

## 新物質発見で電池のレアメタル使用ゼロに

—ナトリウムと鉄でリチウムイオン電池を超える性能実現—

### 1. 発表者:

山田淳夫 (東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 教授)

Prabeer Barpanda (Assistant Professor, Materials Research Centre, Indian Institute of Science, Bangalore、東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 特任研究員(当時))

西村真一 (東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 特任研究員)

Sai-Cheong Chung (東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 特任研究員)

大山剛輔 (東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 博士課程大学院生)

### 2. 発表のポイント:

- ◆ ナトリウムイオン電池<sup>(注1)</sup>の性能をリチウムイオン電池<sup>(注2)</sup>と同等以上に引き上げることのできる、希少金属(レアメタル)を一切含まない新物質を発見した。
- ◆ この新物質は鉄を主体とする化合物で極めて簡単に合成でき、これまで不可能と言われていた3.8 Vの高電圧作動と、数分での充放電にも対応する高速反応を実現した。
- ◆ 資源調達リスクのない低コスト高性能蓄電池が実現可能となり、電気自動車普及や自然エネルギー有効利用への道が拓かれる。

### 3. 発表概要:

電気を蓄え、必要なときに取り出すことのできる2次電池は、電気自動車やスマートグリッドなど省エネルギー社会実現の鍵を握る中核技術である。現在最も優れた2次電池はリチウムイオン電池であるが、上記の大型用途への展開が進むにつれ、大幅な低コスト化や脱希少金属への要請が強まっている。

このため、希少金属であるリチウムを資源的に豊富で安価なナトリウムで置き換えたナトリウムイオン電池が注目され、適合する電極材料の開発が行われている。しかし、既存物質の組成や構造を基本的にリチウムをナトリウムに置き換えるだけでは、十分な性能を実現するには至っておらず、革新的な電極材料の開発が待たれている。特に、安価で資源リスクのない鉄を主体とする化合物を利用できるようにすることが切望されているが、極めて難易度が高いとされてきた。

東京大学大学院工学系研究科の山田淳夫教授のグループは、既存材料の延長線上ではなく、全く新しい物質に活路を求めて探索を行い、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、その結晶構造を決定した。この新物質は希少金属を一切含まない鉄を主体とする化合物で、極めて簡単に合成することができる。ナトリウムイオン電池のプラス極の材料として機能し、既存材料を大きく上回る3.8 Vの高電圧作動が可能で、ナトリウムイオンが非常に高速で移動するため数分以下の高速充放電にも対応できる。

なお、本研究成果の一部は、文部科学省元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>「京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点ユニット」(研究代表者:田中庸裕 京都大学大学院工学研究科教授)による支援を受けて行われた。

## 4. 発表内容：

### ① 研究の背景・先行研究における問題点

低炭素化社会への移行にむけた意識が浸透し、さまざまな省エネルギー技術への関心が高まっている。その中で、電気を蓄え必要に応じて取り出すことのできる2次電池は国家的重点技術の一つになっている。現在、室温付近で動作する最も優れた2次電池はリチウムイオン電池であり、携帯電子機器用の電源として広く使用されている。これを、電気自動車や自然エネルギーの貯蔵に応用する<sup>(注3)</sup>ためには、はるかに大型の電池が必要となるが、電気自動車の価格がなかなか安くないことからわかるように、大型リチウムイオン電池の低コスト化は社会の期待に反して進んでいない。その原因のひとつに、性能を引き出すための高価な希少金属の使用が不可避なことが挙げられる。電荷の運び手として不可欠なリチウムが地殻中に0.01%以下しか存在しない希少金属であるのをはじめ、プラス極で電子を受入れ放出するための構成元素として広く使用されている、コバルト、ニッケル、マンガン等も希少金属に分類される。これらの希少金属を主成分とする物質の大量使用は、大型リチウムイオン電池のコストダウンに向けた障壁となっているのみならず、枯渇や輸出制限等による将来的な資源リスクの観点からも問題視されている。

