

「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」  
「元素戦略プロジェクト」中間成果報告書

## 1. 課題名

化学ポテンシャル図に立脚した多元系機能性材料の精密制御

## 2. 代表者（機関名）

宇田 哲也（京都大学大学院工学研究科）

## 3. 課題の概要

元素戦略として体系的な研究を実行するにあたっては、多元系に研究の重点を移し、また、学理探求においてもこれまでの学問体系の枠組みを超えた連携によってこそ、汎用元素からなる新しい機能を有する材料が開発できるのではないかと考えられる。そこで本研究では、製錬プロセス学で養われてきた化学熱力学の考え方と第一原理計算によるエネルギー計算を強固に連携させ、3元系以上における汎用元素からなる物質の探査とその機能発現に関わる研究を実行することにした。対象とするデバイスは、燃料電池用固体電解質、太陽電池用化合物半導体、生体用セラミックスである。また、研究の発散を防ぐため、いずれの研究においても研究対象としては、元素として豊富に存在する「りん」を特に意識した研究を展開し、りん化合物について深く基礎的な知見を得ることを目的とする。このような目的のもと、研究開発中間時点では、これまでに生成のギブスエネルギーの報告例がない化合物のギブスエネルギーを第一原理計算によって計算し、これを化学ポテンシャル図でその合理性を確かめ、その結果が、燃料電池、太陽電池、生体用セラミックス材料の研究で生かされることを目標とする。最終的な目標としては、そのような考え方の延長線上で実用化の可能性のある高性能な材料を見だし、産業界との連携によって実用化を目指す。人材育成に当たっては、積極的に若手研究者を本研究に参画させ、上記の考え方に基づいた研究をともに実行することで、元素戦略の基本方針ならびに我々の主旨を理解できるように教育を行う。具体的には、研究開発中間時点までにのべ 10 人の大学院生を参画させ、1 人以上の博士課程の学生に本テーマに関わる内容で学位を取れるように指導する。研究開発終了時点までには、のべ 20 人の大学院生ならびに博士研究員に本課題の精神に則った教育を行う。

## 4. 研究開発目標

## ・課題終了時の目標

サブテーマ 1： 多元系における第一原理計算と化学熱力学を融合させる計算手法の確立

多元系について、第一原理計算を高精度かつ網羅的に行うことにより統計熱力学データとし、それを基に有限温度下で材料の相安定性を設計するシミュレーション手法を完成させる。

サブテーマ 2： 燃料電池用の新規プロトン伝導体の開発

$\text{LaPO}_4$ 、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$ 、 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  を中心に性質を精査し、これらの中温域におけるプロトン伝導度と伝導メカニズムを詳細に調べる。最終的には、燃料電池用途に供することが可能な伝導性を有する組成を見だし、この物質を電解質に用いた燃料電池を構成しその発電実験を行う。

サブテーマ 3： 太陽電池用の新しい化合物半導体の開発

$\text{ZnSnP}_2$  を主たる対象とし、2 価、もしくは 5 価の置換元素および価数の異なるドーパント元素の添加の影響を詳細に解明し、太陽電池に適した材料探索を行う。また、化学ポテンシャル図を指針にその薄膜作製プロセスの構築を行う。最終的には、りん化合物を光吸収層として用いた太陽電池を作製し、その電流電圧特性を調べる。

サブテーマ 4： 生体用セラミックス材料の高機能化

生体用セラミックスであるハイドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) についての研究では、骨形成促進ドーパントとして期待されている  $\text{Zn}^{2+}$  等を添加したアパタイトのナノ構造と化学的安定性の関係を詳細に調べ、高機能アパタイト材料開発のための基礎研究を行う。

## ・中間評価までの目標

サブテーマ 1： 多元系における第一原理計算と化学熱力学を融合させる計算手法の確立

本プロジェクトに関わる 10 種程度のリン酸塩・リン化合物の生成エネルギーを系統的に計算予測し（実験値比 50 kJ/mol 以下の精度）、相安定性評価法として確立する。

#### サブテーマ 2: 燃料電池用の新規プロトン伝導体の開発

中温型電解質に有望な2つのリン酸塩について、最適合成法構築のために生成ギブズエネルギーを実験的に決定し、また、Srをドーパした $\text{LaP}_3\text{O}_9$ の伝導経路が粒内か粒界かを特定する。

#### サブテーマ 3: 太陽電池用の新しい化合物半導体の開発

溶液成長法により0.5 mm厚程度の $\text{ZnSnP}_2$ 結晶を作製し、これを用いた太陽電池の電流電圧特性を明らかにする。

#### サブテーマ 4: 生体用セラミックス材料の高機能化

金属イオン( $\text{Zn}^{2+}$ など2種類を検討)を添加したハイドロキシアパタイト材料を合成し、生体材料特性の評価を行うとともに、金属イオンの固溶機構と機能を明らかにする。

### 5. 中間評価までの目標達成状況

#### サブテーマ 1: 多元系における第一原理計算と化学熱力学を融合させる計算手法の確立

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系の有限温度下における相安定性を系統的に評価し、シミュレーション手法の確立を行った。熱力学データが既知である $\text{LaPO}_4$ の生成のギブズ自由エネルギーの計算精度を見積もると、その差は20~50 kJ/molであり、当初目標であった50 kJ/mol以内であった。また、ハイドロキシアパタイト中のドーパント固溶限についても上記手法を用いて評価し、これまでに13種の構造で内部エネルギーおよび格子振動計算を行った。加えて、Laリン酸塩中のプロトン伝導機構および $\text{ZnSnP}_2$ 中の欠陥平衡に関する計算にも取り組んでいる。中間目標はすでに達成しており、付加的な研究テーマに着手している。現時点で、最終目標に対して70%程度の高い実現度に到達している。

#### サブテーマ 2: 燃料電池用の新規プロトン伝導体の開発

$\text{LaPO}_4$ ならびに $\text{LaP}_3\text{O}_9$ におけるプロトンの粒内伝導を第一原理計算、および実験によって決定した。熱力学測定も順調に行え、本系の化学的安定性の議論に不可欠な、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$ ならびに $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ の生成のギブズエネルギーを初めて決定した。以上、中間目標は100%達成した。さらには、水の化学ポテンシャルを制御した溶液法における結晶成長制御に取り組み、単結晶・板状結晶の成長条件を実験的に再現性よく把握した。また、サブグループ①と連携をとりながら、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$ の優先伝導方位に関して研究を行い、計算・実験の両方の観点からc軸方向にプロトンが優先伝導することを見いだした。溶液法では、文献値のドーパント限界濃度を、およそ5倍に高めることにも成功した。これらの知見を組み合わせ、**中温域のリン酸塩においては世界最高の600℃で、1.4 mS/cmの伝導度を有す $\text{LaP}_3\text{O}_9$ の合成に成功した。**最終目標に対して進捗度は、70%程度と考えている。

#### サブテーマ 3: 太陽電池用の新しい化合物半導体の開発

Zn-Sn-P三元系状態図を実験的に決定し、これを基に1 mm厚以上のバルク結晶の作製に成功した。物性評価の結果、特に、キャリアであるホール濃度が低いことがわかった。第一原理計算により主要な内在的欠陥種は $\text{Zn}_{\text{Sn}}$ と $\text{Sn}_{\text{Zn}}$ の2種類で、これらが電荷補償しているためにキャリア濃度が低いと結論付けた。次に、**この結晶を用いて太陽電池を試作し、電流電圧特性を評価したところ、光照射によって電流が生じ、太陽電池として動作することを確認した。**これにより中間目標は100%達成した。 $\text{ZnSnP}_2$ 太陽電池の効率を改善するためには、大きな直列抵抗を抑える薄膜化やドーピングが有効であると考えられる。そこで、Zn-Sn-P<sub>4</sub>系化学ポテンシャル図を作成し、リン化法による薄膜作製プロセスについて検討した。この場合、リン蒸気圧の制御が重要となるが、本研究では $\text{Sn}/\text{Sn}_4\text{P}_3$ 平衡を利用した精密な制御法を着想し、これを用いてZn-Sn合金をリン化して $\text{ZnSnP}_2$ 薄膜を得ることに成功した。以上の結果、最終目標に対しても70%程度到達している。

