されるのか。素材として調達しやすいナトリウムと鉄の組み合わせだけに、市場投入は近いのではないかと思われるが、そう簡単ではないようだ。

「産業界では追加投資と新たな最適

化が必要になります。それから新しい電極の特性に合わせて、使用機器の周辺回路も変えていく必要があります。新しい電池を普及させるのは、結構大変なことです」（山田教授）

実際、リチウムイオン電池の材料

開発は1980年代前半だが、ソニーの製品化まで約10年かかっている。

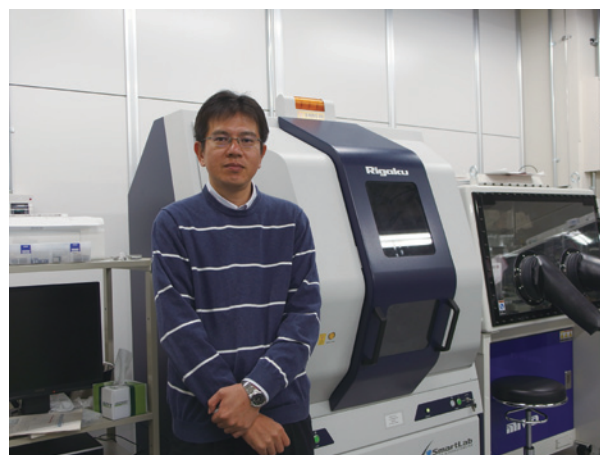
「ただし、リチウムイオン電池に対する資源調達のしやすさや、コスト面の優位性がありますから」と、山田教授は10年後を楽しみにしている様子だ。

今後の研究の方向性としては、今回開発したナトリウム・鉄電極のさらなる改良というテーマもあるが、山田教授はすでに次を見据えている。

「組成の海図を描いてみると、まだまだ未知の領域があります。ここに踏み込んでいくことこそ、大学の研究者の使命だと考えています」

常識を破る“濃い電解液”も開発

なお、山田教授は、ナトリウムや鉄にばかりこだわっているわけではない。2014年3月には、新世代の電解液ともいえる「超高濃度のリチウムイオンを含む新世代の電解液」の開発を発表。リチウムイオン電池に応用すると、高電圧系の実現や充電時間を従来の3分の1以下にできるという。



X線回折装置の前に立つ山田教授

山田教授や東大・山田裕貴助教、京都大学・袖山慶太郎特定研究員、独立行政法人物質・材料研究機構の館山佳尚グループリーダーらとの共同研究で実現した。

過去20年以上にわたり、リチウムイオン電池の電解液材料は、エチレンカーボネートを主成分とする同じ組成のものが使用されてきた。今回開発した“濃い電解液”は、エチレンカーボネートを溶媒として使用しなまったく新しいタイプで、電解液材料の幅を広げることになる。山田教授の開拓者精神がここでも発揮された。

山田教授が学生たちに常々、伝えていることがある。それは、社会ニーズとまっすぐ向き合うということ。「先端研究とよく言いますが、真の先端研究は意外と少ない。安直な末端研究に逃げない厳しさが大切だと、学生たちに伝えていきます」（山田教授）

山田教授のグループによる新物質発見は、10年先の社会の電池ニーズを確実に捉えているのではないだろうか。新型電極に対する産業界の前向きな検討に期待したい。E