このため、20年以上前に一度は淘汰されたナトリウムイオン電池が再び見直されている。その動作原理は、リチウムイオン電池のリチウムイオンをナトリウムイオンに置き換えただけのものであるため、リチウムイオン電池の研究開発の過程で取り上げられた膨大な材料群とその派生物質が現在の検討対象の中心となっている。しかし、既存物質の組成や構造を基本にリチウムをナトリウムに置き換えるだけでは、十分な性能を実現するには至っておらず、革新的な材料の開発が待たれている。特に、安価で資源リスクのない鉄を主体とする化合物を利用できるようにすることが切望されているが、極めて難易度が高いとされてきた。また、大型電池においては、高電圧を得るために数十本以上の電池が直列接続される。電池システムとしての高エネルギー密度化や低コスト化に向けては、直列数を少なくすることが有効である。そのためには、単電池での高電圧化と狭い電圧範囲の動作特性が必要となるが、適合する電極材料がこれまで存在しなかった。

### ② 研究内容

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻の山田淳夫教授のグループは、ナトリウムイオン電池<sup>(注1)</sup>の性能をリチウムイオン電池<sup>(注2)</sup>と同等以上に引き上げることのできる、希少金属を一切含まない新物質を発見した。これまで主流であったリチウム電池用の既存材料群を中心とした網羅的検討ではなく、汎用元素である鉄を主体とする全く新しい物質に活路を求めて探索を行った結果、IMA や ICSD 等のデータベース上に存在しない新物質を見だし、その結晶構造を決定した(図1参照)。この新物質は、ナトリウムイオン電池のプラス極の材料として機能し、従来不可能とされてきた 3.8 V(対リチウム換算では 4.1 V)の超高電圧を発生することができる。実際の動作時には、4.2 V から 3.5 V の狭い範囲でなだらかに電圧が変化し、リチウムイオン電池と同等以上のエネルギー密度と同時に互換性も確保される(図2、図3参照)。加えて、電池反応が極めて高速で進行し、数分以下での急速充放電にも対応する(図2参照)。イオンの動きを理論的に解析したところ、結晶構造の中にナトリウムイオンが液体並みに動きやすい経路が存在することが解り(図1参照)、この新物質に特有の結晶構造が優れた高速電極特性の起源であることを解明した。

### ③ 社会的意義・今後の予定

本研究成果により、資源調達リスクのない低コスト高性能蓄電池が実現可能となり、低炭素社会、省エネルギー社会実現に向けた大型高性能蓄電池の本格普及への道が拓かれる。具体的には、希少金属使用の完全撤廃により、ナトリウムイオン電池の利点を最大限に活かせるようになるばかりでなく、リチウムイオン電池と同等以上の高電圧、高エネルギー密度、高速電極反応特性が付与される。このような高い総合性能を有するナトリウムイオン電池は、各種電気自動車用2次電池や、太陽光など自然エネルギー有効利用のための出力調整用2次電池として展開できる。

今後は、発見した新材料が秘める性能を最大限引き出すべく最適化を進めるとともに、実用化に向けた多角的な評価と問題抽出を行っていく予定である。加えて、実験・理論両面からの機能発現メカニズムの追求を引き続き行い、得られた材料設計の指針をもとに、より高機能な材料開発につなげていく。

本研究成果の一部は、文部科学省元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>「京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点ユニット」(研究代表者:田中庸裕 京都大学大学院工学研究科教授)による支援を受けて行われた。

### 5. 発表雑誌:

雑誌名: Nature Communications (2014年7月17日オンライン)

論文タイトル: A 3.8 V Earth-Abundant Sodium Battery Electrode

著者: Prabeer Barpanda, Gosuke Oyama, Shin-ichi Nishimura, Sai-Cheong Chung, Atsuo Yamada\*