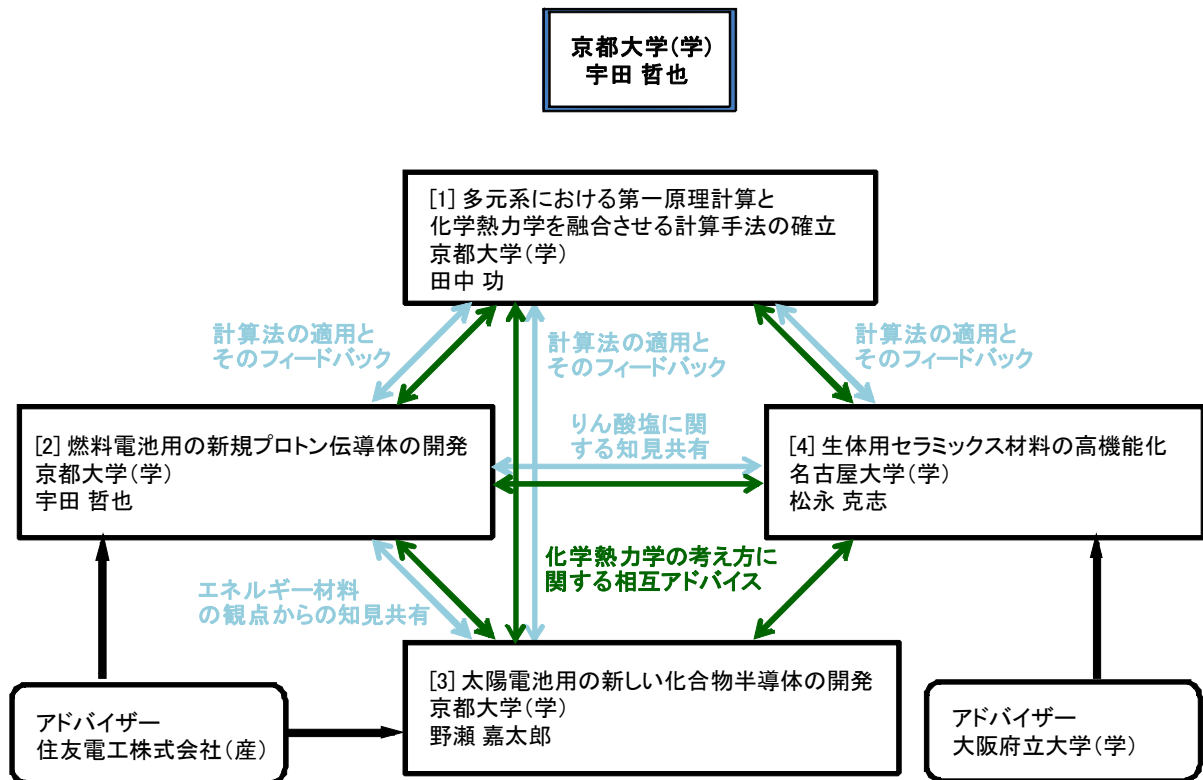
#### サブテーマ 4: 生体用セラミックス材料の高機能化

第一原理計算と化学熱力学を連携させた手法を開発し、水溶液中からの異種金属イオンの置換固溶安定性について理論的評価を行った。なかでも同程度の置換固溶安定性を持つ $\text{Si}^{4+}$ と $\text{Zn}^{2+}$ に着目し、これらを添加したアパタイトの合成条件を確立し、とくに **$\text{Si}^{4+}$ 添加の場合はマイクロ波水熱合成法を適用することで、 $\text{Si}^{4+}$ 添加アパタイト単相の合成に成功した。**アパタイトへの固溶限については、 $\text{Si}^{4+}$ は約17at%、 $\text{Zn}^{2+}$ は約20at%の添加で第2相が晶出することを実験的に確認した。一方、第一原理計算により固溶機構の詳細を検討したところ、 $\text{Si}^{4+}$ は $\text{P}^{5+}$ を置換すると同時にプロトンを電荷補償欠陥として伴い固溶すること、 $\text{Zn}^{2+}$ はOH-基近傍の $\text{Ca}^{2+}$ サイトを優先的に置換固溶することがわかった。次に $\text{Si}^{4+}$ 添加試料に対して、擬似体液を使った生体活性評価(SBF試験)および細胞毒性評価を行った。 **$\text{Si}^{4+}$ 添加系は添加量にかかわらず非毒性であり、単相である約10at%添加時に良好な骨類似アパタイト形成能を示すことを確認した。**また $\text{Zn}^{2+}$ 添加の場合、固溶限を超えた20%以上の添加量では細胞毒性を示すことが判明した。これまでに中間目標は100%達成しており、最終目標に対しても60%程度の達成状況である。

6. 研究開発の実施体制

中核機関である京都大学に所属する3名および名古屋大学の1名の研究者が、それぞれサブグループリーダーとなり、研究を推進する。各サブグループに数名ずつの大学院生を、グループ全体で（平成22年度から）1名の博士研究員を参画させる。サブグループ内においては、週1回グループ会議を開催し、隔週で研究に参画している大学院生も含めた全体会議を開催する。さらには、アドバイザー機関である住友電気（株）、大阪府立大学の研究者を招聘して研究推進委員会を年に1～2度開催し、アドバイスを求める。

研究項目	担当機関	担当者
① 多元系における第一原理計算と化学熱力学を融合させる計算手法の確立 (1) 研究グループ統括 (2) 第一原理計算と化学熱力学の連携手法開発に関する研究補佐	京都大学大学院 工学研究科 京都大学大学院 工学研究科	田中 功 大場 史康
② 燃料電池用の新規プロトン伝導体の開発 (1) 研究総括・研究グループ統括 (2) 燃料電池用プロトン伝導体実験設備のメンテナンス (3) アドバイザー	京都大学大学院 工学研究科 京都大学大学院 工学研究科  住友電気工業株式会社	宇田 哲也 田中 督士  真嶋 正利
③ 太陽電池用の新しい化合物半導体の開発 (1) 研究グループ統括 (2) 太陽電池用化合物半導体薄膜作製に関する研究 (3) アドバイザー	京都大学大学院 工学研究科 京都大学大学院 工学研究科 住友電気工業株式会社	野瀬 嘉太郎 豊浦 和明 真嶋 正利
④ 生体用セラミックス材料の高機能化 (1) 研究グループ統括 (2) アドバイザー	名古屋大学大学院 工学研究科 大阪府立大学 工学研究科	松永 克志 中平 敦



\* すべてのサブグループでりん化合物に関わる研究を実行するので、りん化合物に関する知見を共有することはもちろんであるが、これに加えて、サブグループ間には上記の関係がある。

7. 研究開発計画（事業開始当初）

（ ）内は所要経費（百万円）を記述

項目	平成21年度	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度
① 多元系における第一原理計算と化学熱力学を融合させる計算手法の確立	第一原理と化学熱力学との融合手法の開発 (4.1 百万円)	第一原理と化学熱力学との融合手法の開発 (8.8 百万円)	多元系複雑材料構造への適応性検討 (8.8 百万円)	多元系複雑材料構造への適応性検討 計算技術の高度化 (9.8 百万円)	開発計算技術の汎用化とまとめ (9.8 百万円)
② 燃料電池用の新規プロトン伝導体の開発	合成法の確立とプロトン伝導メカニズムの決定 (6.4 百万円)	合成法の確立とプロトン伝導メカニズムの決定 (9.2 百万円)	化学ポテンシャル図による安定性の評価 (9.2 百万円)	プロトン伝導度の改善と発電特性の評価 (18.4 百万円)	プロトン伝導度の改善と発電特性の評価 (9.4 百万円)
③ 太陽電池用の新しい化合物半導体の開発	置換元素およびドーパントの影響の解明 (9.9 百万円)	最適な材料の探索と合成、および評価 (9.8 百万円)	理論計算と実験の検証および薄膜作製プロセスの検討 (8.7 百万円)	薄膜作製プロセスの最適化と太陽電池の試作 (16.4 百万円)	薄膜作製プロセスの確立と太陽電池特性評価 (9.6 百万円)
④ 生体用セラミックス材料の高機能化	ドーパント計算設計手法の開発とモデル試料合成の予備検討 (9.6 百万円)	ドーパント計算設計手法の開発とモデル試料合成と特性評価 (8.7 百万円)	ドーパント計算設計手法の開発と多元系試料合成の予備検討 (5.5 百万円)	ドーパント計算設計手法の高度化と多元系試料合成と評価 (11.4 百万円)	ドーパント計算設計手法の確立、多元系生体活性材料の実証 (8.3 百万円)
所要経費	30 百万円	36.5 百万円	32.2 百万円	56 百万円	37.1 百万円

・研究開発計画の変更

変更箇所（赤字下線）は次に示す3項目である。まず、平成23年度計画の項目②で、当初、「化学ポテンシャル図による安定性の評価」を計画していたが、研究に予想以上の進展が見られたため、次年度の計画の一部「プロトン伝導度の改善」を前倒しした。また、平成24年度以降計画の項目③についても、平成23年度に太陽電池の試作を前倒しで終えているので、薄膜作製プロセスの最適化に特化することにした。さらに、項目④でも、平成23年度にSBF・毒性などの特性評価を行うことができたので、さらなる特性改善の研究をH24以降に行うこととした。その他、所要経費に若干の修正を加えた。

（ ）内は所要経費（百万円）を記述

項目	平成21年度	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度
① 多元系における第一原理計算と化学熱力学を融合させる計算手法の確立	第一原理と化学熱力学との融合手法の開発 (4.1 百万円)	第一原理と化学熱力学との融合手法の開発 ( <u>3.3</u> 百万円)	多元系複雑材料構造への適応性検討 (5.4 百万円)	多元系複雑材料構造への適応性検討 計算技術の高度化 (10.4 百万円)	開発計算技術の汎用化とまとめ (10.4 百万円)
② 燃料電池用の新規プロトン伝導体の開発	合成法の確立とプロトン伝導メカニズムの決定 (6.4 百万円)	合成法の確立とプロトン伝導メカニズムの決定 ( <u>9.1</u> 百万円)	<u>プロトン伝導度の改善</u> ( <u>7.6</u> 百万円)	プロトン伝導度の改善と発電特性の評価 ( <u>19.0</u> 百万円)	プロトン伝導度の改善と発電特性の評価 ( <u>9.9</u> 百万円)
③ 太陽電池用の新しい化合物半導体の開発	置換元素およびドーパントの影響の解明 (9.9 百万円)	最適な材料の探索と合成、および評価 ( <u>9.2</u> 百万円)	理論計算と実験の検証および薄膜作製プロセスの検討 ( <u>7.7</u> 百万円)	<u>薄膜作製プロセスの最適化</u> ( <u>16.8</u> 百万円)	<u>薄膜作製プロセスの最適化と太陽電池特性評価</u> ( <u>10.0</u> 百万円)
④ 生体用セラミックス材料の高機能化	ドーパント計算設計手法の開発とモデル試料合成の予備検討 (9.6 百万円)	ドーパント計算設計手法の開発とモデル試料合成と特性評価 ( <u>7.2</u> 百万円)	ドーパント計算設計手法の開発と多元系試料合成の予備検討 ( <u>7.3</u> 百万円)	<u>多元系生体活性材料の特性改善</u> (11.4 百万円)	<u>多元系生体活性材料の実証</u> (8.3 百万円)
所要経費	30.0 百万円	<u>28.8</u> 百万円	<u>28.0</u> 百万円	<u>57.6</u> 百万円	<u>38.6</u> 百万円

## 8. 人材育成について

本プロジェクトでは、積極的に若手研究者を参画させ、化学熱力学の考え方と第一原理計算の融合を見据えた研究をともに実行することにより、元素戦略の基本方針ならびに我々の主旨を理解できるように教育を行う。元素戦略の基本方針を体現できるようなテーマ設定を絶えず意識的に行い、問題意識を常に持ち続ける訓練と、徹底的な議論を通じた論理的考察能力の育成を行う。博士研究員、博士後期課程の学生に対しては、研究開発終了後、即戦力として活躍し、若手のリーダーシップをとることのできるレベルの研究者の育成を目指す。

これまでに1人の博士研究員(豊浦)および8人の大学院生(畑田、大西、田中、藤川、東野、木村、村田、設楽)を参画させている。昨年度には、1人の博士課程の学生(村田)が本テーマで学位を取得し、今年度にもう1人(畑田)が学位取得見込みである。研究開発終了時点までに、のべ20人の大学院生ならびに博士研究員に本課題の精神に則った教育を行う予定である。

## 9. 研究成果の発表状況(本課題で得られた成果と一部本課題を利用して得られた成果を分けて記載のこと)

<主として本課題で得られた成果>

### (1) 研究発表件数

- ・ 査読付き論文：2件
- ・ 査読無し論文等：0件
- ・ 口頭発表：13件(国内：9件、国際：4件)

### (2) 知的財産権等出願件数(出願中含む)

1件(国内：1件、外国：0件)

### (3) 受賞等

0件

<本課題を一部を利用して得られた成果(本課題の資金、枠組みにおける成果を利用しているが、主として他の資金等により得られた成果)>

### (4) 研究発表件数

- ・ 査読付き論文：2件
- ・ 査読無し論文等：10件
- ・ 口頭発表：17件(国内：7件、国際：10件)

### (5) 知的財産権等出願件数(出願中含む)

0件

### (6) 受賞等

1件(国内：1件、国際：0件)

## 10. 今後の進め方及び課題について

### サブテーマ1： 多元系における第一原理計算と化学熱力学を融合させる計算手法の確立

現時点の相安定性評価法は、多元系で重要となり得る原子の配置効果を考慮していない。例えば、本プロジェクトで新しい化合物半導体として注目している  $\text{ZnSnP}_2$  は、高温で  $\text{Zn}$  と  $\text{Sn}$  がランダムに配列する規則・不規則変態が起こることが知られており、原子の配置効果が極めて重要となる。本プロジェクトでは、クラスター展開法+モンテカルロ法を第一原理計算と連携させることで、計算精度を損なうことなく原子配置効果を見積もる手法を開発する予定である。このように、原子の配置効果を取り入れた相安定性を精度よく評価できるグループは、世界的にも希少である。

### サブテーマ2： 燃料電池用の新規プロトン伝導体の開発

これまでの研究で  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  の伝導度を、文献における最高値である  $0.25 \text{ mS/cm}$  から  $1.4 \text{ mS/cm}$  に向上することができたが、実用化目標  $5\sim 10 \text{ mS/cm}$  に向けて、さらなる伝導度改善が必要であり、これを試みる。そのために、ドーパントの変更、ならびに、同価イオンの部分置換による格子体積の膨張・収縮による伝導度変化を、実験的・第一原理的に調査する。さらに、現在のところ、 $\text{LaP}_3\text{O}_9$  に関する研究が先行しているが、 $\text{LaPO}_4$  および  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  についても同様の調査を行う。最終的には、これらの結果をもとに発電試験を行い、燃料電池としての実用化の可能性を検討する。

サブテーマ 3： 太陽電池用の新しい化合物半導体の開発

ひとつ目の課題は、 $ZnSnP_2$  のバンドギャップおよびキャリア濃度を太陽電池としての最適値に制御することであり、 $CdSnP_2$  との固溶体形成や  $Cu$  等のアクセプタードーピングによりこれを実現する。また、太陽電池として用いる場合に不可欠な薄膜作製プロセスの構築も並行して行う。最終的には、 $ZnSnP_2$  を用いた薄膜太陽電池の作製を目標とする。

サブテーマ 4： 生体用セラミックス材料の高機能化

これまでに、 $Si^{4+}$ 添加アパタイトの固溶可能量の評価には、放射光による X 線吸収分光が有効であることがわかった。この分光手法は固溶可能量だけでなく、固溶イオン近傍の電子・原子レベルの構造を反映しているため、第一原理計算と組み合わせることで添加イオンの微細構造を決定できる。したがって、第一原理計算と X 線吸収分光によるアパタイト中の添加イオンの微細構造解析を行い、より詳細に固溶機構を検証するとともに機能発現のヒントを得る。また、これまで行ってきた骨形成能・細胞毒性等の評価に加え、骨置換能と深く関係する溶解性と添加量との関係を調査する。これらの結果をもとに、従来より高機能（高生体活性）な骨代替材料としての実用可能性を検討する。

今後、サブグループ間の連携を密に保つことで更なる研究速度向上を図り、実用化に繋がる結果を追求していく。その一方で、これまで同様に学理的研究を疎かにせず、若手の教育にも力を注ぎ、新しい材料研究の手法を提案することを目指す。

1.1. 特記事項

本プロジェクトでは、実験研究者と理論研究者がプロジェクトチームを結成し、化学熱力学を有効利用しながら、りん化合物という特定の物質群に対して集中的に研究を行っている。これまで計算グループと燃料電池・太陽電池・生体用セラミックスの各実験グループとの連携を強化し、多角的に研究を行った結果、研究速度が大幅に増し、4つのサブグループすべてで中間目標を 100% 達成したばかりでなく、最終目標に対しても 50-70% の高い達成度に到達した。

中間評価時点までの成果で特筆すべきは、以下の 3 点である。

1. 理論計算と実験の密な連携により達成した  $LaP_3O_9$  のプロトン伝導度の大幅改善と、溶液法による結晶成長制御法の確立 (図 1)
2.  $ZnSnP_2$  を用いた太陽電池の初めての発電実験 (図 2)
3. マイクロ波水熱合成法により、 $Si^{4+}$ 添加アパタイトの単相合成に成功。生体適合性に加え、10% 添加時には優れた生体活性を発現 (図 3)

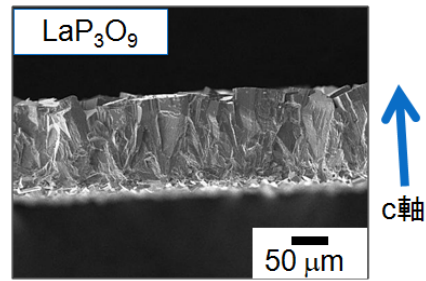


図 1 溶液法のある条件下で成長させた c 軸に配向した  $LaP_3O_9$  の緻密板状結晶。本研究で見いだした優先伝導方位に配向しており、かつ緻密薄膜であるので、このまま燃料電池電解質膜に使用できる。

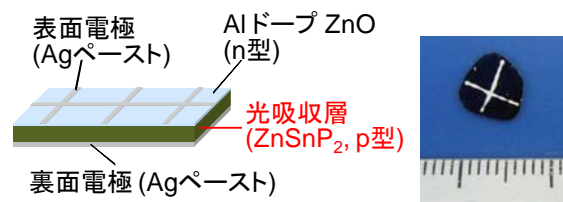


図 2  $ZnSnP_2$  を用いて作製した太陽電池の構造図と実体写真。

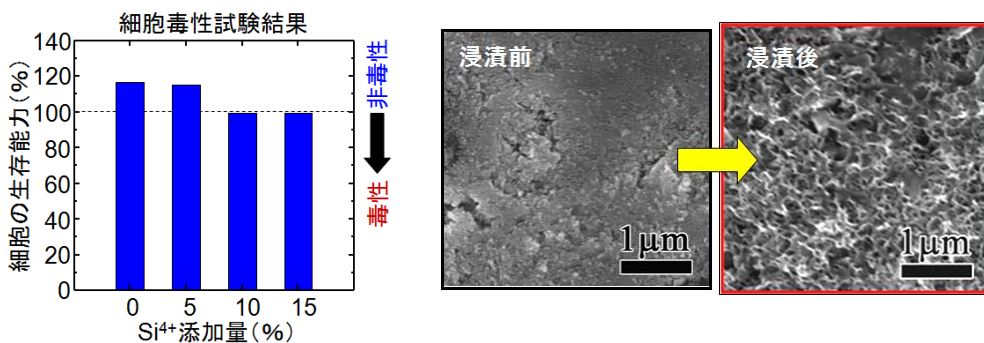


図 3 (左)  $Si^{4+}$ 添加 HAP の細胞毒性試験結果。 $Si^{4+}$ 添加量 15% 以下で細胞毒性が現れないことを確認。  
(右) 疑似体液試験前後の  $Si^{4+}$ 添加 HAP の表面 SEM 像。2 日間の浸漬で鱗片上の骨類似 HAP の形成を確認。

「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」  
「元素戦略プロジェクト」中間成果報告書

1. 課題名

有機分子を活物質に用いた二次電池の高性能化と充放電機構の解明

2. 代表者（機関名）

森田 靖（大阪大学大学院理学研究科）

3. 課題の概要

（1）高性能二次電池活物質の設計と合成（大阪大学）

我々は、縮退軌道の導入による多段階の酸化還元能を付与した $\pi$ 電子共役系有機分子を二次電池活物質に用いるという独自の設計指針を2002年に提唱し、その実現に向けて $\pi$ 電子構造のトポロジック対象性に起因した「軌道エンジニアリング」の重要性を初めて提起した。トリオキシトリアンギュレン (TOT) はこの指針に従って設計・合成した25 $\pi$ の巨大な $\pi$ 電子共役系を有する縮合多環型の中性ラジカルであり、空気中での分解点が300℃以上の極めて安定な化合物である。これまでに実現した高い放電容量(311 Ah/kg)や出力電圧、サイクル特性の向上を目指し、「軌道エンジニアリング」に基づいて設計したTOTの各種置換基誘導体の有機合成を行う。そして、有機活物質の酸化還元能と精密なスピン状態の制御を基礎にした新型二次電池である「分子スピン電池」へ展開する。

（2）ESRを用いた充放電機構の分子レベルでの解明（大阪市立大学）

最先端の高感度電子磁気共鳴技術を適用して、微視的視点から電池活物質を評価し充放電機構を分子レベルから解明する。電子スピン共鳴 (ESR) 法により、電池デバイス中の電子状態に直接関与する化学種を特定し、充放電過程の各段階における活物質の酸化還元反応や電子状態変化を明らかにする。そのために、二次電池を測定対象とした *in situ* ESR 技術としての電流検出 ESR 法や ESR イメージング技術を開発し、蓄電デバイス研究における汎用的基盤技術としての熟成を図る。微視的な評価技術の進展を通して、材料評価の信頼性の向上と電池機能の高性能化への分子論的指針の明確化に貢献する。