DOI 番号: 10.1038/ncomms5358

### 6. 注意事項:

掲載誌の指定により、日本時間7月17日(木)午後6時(イギリス夏時間:17日(木)午前10時)以前の公表は禁じられています。

### 7. 問い合わせ先:

山田 淳夫

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 教授

Tel: 03-5841-7295 Fax: 03-5841-7488

E-mail: yamada@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

## 8. 用語解説：

### (注1)ナトリウムイオン電池

広く実用化されているリチウムイオン電池(注2)のリチウムをナトリウムに置き換えた形の2次電池。ナトリウムはリチウムよりもはるかに資源的に豊富で安価なことから、1980年代から検討されてきた古い技術で、新型電池ではない。1990年代前半には製品直前の試作品開発まで行われたが、性能に優れるリチウムイオン電池が急激に普及したことから、その後はあまり検討の対象とはならなかった。リチウムをナトリウムに転換すると、マイナス極反応の析出溶解電位が0.3 V 上昇するため高電圧系構築への障壁が高くなると同時に、イオン半径・重量ともに大きくなるため、高容量実現もはるかに困難になる。本研究は、このような本質的制限の中で、汎用元素機能の最大抽出によってリチウム系を凌駕するシステム構築を目指して行われた。

### (注2)リチウムイオン電池

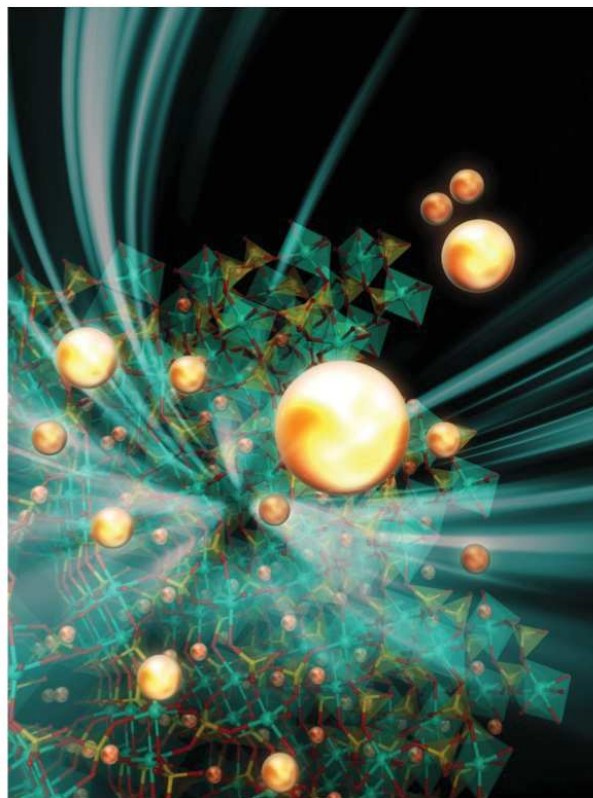
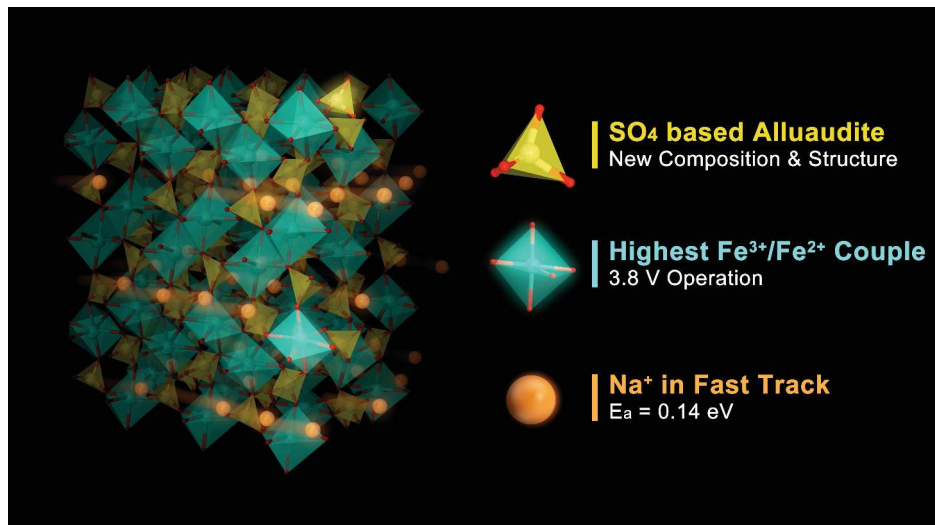
繰り返し充電して使用することができる2次電池の一種。リチウムイオンがプラス極→電解液→マイナス極と移動することで充電が行われ、逆にマイナス極→電解液→プラス極と移動することで放電が行われる。他の2次電池と比較して高電圧(3.7 V 程度)・高エネルギー密度であるため、携帯電話・ノートパソコンなどの小型用途を中心に広く普及している。近年では電気自動車や電力貯蔵用など大型用途としての大規模普及が期待されているが、高性能化のためにはコバルト等の高価な希少金属の使用が不可欠なこと、さらにはリチウムそのものが希少金属であることから、コストの低減や資源リスク回避が可能な代替材料・技術の開発が望まれている。

### (注3)大型蓄電池への社会的要請

現在、電力貯蔵用途に展開されつつある大型蓄電池であるナトリウム硫黄電池や ZEBRA 電池は、コスト・資源戦略面やエネルギー密度において優れたシステムであるが、250 度以上の高温動作が前提であり、エネルギー分散型社会に向けた広範な応用展開には適さないため、常温で動作する高性能大型蓄電池への社会的要請はこれまでに高まっている。近年普及が急速に進んでいる各種電気自動車(プラグインハイブリッド、ハイブリッドを含む)の中核技術であることはもちろん、家庭用蓄電装置として、太陽光など発電量が不安定な自然エネルギーや余剰な夜間電力を一時的に貯蔵し、需給が逼迫する昼間ピーク時に利用するという使い方も徐々に定着しつつある。特に日本では、災害時の非常用電源としての重要性にも注目が集まっている。

## 9. 添付資料:

カラー版は URL 参照 : <http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201407>



**研究成果のイメージ図** 発見した新物質中にはオレンジ色のナトリウムイオンが大量に蓄えられており、鉄イオンの周り(緑の部分)に存在する電子とともに出し入れすることで、充電と放電が行われる。これまで、安価なナトリウム・鉄化合物でこの反応を起こすことは不可能とされてきたが、今回の発見により、現在のリチウムイオン電池と同等以上の高い電圧を発生する高エネルギー密度系が実現されたばかりでなく、数分以内の充電・放電にも対応する高速反応も可能となった。