（3）電池デバイス化、特性評価測定と電極部位の構造探索（日本電子株式会社）

TOT 誘導体を正極活物質とした電池デバイス化と充放電特性を評価する。また、サイクル特性の向上や劣化要因等の解明に向けて、電池デバイス内の活物質や電極部位全体の電子状態やデバイス構造の微小空間変化を微視的視点から明らかにする。そのために、各種の電子顕微鏡を用いたナノテクノロジー的手法の積極的な活用と電極構造の可視化技術を開拓する。測定から得られた実験結果は、さらに適切な電池活物質の分子設計に向けてフィードバックする。

4. 研究開発目標

・課題終了時の目標

（1）高性能二次電池活物質の設計と合成（大阪大学）

分子結晶性二次電池の性能を大幅に向上させ、市販のリチウムイオン二次電池の約2倍の放電容量と500回程度の安定したサイクル特性を実現する。また、電池活物質となる有機分子の市販化合物から6段階程度以内での合成法を確立する。

（2）ESRを用いた充放電機構の分子レベルでの解明（大阪市立大学）

ボタン型電池を用いた *in situ* ESR 測定用共振器の製作と ESR イメージング技術に基づく局所微小部位の動的電気測定法の確立

（3）電池デバイス化、特性評価測定と電極部位の構造探索（日本電子株式会社）

電池活物質の性能を最大限に活用できる電池デバイス化手法の確立、電池デバイス内の活物質の微視的電子状態観測とその挙動の解明を可能にするナノテクノロジー的手法の探索、研究成果の権利化。

・中間評価までの目標

(1) 高性能二次電池活物質の設計と合成 (大阪大学)

量子化学計算を用いて求めたフロンティア軌道エネルギー準位を活用し、3 V 程度の出力電圧を可能にすると考えられる 8 種類程度のトリオキソトリアンギュレン型中性ラジカル (TOT) 誘導体の有機合成を行う。そして、それぞれの分子構造/電子構造を各種の実験・測定から明らかにし、理論計算手法や二次電池開発のための分子設計指針へフィードバックする。また、合成した TOT 誘導体を正極活物質として用いた電池デバイスの電池特性結果 (出力電圧、放電容量、サイクル特性) と分子自身の性質を比較検討することで、有機物を活物質に用いた二次電池の設計指針をより明確にする。

(2) ESR を用いた充放電機構の分子レベルでの解明 (大阪市立大学)

電子スピン共鳴 (ESR) 法を適用して電池特性の直接的な評価を行うために、任意波形ジェネレータを用いた L バンド (1 GHz 帯) のマイクロ波パルス発振システムと内部プローブマイクロコイルの製作に専念する。電池デバイス中の局所的な電流輸送現象とスピン物性を直接電流測定を介して行うために、電流検出型パルス ESR 測定系 (10 GHz 帯) をまず試作し、ノウハウを L バンド装置へ展開する。

(3) 電池デバイス化、特性評価測定と電極部位の構造探索 (日本電子株式会社)

合成した TOT 誘導体を正極活物質として用いる電池デバイス (ボタン型電池) の最適材料や作成条件を検討し、電池特性との相関を明らかにする。また、TOT 誘導体自身や電極部位全体の電子状態やデバイス構造変化の観測を可能とする電子顕微鏡等による有機物のダメージを軽減できる測定手法や技術を探索し、デバイス内の微視的電子状態観測手法の基礎を開拓する。

5. 中間評価までの目標達成状況

(1) 高性能二次電池活物質の設計と合成 (大阪大学)

量子化学計算を用いて設計した各種 TOT 中性ラジカル 17 個とその一電子還元体であるアニオン体 16 個の合成・単離に成功した。柔軟かつ直裁的な合成手法の開発が鍵であり、三つのハロゲン原子が置換した X<sub>3</sub>TOT 誘導体からの金属触媒存在下でのクロスカップリング反応を具現化することで、上記誘導体の内 11 個および 10 個の誘導体の高効率有機合成を達成した。合成した中性ラジカルは、アルキル基、アルキニル基、アルコキシ基、シリル基、フェニル基誘導体、ヘテロ芳香環といった広範な官能基を含んでおり、いずれも空気中で安定な化合物であった (分解点 170 °C ~ 300 °C 以上)。開殻有機分子の安定化には必須と言われてきた立体保護効果が無い誘導体についても安定化に成功したことから、TOT 誘導体の電池活物質としての分子設計自由度を飛躍的に向上させた。また、サイクル特性の大幅な向上にむけ、TOT 多量体の building block のいくつかの合成にも成功した。TOT ラジカル前駆体のポリマーである「多孔質 TOT シリカ」の合成も完了し、透過型電子顕微鏡 (TEM) で高次構造体の構築を確認した。

(2) ESR を用いた充放電機構の分子レベルでの解明 (大阪市立大学)

合成された TOT 誘導体の一部について ESR/ENDOR スペクトルを測定し、基礎的な電子スピンおよび磁気物性を明らかにした。電流検出 ESR 測定が可能な分光器システムを立ち上げ、既知の太陽電池薄膜を試料に用いた観測に成功し、電池デバイスのその場測定の端緒を開いた。また、パルス電流検出 ESR 装置の製作も進展しており、電池の充放電過程における電子スピンの動的現象を解明する技術基盤が整いつつある。さらに、平成 24 年度以降の計画を前倒しして TOT 誘導体を活物質に用いた正極シートの ESR イメージング測定を検討した。その結果、電極シート上のラジカルの分散状態を示す最高 10 μm までの空間分解能を持つ画像化に成功した。

(3) 電池デバイス化、特性評価測定と電極部位の構造探索 (日本電子株式会社)

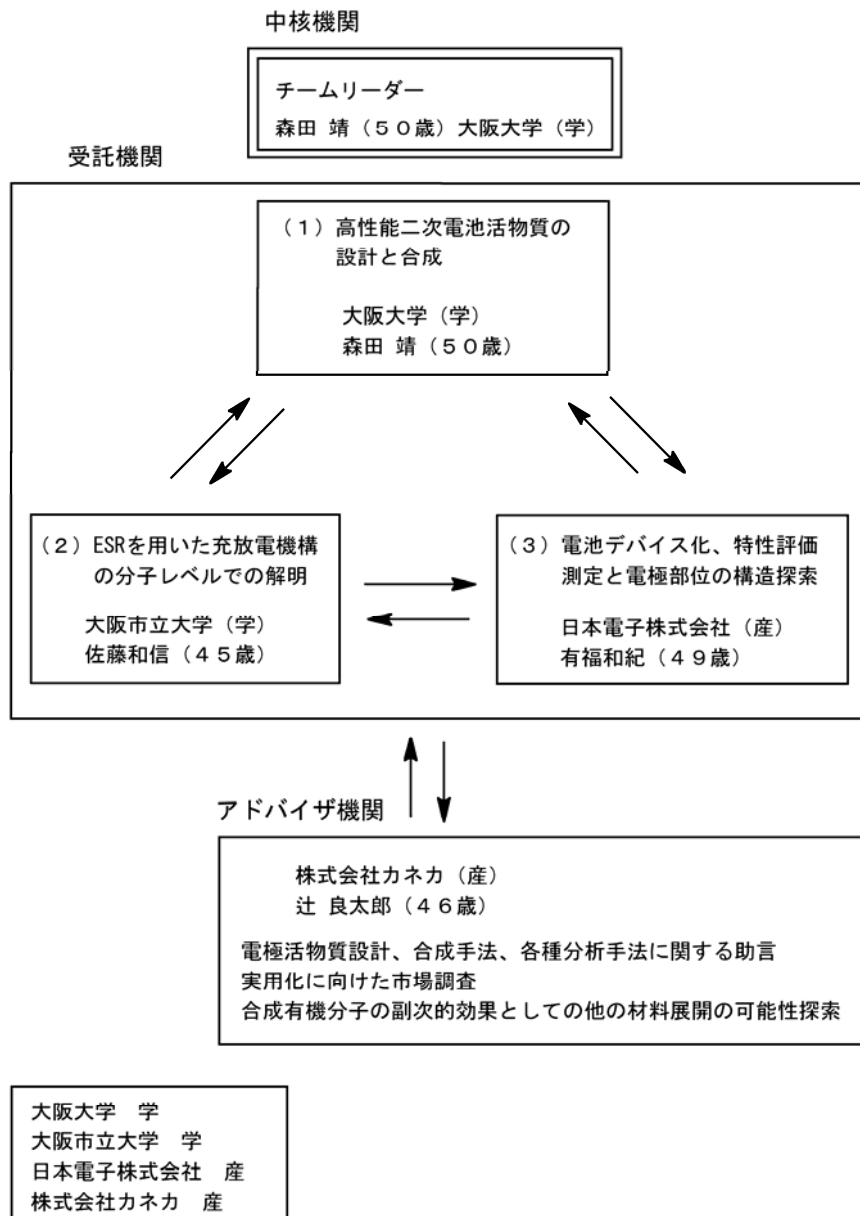
TOT 誘導体を活物質として用いたボタン型電池への基礎的デバイス化とその評価手法をほぼ確立した。臭素置換 TOT 誘導体 (Br<sub>3</sub>TOT) を用いたボタン型電池においては、活物質の酸化還元電位の高電位シフトや電解液への溶解度低減を反映し、電流レート 1 C および 2 C での好結果が得られた: 初回平均出力電力 2.56, 2.43 V、初回放電容量 225, 208 mA h/g、100 サイクル後の放電容量維持率 71, 85%。また、TEM 極低温 (-182 °C) 観察法により、TOT 誘導体の原子配列を反映した格子像の観察に成功した。非晶質化しやすい有機分子結晶の電子顕微鏡による構造解析の端緒を開いた。



## 6. 研究開発の実施体制

大阪大学チームは、有機分子を基盤にした物質材料科学を志向した精密有機合成化学で培った経験を生かし、活物質となる有機分子の分子設計・有機合成を担当している。大阪市立大学チームは、各種の電子スピン共鳴／磁気測定を行うことで、合成した有機分子の電子スピン物性や電池デバイス内の充放電機構の分子レベルでの解明を担当している。日本電子チームは、電池デバイス化・電池特性評価とその最適化、およびナノテクノロジー的アプローチによるデバイス内の微視的電子状態観測を担当している。

研究項目	担当機関	担当者
(1) 高性能二次電池活物質の設計と合成	大阪大学大学院理学研究科	森田 靖
(2) ESR を用いた充放電機構の分子レベルでの解明	大阪市立大学大学院理学研究科	佐藤和信
(3) 電池デバイス化、特性評価測定と電極部位の構造探索	日本電子株式会社	有福和紀