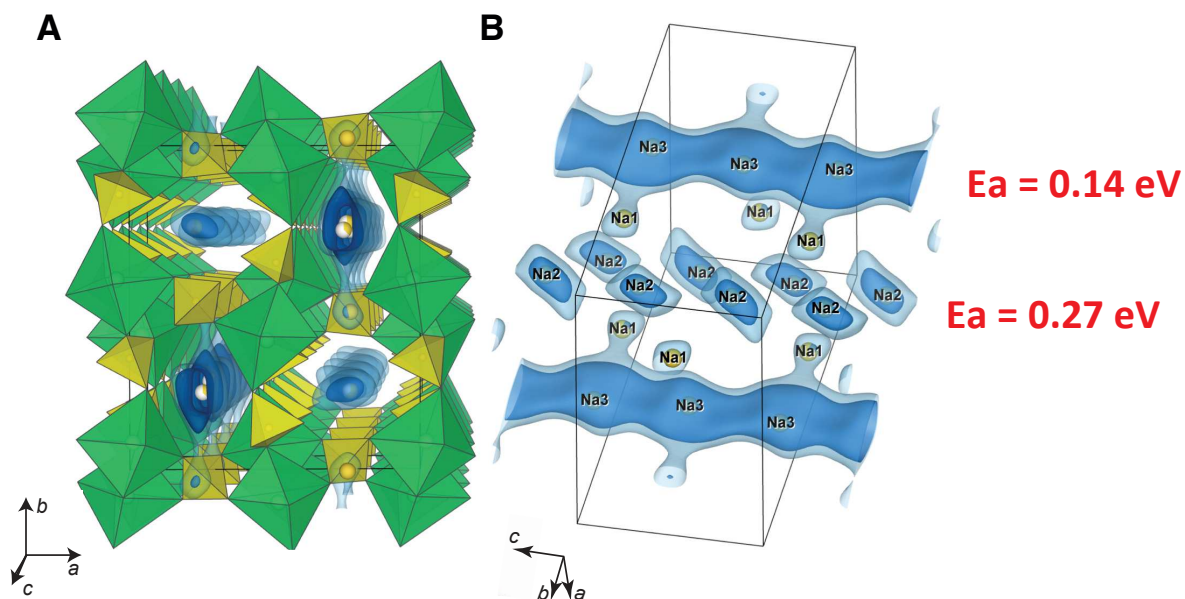
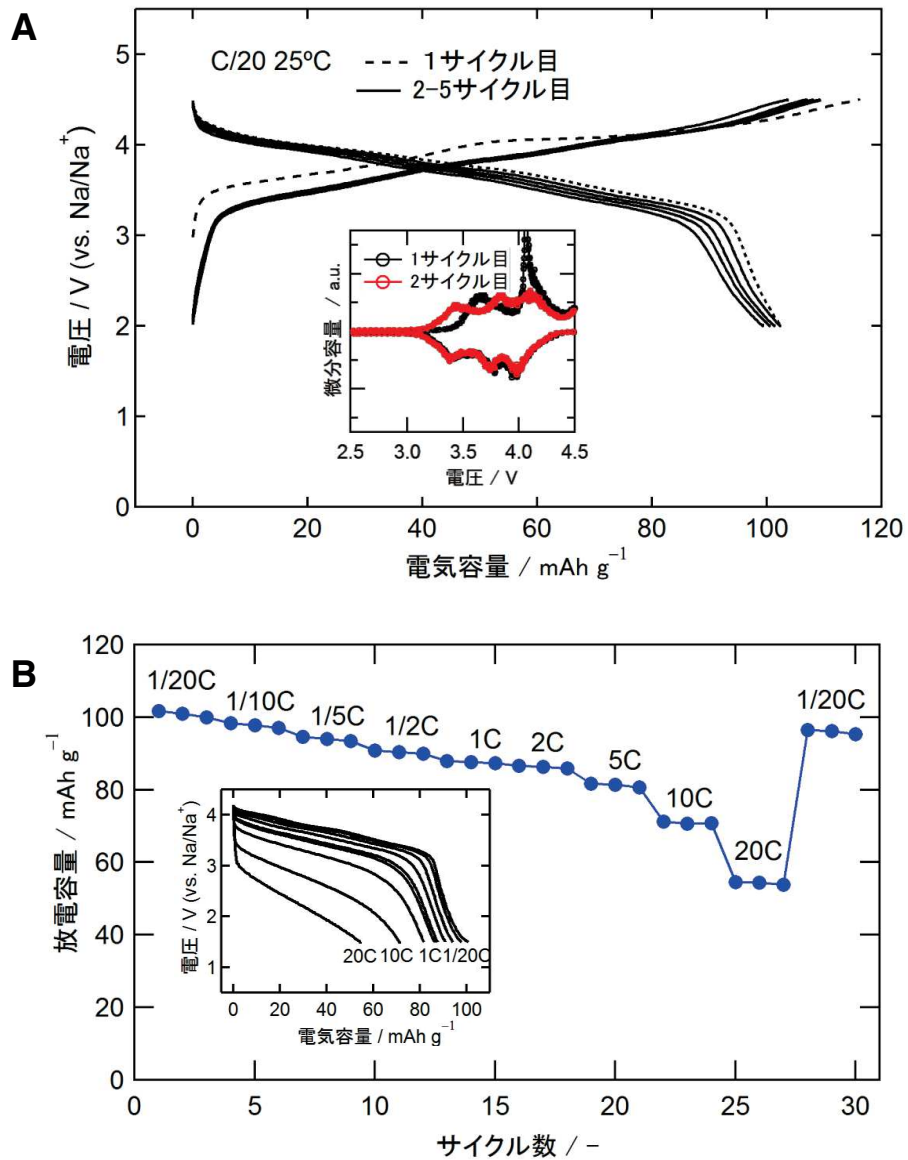
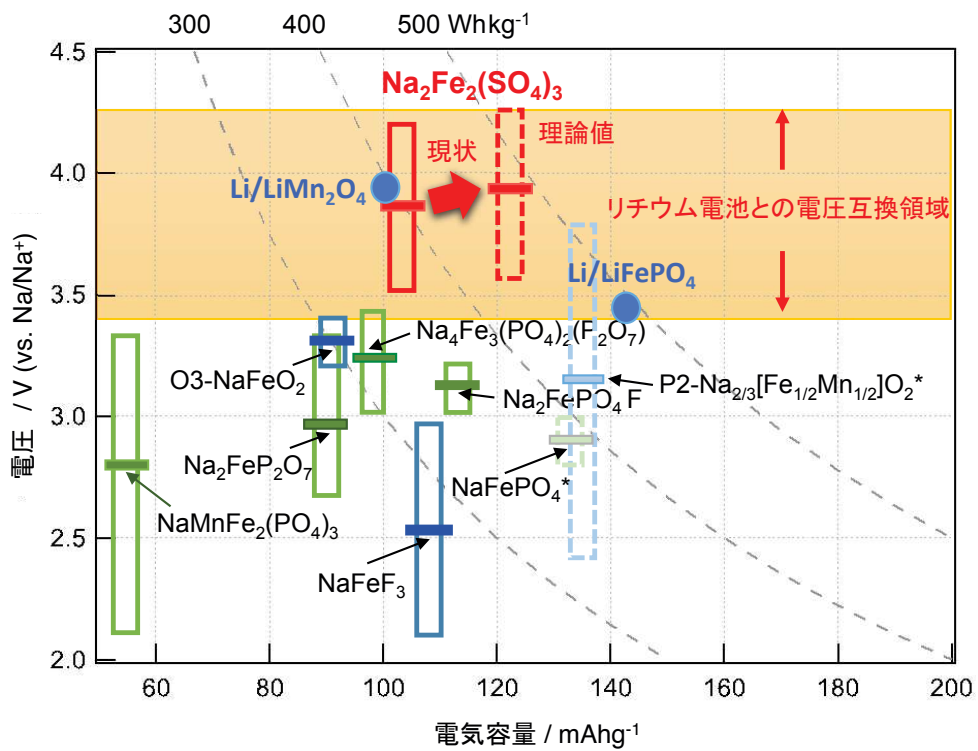


図 1 今回開発した新規プラス極材料の結晶構造(A)とナトリウムイオンが動く経路(B)。既存のプラス極材料とは原子配置が全く異なり、液体並みにナトリウムイオンが自由に動ける空間が存在する。 $E_a$ はイオンが動く際の障壁の高さを示す指標で、値が小さいほどイオンが動きやすい。非常に優れたイオン伝導体の典型的な値は0.2 eV程度とされているが、Na3 サイト間は0.14 eV、Na2 サイト間は0.27 eVと見積もられた。



**図2** 開発した新物質の充放電特性。電圧が 4.2 V から 3.5 V の狭い範囲でなだらかに変化し、平均 3.8 V を確保できる(A)。繰り返し充放電したり、大きな電流を加えても容量が減らないことも特徴で、数分以下の急速充放電でも機能する(B)。



**図3** これまで提案されてきた鉄を主体とするナトリウムイオン電池用プラス極材料に対する極めて高い優位性。リチウムイオン電池との互換性を実現する超高電圧動作を初めて実現するとともに、エネルギー密度でもほぼ同等かそれ以上を見通すことができる。