7. 研究開発計画（事業開始当初）

( )内は所要経費（百万円）

項 目	平成21年度	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度
(1) 高性能二次電池活物質の設計と合成	各種誘導体の合成と電子構造の解析  (8.20 百万円)	各種誘導体の合成と電子構造の解析  (20.15 百万円)	各種誘導体の合成と電子構造の解析  (25.35 百万円)	最適な誘導体の決定と合成手法の最適化  (22.75 百万円)	最適な誘導体の決定と合成手法の最適化  (35.10 百万円)
(2) ESRを用いた充放電機構の分子レベルでの解明	電池活物質の電子状態とバルクな充放電機構の解明  (19.30 百万円)	電池活物質の電子状態とバルクな充放電機構の解明  (16.25 百万円)	電池デバイスの直接測定と微小空間の微視的の電子状態の解明  (12.35 百万円)	電池デバイスの充放電過程の微小空間・経時変化測定と分子電子状態との関連  (21.45 百万円)	電池デバイスの充放電過程の微小空間・経時変化測定と充放電機構の高性能化実現  (11.70 百万円)
(3) 電池デバイス化、特性評価測定と電極部位の構造探索	電池デバイス化とその特性評価、および電子顕微鏡等を用いた電極構造の解析  (2.50 百万円)	電池デバイス化とその特性評価、および電子顕微鏡等を用いた電極構造の解析  (3.60 百万円)	電池デバイス製造過程における最適化パラメータの探索  (2.30 百万円)	電池デバイス評価と反応メカニズムの解明  (5.80 百万円)	実用化に向けた電池デバイスの特性評価、と安全性の評価  (3.20 百万円)
所要経費	30.00 百万円	40.00 百万円	40.00 百万円	50.00 百万円	50.00 百万円

・研究開発計画の変更

研究初年度および平成21年度において、当初申請・予定していた予算から大幅に削減されたことから、経費のさらなる高効率活用を念頭に、研究項目内容はそのまま維持しつつ、研究内容の一部の修正・変更を行った。

( )内は所要経費 (百万円)

項 目	平成21年度	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度
(1) 高性能二次電池活物質の設計と合成	各種誘導体の合成と電子構造の解析  (8.20 百万円)	各種誘導体の合成と電子構造の解析  (13.00 百万円)	各種誘導体の合成と電子構造の解析  (22.80 百万円)	最適な誘導体の決定と合成手法の最適化  (22.75 百万円)	最適な誘導体の決定と合成手法の最適化  (35.10 百万円)
(2) ESRを用いた充放電機構の分子レベルでの解明	電池活物質の電子状態とバルクな充放電機構の解明  (19.30 百万円)	電池活物質の電子状態とバルクな充放電機構の解明  (12.20 百万円)	電池デバイスの直接測定と微小空間の微視的の電子状態の解明  (6.00 百万円)	電池デバイスの充放電過程の微小空間・経時変化測定と分子電子状態との相関  (21.45 百万円)	電池デバイスの充放電過程の微小空間・経時変化測定と充放電機構の高性能化実現  (11.70 百万円)
(3) 電池デバイス化、特性評価測定と電極部位の構造探索	電池デバイス化とその特性評価、および電子顕微鏡等を用いた電極構造の解析  (2.50 百万円)	電池デバイス化とその特性評価、および電子顕微鏡等を用いた電極構造の解析  (3.60 百万円)	電池デバイス製造過程における最適化パラメータの探索  (1.20 百万円)	電池デバイス評価と反応メカニズムの解明  (5.80 百万円)	実用化に向けた電池デバイスの特性評価、と安全性の評価  (3.20 百万円)
所要経費	30.00 百万円	28.80 百万円	30.00 百万円	50.00 百万円	50.00 百万円

## 8. 人材育成について

若手研究者の育成は、各チームにおける日々の研究活動や「元素戦略」の概念・重要性についての議論を通して実践的に行った。また、チーム間の研究情報交換や運営会議を通して、大学および企業における研究者間の意見交換、研究分野横断的な議論・交流を行った。また、大学院生や博士研究員による積極的な各種学会発表により、研究成果の一部を発表し、チーム外・分野外の研究者との学術的交流を深めてきた。さらに、5月と11月に開催される大阪大学の大学祭において、元素戦略プロジェクトの進捗状況と成果の一端を一般の人々へ紹介し大きな関心を集めた。

今後は、それぞれ分担している研究課題を研究実施先において相互に体験し合う実体験を行い、より実践的な技術習得並びに意見交換を行う予定である。また、大学および企業における研究者間の意見交換、研究分野横断的な議論、交流をさらに積極的に行うことで、若手研究者の人材育成を推進する。

## 9. 研究成果の発表状況（本課題で得られた成果と一部本課題を利用して得られた成果を分けて記載のこと）

<主として本課題で得られた成果>

### (1) 研究発表件数

- ・ 査読付き論文： 2件 (*Nature Chemistry* 1件含む)
- ・ 査読無し論文等： 0件
- ・ 口頭発表： 9件 (国内：6件、国際：3件)

### (2) 知的財産権等出願件数 (出願中含む)

0件

### (3) 受賞等

0件

<本課題を一部を利用して得られた成果（本課題の資金、枠組みにおける成果を利用しているが、主として他の資金等により得られた成果）>

### (1) 研究発表件数

- ・ 査読付き論文： 19件
- ・ 査読無し論文等： 0件
- ・ 口頭発表： 19件 (国内：10件、国際：9件)
- ・ 著書 2件 (共に Book Chapter, John Wiley & Sons Ltd.)

### (2) 知的財産権等出願件数 (出願中含む)

0件

### (3) 受賞等

4件 (国内：3件、国際：1件)

平成23年度 公益財団法人 長瀬科学技術振興財団 長瀬研究振興賞  
受賞題目：電子スピン非局在型の有機中性ラジカルディスコティック液晶性分子の開発

2010年度有機合成化学協会 DIC 機能性材料賞  
受賞題目：空気中でも安定なスピン非局在型中性ラジカルの創成と電子機能材料への展開

2009–2010年大阪大学英文研究年報 (Annual Report) 論文100選  
受賞題目： Three-dimensional Intramolecular Exchange Interaction in A Curved and Non-alternant  $\pi$ -Conjugated System: Corannulene with Two Phenoxyl Radicals  
Ueda, A.; Nishida, S.; Fukui, K.; Ise, T.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K.; Morita, Y.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1678–1682

「SYNFACTS of the month」に選出 (Thieme 社 2010年5月号 (535ページ))  
受賞題目： Three-dimensional Intramolecular Exchange Interaction in A Curved and Non-alternant

## 1 0. 今後の進め方及び課題について

### (1) 高性能二次電池活物質の設計と合成 (大阪大学)

電池活物質となる各種の **TOT** 誘導体の合成は、三つのハロゲン原子が置換した **X<sub>3</sub>TOT** 誘導体からのクロスカップリング反応の具現化により大幅に進展した。*tert*-ブチル基等のかさ高い置換基を持たなくても各種の **TOT** 中性ラジカルが空気中でも安定である重要な知見も見出した。今後は、電池特性評価が完了できていない多くの **TOT** 誘導体の合成を進める。また、合成に成功した **TOT** 多量体の **building block** から、目的とする **TOT** 多量体の合成を行う。**TOT** ラジカル前駆体のポリマーである「多孔質 **TOT** シリカ」は、対応する中性ラジカルやアニオン体へ変換する。これらの合成研究を推進し電池デバイスを評価していくことで、最適な誘導体を決定し、その合成手法の最適化を行う。そして、 $\pi$ 電子系有機活物質の「軌道エンジニアリング」とその電子スピン物性の制御を基礎にした新型二次電池である「分子スピン電池」へ展開する。

### (2) ESR を用いた充放電機構の分子レベルでの解明 (大阪市立大学)

これまでの電子共鳴分光学的手法を継続し、有機活物質の電子状態や物性を評価し基礎データの蓄積を図る。また、分子量子化学理論の開発を通じて、電極界面で生じる電気化学の解明を行う。電池デバイスのその場測定の実現に向けて、雑音の低減による感度向上、電池活物質由来のスピン濃度の増加、およびロックイン技術を用いる検出回路系の改良を図り、二次電池試料の電流検出 ESR の観測を目指す。二次電池内部の微小空間の ESR による可視化については、電極シート内の有機活物質の分布の可視化技術を最先端の X バンドイメージング技術に展開し、任意波形パルス ESR 技術や円偏波電波技術を導入することにより達成する。

### (3) 電池デバイス化、特性評価測定と電極部位の構造探索 (日本電子株式会社)

これまでにほぼ確立できた電池デバイス化手法を基礎にして、電池活物質の性能を最大限に活用できる部材(電解液、電解質、導電補助剤等)やデバイス化手法のさらなる検討を行い最適化する。電子顕微鏡等を用いたナノテクノロジー的手法をさらに深化・高度化し、充放電によって引き起こされる正極材料や他の部材の変化を微視的視点から探索する。また、各種研究成果の権利化も行う。

## 1 1. 特記事項

(1) 研究対象としている **TOT** 誘導体は、チームリーダーが独自に開発した材料であり、“開殻”有機分子でありながら高い空気中での安定性やフロンティア軌道エネルギー差が 1 eV 以下と極端に小さい特異な電子構造を有している。従って、さまざまな応用を念頭に研究対象となっている“開殻”有機分子や古くから知られている **TEMPO** ラジカル等では本質的に実現不可能な各種の物性の発現が期待できる。酸化還元電位の高電位シフト化や電解液への溶解度低減化を図った **Br<sub>3</sub>TOT** を用いたボタン型電池において高い二次電池性能が発現したことは、活物質設計指針の正当性を実証している。**TOT** 誘導体を用いた研究は、二次電池活物質への応用だけでなく、「n 型有機トランジスタ」、「1000 nm 以上の長波長光による光電気伝導」、「ラジカル液晶」、「熱励起子ホッピング」等の興味深い各種物性の具現化にもすでに成功しており、関連する知的財産はすべて保有している。

(2) 達成した **TOT** 二次電池電極シートの ESR イメージングによる可視化技術は、数 mm の厚みを持つ電極シートにおける **TOT** の量の分布を、最高 10  $\mu\text{m}$  までの空間分解でわずか 15 分程度の測定時間で明らかにすることができる。開殻系有機物を含むすべての有機材料開発に適用可能な評価手法として大いに有効であることから、現在特許出願の準備を進めている。

(3) 有機分子結晶の電子顕微鏡による構造解析は、カーボンナノチューブ内の有機分子観測例を除けば、非晶質化しやすいことから成功例がほとんどなかった。三次元ネットワーク構造を有する **Br<sub>3</sub>TOT** 結晶の高い安定性と極低温観察法を組み合わせたことで初めて可能になった。測定手法のさらなる改良により、広範な有機分子の構造解析の可能性が広がる。



「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」  
「元素戦略プロジェクト」中間成果報告書

1. 課題名

複合界面制御による白金族元素フリー機能性磁性材料の開発

2. 代表者（機関名）

喜多 英治（筑波大学 数理物質科学研究科）

3. 課題の概要

本提案は、身近な元素で構成される磁性材料を組み合わせ、その界面での磁氣的相互作用を積極的に利用することで、今日を代表する大容量記録装置であるハードディスク（HDD）媒体に欠かせない Pt と Ru の二つの白金族元素を代替することを目的とする。Ru はノイズ低減のための磁化反平行層に形成に唯一の元素であり、Pt は記録層の垂直磁化材料に用いられている。本提案では、希少金属を含まない強磁性酸化物に注目し、金属界面に生じる磁氣的相互作用を利用することで、新たな機能性磁性材料開発手法（界面磁性エンジニアリング）を確立して、白金族元素フリー磁性材料を実現する。

垂直磁気方式の記録媒体のノイズ低減のための裏打ち層として反平行に配列した一組の薄い強磁性層が必要であり、その結合エネルギーの大きさは $-0.1\sim-0.7\text{erg/cm}^2$  程度である。この反平行結合は磁性層間に Ru を挿入することで得られる。磁気記録層は近い将来、一粒子 1 ビット記録のビットパターン媒体記録が必要となり、材料には同様に垂直方向の大きな磁気異方性を必要とする。現在、媒体には CoCrPt 系材料が使われているが、FePt が大きな磁気異方性を持つ次世代材料として有望視されていて、いずれも Pt が必須元素となる。

ハードディスク用磁性材料は今後も Ru と Pt に大きく依存することが予想される。Ru の代替には反平行結合定数 $-0.5\text{erg/cm}^2$  程度を持つ磁性層間の結合が必要である。また微細化する記録密度の安定な記録を実現するためには、磁気異方性定数  $K_u > 10^6 \text{erg/cm}^3$ 、磁化  $M_s \sim 400 \text{emu/cm}^3$  を併せ持つ材料開発が求められる。近年、我々の研究グループでは Fe/MgO/マグヘマイト ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 構造と、Fe と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  という 2 層構造で、金属系 (Co/Ru/Co) に匹敵する  $-1\sim-2 \text{erg/cm}^2$  程度の大きな反平行層間結合を見いだした。絶縁体を介した層間結合や、金属強磁性と酸化物強磁性との界面に関する研究は始まったばかりで、現行技術と比して安価かつ高性能な磁性界面を見いだす可能性がある。また  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  単結晶薄膜においては、試験的な研究ではあるが  $10^6 \text{erg/cm}^3$  を超える垂直磁気異方性が得られた。理論グループによる電子論的研究から分析と予測を得て、高次の材料開発手法を確立する。

4. 研究開発目標

・課題終了時の目標

本提案は、ハードディスクにおいて現在使用されている Pt と Ru の二つの白金族元素を身近な元素で構成される材料で代替することを目的とする。本提案では、希少金属を含まない強磁性酸化物に注目し、金属界面に生じる磁氣的相互作用を利用することで、新たな機能性磁性材料開発手法（界面磁性エンジニアリング）を確立して、白金族元素フリー磁性材料を実現する。

〔最終目標〕次世代の磁気素子への応用を検討する事に加え、この開発手法を広く磁気素子へ適用することを試み適応範囲を拡げる。

〔人材開発の目標〕材料開発研究をになう若手研究者として理論と実験の両方を十分理解し技術の動向を見極められる人物養成を目的とする。材料設計目標を具体的に設定することで、実験的アプローチに理論予測のセンスを養成し、開発現場での活躍できる能力を養う。

・中間評価までの目標

サブテーマ 1：界面磁気相互作用・界面異方性制御に関する研究

1) 酸化物複合磁性材料探索のためにスパッタ薄膜成長装置の整備を行い、適切な酸化方法を決定する。加えてパルスレーザー法の有効性を検討する。

2) 実用を目指したスパッタ反平行結合薄膜の作製を行い、必要な結合定数( $1 \text{erg/cm}^2$  以上)を実現できる材料を探す。

3) また鉄酸化物( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )/MgO/Fe 複合界面の反平行結合についてメスbauer効果等の局所磁性

計測を行い、発現機構を実験的に明らかにする。

4) 垂直磁気異方性  $3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  以上を有する Co フェライト薄膜を作製するためのスパッタ条件を確立する。ここで得られた材料の次世代記録媒体への適性を評価するため、90nm 級パターン形成による磁気特性評価を行う。

サブテーマ 2：酸化物/合金界面における磁性に関する理論研究

1) 鉄酸化物/MgO/Fe 膜の反平行結合について理論的モデルを構築し、第一原理計算によるフェライト/遷移金属界面での電子状態計算の手法を確立して機構解明を行う。

2) スピン軌道相互作用を取り入れた第一原理計算による垂直磁気異方性の定量計算法を整える。さらにスピネル系化合物の元素依存性等の検討から異方性発現機構を議論する。

## 5. 中間評価までの目標達成状況

### 1. 界面磁気相互作用・界面異方性制御に関する研究

(1) スパッタ法等による高品位酸化物複合磁性材料の成長方法の確立

高品位スピネル酸化物の成長に有効なスパッタリング法として RF マグネトロン型を選び、マグネタイトの成長を行った。金属 Fe ターゲットを用いアルゴンガス中に少量の酸素ガスを導入する、反応性スパッタにより試料を MgO 単結晶上に成長させたところ、良好なマグネタイト薄膜の育成に成功した。結晶性の指標となる Verwey 転移も明瞭に観測され再現性も確認できた。またマグネタイト層の上に Fe 層を成長させることに成功した。

(2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}$  反平行結合膜の実験的機構解明

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  の反平行結合の解明のため界面にメスバウアー選択核である  $^{57}\text{Fe}$  を配置した試料を作製して界面 1 層の鉄原子の電子状態を観測した。その結果、マグネタイト層は B サイトを終端として金属鉄と接している事が示唆された。このことを参考に理論的考察を行ったところ、界面における不純物順位が結合を支配している可能性を示唆された。これに従って Fe より軽い元素 Mn をドーピングした場合、結合が強くなり、重い元素の Co では結合が弱くなることを実験的に確かめた。

(3) 実用を目指したスパッタ反平行結合 ( $1 \text{ erg/cm}^2$ ) 薄膜の作製

スパッタ法において育成した  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  薄膜において  $0.7 \text{ erg/cm}^3$  の結合を達成した。目標の  $0.7 \text{ erg/cm}^3$  には多少足りないが、プロジェクト発足時の目標値 ( $-0.5 \text{ erg/cm}^2$ ) は達成した。

(4) 垂直磁気膜の評価方法の改善と磁気異方性  $3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  の達成

最大印加磁場が 7T 以上の評価方法として、物材機構の 12TVSM 及び学内の 9T トルク計を整備した。MBE 法により作製した  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  薄膜について、最大保磁力を  $x=1.37$  で観測し  $3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 、またトルク測定において  $6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  の磁気異方性を観測した。

(5) 80nm 級パターン形成等による次世代記録媒体への適性評価

HOYA の撤退のため、大幅に計画が狂ったが  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  膜において磁化の変調を確認した。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  膜において実験を継続している。

### 2. 酸化物/合金界面における磁性に関する理論研究

(1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}$  反平行結合膜の理論的機構解明

フェライト/強磁性 Fe 界面について界面構造としてもっとも妥当と思われる 4 種類の接合構造を採用し、第一原理計算手法を用いてフェライト/強磁性 Fe 界面の電子状態の計算を行ない、フェライトと Fe 層間の磁気結合エネルギーの値を求めた。その値は、測定値より 2 桁ほど大きく、また符号も異なるものであった。検討の結果、計算値は界面原子のスピン間の相互作用であることがわかった。界面原子の接合原子状態と結合定数の実験結果の説明を行なうため、界面原子位置の緩和、磁気モーメントの方向緩和等を含む第一原理計算と、簡単なモデル計算を行なった。それらの結果から、Fe 層界面の磁気モーメントの方向が Fe 原子の酸化の程度に依存し、フェライトと Fe 層の磁気結合に重要な役割を果たすことを見いだした。以上の結果をもとに、磁気結合に対する界面不純物の効果を筑波大学実験グループに提案した。界面に原子あたりの電子が Fe より少ない Mn や Cr を導入すれば反平行磁化配列が安定となること、逆に電子数の多い Co を導入すると反平行磁化配列が不安定化することを意味する。この実験的検証を筑波大グループに提案した。

(2) 層間結合・垂直磁気異方性定量計算の理論モデルの確立

コバルトフェライト ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) 薄膜における垂直磁気異方性を見積を第一原理計算と磁歪の効果を取り入れた現象論を用いて行った。第一原理計算では、磁気異方性を説明しうる程度の軌道角運動量が求められなかった。薄膜ではバルクに比較して、磁気異方性に対する磁歪の効果が格段に大きくなることが判り、におけるエネルギー増加は、 $14 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  と非常に大きなものとなった。

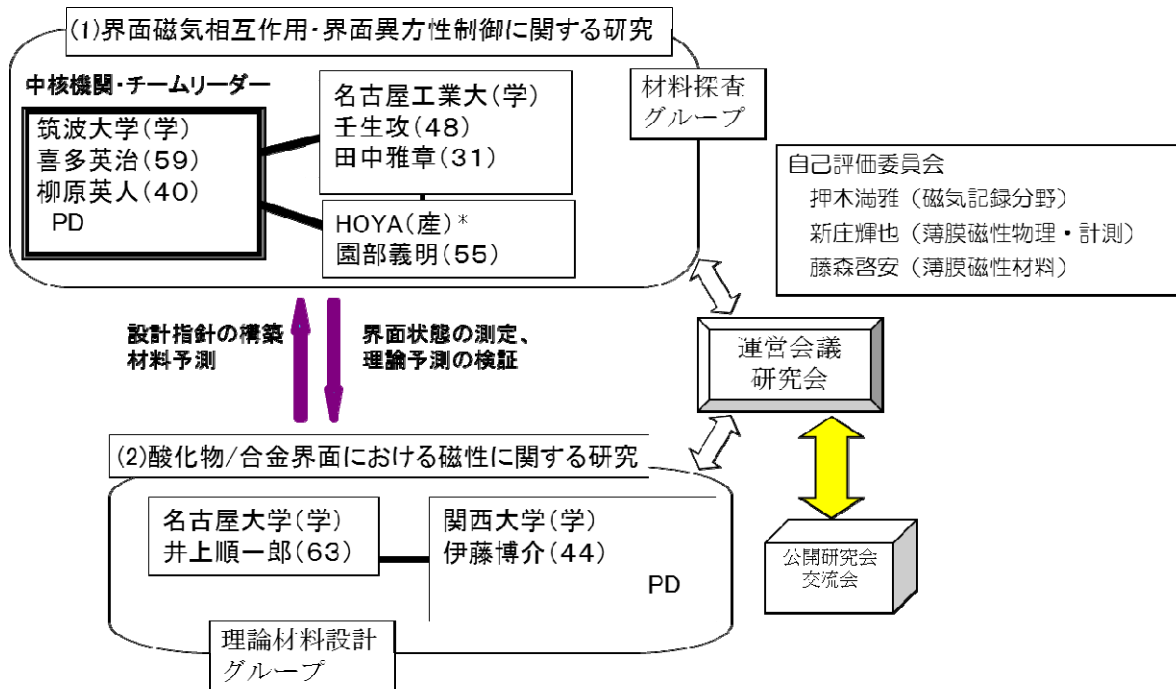


これは薄膜スピネル酸化物の磁気異方性を、基板を用いて制御できる可能性を示すものである。

6. 研究開発の実施体制（事業開始当初）

筑波大学の研究グループは、薄膜材料の成長に関して十分な経験を有し、薄膜における構造評価や基本的な磁気測定について担当する。構成要素のなかで鉄を含むスピネル型酸化物の役割は重要であり、鉄の電子状態から界面の情報を得るために名工大壬生氏に局所電子状態の計測による評価を分担して頂き。絶縁体を介した反平行結合を種々の強磁性体の組み合わせについて理論的に考察し、材料予測を行う役割を名大（井上氏）と関西大（伊藤氏）の研究者に依頼する。実用に関わる材料の満たすべき特性のピックアップと適性評価は重要な役割であり、日本を代表するハードディスク記録媒体メーカーである HOYA の研究開発担当者（園部義明氏）に依頼する。

研究項目	担当機関	担当者
1. 界面磁気相互作用・界面異方性制御に関する研究 (1) スパッタ法等による高品位酸化物複合磁性材料の成長方法の確立 (2) Fe <sub>3-d</sub> O <sub>4</sub> /MgO/Fe 反平行結合膜の実験的機構解明 (3) 実用を目指したスパッタ反平行結合 (1 erg/cm <sup>2</sup> ) 薄膜の作製 (4) 垂直磁気膜の評価方法の改善と磁気異方性 3x10 <sup>6</sup> erg / cm <sup>3</sup> の達成 (5) 80nm 級パターン形成等による次世代記録媒体への適性評価	筑波大学大学院数理工学物質科学研究科物質科学研究科	喜多教授 柳原准教授
	名古屋工業大学大学院工学研究科	壬生功教授 田中雅章助教
	HOYA 株式会社	園部義明
	名古屋大学大学院工学研究科	井上順一郎教授
	関西大学システム理工学部	伊藤博介准教授
2. 酸化物/合金界面における磁性に関する理論研究 (1) Fe <sub>3-d</sub> O <sub>4</sub> /MgO/Fe 反平行結合膜の理論的機構解明 (2) 層間結合・垂直磁気異方性定量計算の理論モデルの確立	名古屋大学大学院工学研究科	井上順一郎教授
	関西大学システム理工学部	伊藤博介准教授



7. 研究開発計画（事業開始当初）

( )内は所要経費(百万円)を記述

項目	平成21年度	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度
1 界面磁気相互作用・界面異方性制御に関する研究 (1) 筑波大電子・物理工学専攻	スパッタ成膜装置基本部分の設計・製作 (24.6百万円)	酸化物垂直磁化膜の層間結合系の材料探査、フェライト膜作製の最適化 (18.2百万円)	酸化物垂直磁化膜の層間結合系の材料探査、フェライト膜作製の最適化 (16.9百万円)	酸化物垂直磁化膜の層間結合系の材料探査、フェライト膜作製の最適化 (13百万円)	多層構造による酸化物垂直磁化膜の材料探査 (5.2百万円)
(2) 名古屋工大工学部	界面磁性測定PLD装置改造 (3.25百万円)	界面磁性測定PLD装置によるフェライト膜作製 (3.9百万円)	界面磁性測定PLD装置によるフェライト膜作製 (3.9百万円)	界面磁性測定酸素欠損評価 (3.9百万円)	界面磁性測定酸素欠損評価 (3.9百万円)
(3) (株)HOYA	アドバイザ機関として協力	高Ku特性評価 (1.0百万円)	高Ku特性評価 (1.0百万円)	実用化試験 (1.0百万円)	実用化試験 (1.0百万円)
2. 酸化物/合金界面の磁性に関する理論研究 (1) 名古屋大院・工学研究科	フェライト/遷移金属界面の電子状態の計算 (1.3百万円)	フェライト/遷移金属界面の磁気結合の機構解明 (1.3百万円)	フェライト/遷移金属界面の磁気結合に対する理論モデルの構築 (1.3百万円)	層間結合および垂直磁化膜に関する物質設計指針の構築 (1.3百万円)	層間結合および垂直磁化膜に関する物質設計指針の構築 (1.3百万円)
(2) 関西大・システム理工学部	第一原理計算手法の整備 (0.9百万円)	絶縁体/遷移金属界面の磁気結合の機構解明・相対論的第一原理計算の整備 (7.41百万円)	スピネル化合物における磁気異方性発現機構の解明 (7.15百万円)	界面物性の組成変動による界面機能の提案 (7.15百万円)	界面物性の組成変動による界面機能の提案 (7.15百万円)
所要経費	30.0	33.31	31.75	27.85	20.25

・研究開発計画の変更

初年度アドバイザのHOYAは、2年度目より研究に参画する予定であったが、平成22年4月にハードディスク媒体部門をハードディスク総合メーカーのウェスタンデジタル社に売却を決定し、ディスク基板製造に事業を集中することとなった。このため参画企業としての共同研究実施が不可能となり、研究グループから離脱した。計画ではパターン化実験や実用化実証実験を担当する予定であったが、パターン化実験については、筑波大が担当しイオン照射技術を有するULVACに製作依頼をすることとなった。

項目	平成21年度	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度
1 界面磁気相互作用・界面異方性制御に関する研究 (1) 筑波大電子・物理工学専攻	スパッタ成膜装置基本部分の設計・製作 (24.6百万円)	酸化物垂直磁化膜の層間結合系の材料探査、フェライト膜作製の最適化 (192百万円)	酸化物垂直磁化膜の層間結合系の材料探査、フェライト膜作製の最適化 (179百万円)	酸化物垂直磁化膜の層間結合系の材料探査、フェライト膜作製の最適化 (14百万円)	多層構造による酸化物垂直磁化膜の材料探査 (6.2百万円)
(2) 名古屋工大工学部	界面磁性測定PLD装置改造 (3.25百万円)	界面磁性測定PLD装置によるフェライト膜作製 (3.9百万円)	界面磁性測定PLD装置によるフェライト膜作製 (3.9百万円)	界面磁性測定酸素欠損評価 (3.9百万円)	界面磁性測定酸素欠損評価 (3.9百万円)
(3) (株)HOYA	アドバイザ機関として協力				

2. 酸化物/合金界面の磁性に関する理論研究 (1) 名古屋大院・工学研究科	フェライト/遷移金属界面の電子状態の計算 (1.3 百万円)	フェライト/遷移金属界面の磁気結合の機構解明 (1.3 百万円)	フェライト/遷移金属界面の磁気結合に対する理論模型の構築 (1.3 百万円)	層間結合および垂直磁化膜に関する物質設計指針の構築 (1.3 百万円)	層間結合および垂直磁化膜に関する物質設計指針の構築 (1.3 百万円)
(2) 関西大・システム理工学部	第一原理計算手法の整備 (0.9 百万円)	絶縁体/遷移金属界面の磁気結合の機構解明・相対論的第一原理計算の整備 (7.41 百万円)	スピネル化合物における磁気異方性発現機構の解明 (7.15 百万円)	界面物性の組成変動による界面機能の提案 (7.15 百万円)	界面物性の組成変動による界面機能の提案 (7.15 百万円)
所要経費	30.0	33.31	31.75	27.85	20.25

## 8. 人材育成について

このプロジェクトでは実験的センスを持つ理論研究者、また理論的バックグラウンドを持つ実験研究者を育成し、先端材料開発の牽引役を養成を人材育成の目的に設定した。このために材料開発のニーズに対する新鮮な情報供給源として磁気記録媒体メーカーをアドバイザー・参画企業として据え、材料作製、精密物性計測、理論的考察、計算機予測の研究グループの知識を若手研究者が共有、実効的に利用できる環境を整える。中間報告時点まではポスドク及びグループ内の2名の若手教員を研究の主役に据え、研究を遂行することを予定した。

当初計画では、理論分野においてポスドクについて有力な候補者を有していたが、諸般の事情により採用ができなかった。その後もポスドク採用に努力を行っている。グループ内の情報交換のため、運営会議と同時に研究会を開催し、2名の若手教員や大学院生の情報共有と実力アップに努めた。また名工大の若手教員は理論グループとの交流を研究に生かし、実績を上げつつある。これまでにグループ研究に関わった若手研究者は下記の通りである。

筑波大学 若手教員1名、大学院生4名  
 名古屋工業大 若手教員1名、大学院生2名  
 名古屋大学 大学院生2名  
 関西大学 学部生3名

なお HOYA の HDD 事業からの撤退により企業研究者との交流が途絶えたが、新たにアドバイザーとして東芝、ULVAC の研究者に依頼し交流を深める。

## 9. 研究成果の発表状況（本課題で得られた成果と一部本課題を利用して得られた成果を分けて記載のこと）

<主として本課題で得られた成果>

### (1) 研究発表件数

- ・ 査読付き論文：3件
- ・ 査読無し論文等：1件
- ・ 口頭発表：件（国内：11件、国際：5件）

### (2) 知的財産権等出願件数(出願中含む)

1件（国内：1件、外国(基礎出願を1件とする。指定国明記)：0件)

### (3) 受賞等

0件（国内：0件、国際：0件）

<本課題を一部を利用して得られた成果（本課題の資金、枠組みにおける成果を利用しているが、主として他の資金等により得られた成果）>

### (4) 研究発表件数

- ・ 査読付き論文：2件
- ・ 査読無し論文等：0件
- ・ 口頭発表：6件（国内：4件、国際：2件）

(5) 知的財産権等出願件数(出願中含む)  
0件(国内:0件、外国(基礎出願を1件とする。指定国明記):□□件)

(6) 受賞等  
0件(国内:0件、国際:0件)

## 10. 今後の進め方及び課題について

サブテーマ1: 界面磁気相互作用・界面異方性制御に関する研究

- 1) 酸化物複合磁性材料探索のためのスパッタ薄膜成長とパルスレーザー法の検討  
スピネル系酸化物の典型であるマグネタイトのMgO基板上への成長に成功した。制御が容易と思われる金属ターゲットを使用して、酸素分圧により酸化力が制御できる結果を得たため他のスピネル作製においても応用が利くと考えられる。Coフェライト(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)においても同様に開発を進める。またパルスレーザー法においてもレーザー波長の変更により、Coフェライトで垂直磁気異方性を得た。再現性の確認などを必要とするが、今後さらに有効性を確かめたい。
- 2) スパッタ反平行結合薄膜により結合定数(0.5~1 erg/cm<sup>2</sup>以上)を実現できる材料を探す。  
マグネタイト上にさらに金属Feを積層し、目標の反強磁性結合を得た。
- 3) 鉄酸化物(Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>)/MgO/Feの反平行結合について、発現機構を実験的に明らかにする。  
メスバウアー効果等の局所磁性計測を行い、界面状態の詳細な情報を得てその結果を理論も出る構築に役立てた。より詳細な情報を得るために試料作製と計測を継続する。
- 4) 垂直磁気異方性  $3 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>以上のスパッタ Co フェライト薄膜を作製、90nm 級パターン形成による磁気特性評価を行う。  
MBE法において垂直磁気異方性 Co の組成依存性を確認したことを利用し、合金ターゲットからのスパッタにより優れた垂直磁化膜を開発する。パターン化についてはHOYAの技術を共有するULVACに委託することで、当初の計画に沿って進める。

サブテーマ2: 酸化物/合金界面における磁性に関する理論研究

- 1) 鉄酸化物/MgO/Fe膜の反平行結合について理論的モデルを構築し、第一原理計算によるフェライト/遷移金属界面での電子状態計算の手法を確立して機構解明を行う。  
第一原理計算によるスピネル酸化物を含む素子の計算手法はほぼ完成した。強くでる相互作用に対し不純物モデルを提唱し実験的にも指示される結果となったことは大きな成果である。今後、他の磁気製品にも使われる交換磁気異方性の解明にも展開可能と考えられる。
- 2) スピン軌道相互作用を取り入れた第一原理計算による垂直磁気異方性の定量計算法を整える。  
さらにスピネル系化合物の元素依存性等の検討から異方性発現機構を議論する  
後半部分の研究テーマと考えていたが、第一原理計算において軌道角運動量を正しく評価できていない。このためより磁歪に対する現実的な理論モデルを構築し垂直磁気異方性を評価することにして、進めることとした。

ハードディスク(HDD)の研究開発動向は、この研究を開始して以後も流動的である。従来、垂直磁気方式の後、パターン化媒体が実用化され、その後熱アシスト媒体に実用化の順番が回ると考えられてきた。このため時間的余裕のある熱アシスト媒体を最終目標にすることが妥当と考えてきたが、現在はパターン化と熱アシストが同時進行している状態である。

またハードディスク業界はこの4年間に大きく様変わりしている。日本企業3社を含む6社がHDDを製造していたが、富士通(2009年)、日立、サムスン(2011年)が事業から撤退し、日本企業としては東芝が残り、ウェスタンデジタルとシーゲートとの3社体制となった。これにより媒体などの研究方向も影響を受けることは必至である。いずれにせよ、強い垂直磁気異方性と高い熱耐久性に加え、供給の安定性とコストに優位性のある元素戦略性を持つこのプロジェクトを進める意義は高いと考えている。

## 11. 特記事項

これまで研究例の少なかったスパッタ法において酸化物を高品位に成長させる手法を確立したことは、HDD媒体に限らず酸化物のデバイス化に大きな意義を持つと思われる。まず蒸着法で丁寧な薄膜作製を行い、特性を探索してから、その特性をスパッタ法で実現する手法が有効に働くと思われる。

このプロジェクトの特徴は試料作製、物性計測と理論研究が密に結合した組織である。磁気結合については、機構解明のための特殊な試料を作製して、高度な計測を行いその結果を理論モデルの

作成に役立てた。次にその理論モデルは、新しい結合の特徴を予想し実験はそれを実証した。今後は実用に対しそれを役立てる努力をする。



「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」  
「元素戦略プロジェクト」中間成果報告書

1. 課題名

エコフレンドリーポストリチウムイオン二次電池の創製

2. 代表者（機関名）

岡田 重人（九州大学先導物質化学研究所）

3. 課題の概要

高エネルギー密度リチウムイオン二次電池は、電気自動車（EV）用さらには風力太陽光発電バックアップ電源としても徐々に利用されつつある。しかし、携帯電子機器用リチウムイオン二次電池に比べ4桁以上、40 kWh級の容量を必要とするEV用電源では、正極の主成分であるコバルトをEV1台当たり、50 kg必要とするため、全世界のコバルト年産量2万tをすべてEV用途に使えたとしても生産可能台数は年産車両台数の1%以下に限られ、資源再利用のリサイクルシステムを回すことができない。一方、負極に使われるリチウムにしても、生産地は南米や中国に偏在しており、日本の夜間余剰電力総量7億kWhをリチウムイオン二次電池で賄うためには、全世界のリチウム年産量の3倍に相当する6万tのリチウムを確保しなくてはならないのが現状となっている。

この課題解決のため、現在考え得る最も安価な可逆レドックス電池系として、リチウムより1桁安価でリサイクルの必要のないナトリウムをゲスト（負極）とし、レアメタルフリー化合物をインターカレーションホスト（正極）にする組み合わせで、環境負荷の少ないレアメタルフリーナトリウムイオン二次電池を創製し、これをサステナブル社会のキーデバイスとすることが課題解決の具体的なイメージである。

脱コバルト→レアメタルフリー化と脱リチウム→ナトリウム化によってエコフレンドリーなナトリウムイオン電池を実現するため、正極では、大きなナトリウムに対しホスト機能を発現できるように脱面共有・辺共有→頂点共有化を、熱安定性を高めるために、脱酸化物→硫化物・フッ化物化を、大きなナトリウムによる容量低下をカバーするために脱インターカレーション反応→コンバージョン反応化や脱リチウム→多価カチオン化を検討する。この研究の延長として、難燃性溶媒、不揮発性イオン液体系電解液の検討と並行し、固体電解質を用いた全固体型電池、水系ナトリウムイオン電池、マグネシウムイオン電池への発展的展開も視野に入れて検討を進める。

4. 研究開発目標

・課題終了時の目標

正極のコバルトのみならず、負極のリチウムといった稀少金属がふんだんに使われている現行リチウムイオン二次電池の大型化に伴う環境負荷増大を解決するのが本プロジェクトの目的であり、ポストリチウムイオン二次電池として、ナトリウムに特化した新規正極、負極、電解質材料開発の相互連携により、ラミネート電池試作を通じて経済性と安全性を合わせ持つレアメタルフリーナトリウムイオン二次電池の実用化のメドを得る。その最終目標は、本プロジェクトチームで開発されたレアメタルフリーナトリウムイオン二次電池の実用化によって、これを電気自動車や風力太陽光発電バックアップ電源、電力平準化サステナブル社会のキーデバイスとすることにある。

・中間評価までの目標

(1) ナトリウムイオン電池用正極材料開発

EV用として最有力視されているLiイオン電池用LiFePO<sub>4</sub>オリビン正極の理論エネルギー密度561 mWh/gを凌ぐ値を、ナトリウムに対して示し得る新規正極活物質を非酸化物系、非辺・面共有骨格系、非インターカレーション系物質群の中から見いだす。

(2) ナトリウムイオン電池用負極材料開発

ナトリウムに対してC<sub>8</sub>Naの理論容量を凌ぐ可逆容量250 mAh/g以上の負極活物質を非黒鉛系炭素、合金、化合物系物質群の中から見いだす。

(3) ナトリウムイオン電池用電解質材料開発

ナトリウムのイオン伝導率が室温で3 mS/cm以上で、250℃まで自己発熱反応のないナトリウムイオン電池用電解液最適組成をイオン液体ベースの組成から探索する。

#### (4) ナトリウムイオン電池システム化

上記、正負極、電解質3要素からなるNaイオン電池を組み、その室温可逆動作を実証する。

### 5. 中間評価までの目標達成状況

#### (1) ナトリウムイオン電池用正極材料開発

鉄やチタンといった環境負荷の小さな遷移金属化合物群の中から、サイクル性に優れるインサージョン系正極として、ナトリウム含有鉄系層状酸化物 $\text{NaFeO}_2$ とチタン系層状硫化物 $\text{TiS}_2$ 、インサージョン系負極として、スピネル酸化物型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を見出した。一方、大容量コンバージョン系正極としては、頂点共有パイライト型鉄系硫化物 $\text{FeS}_2$ とペロブスカイト型フッ化物 $\text{FeF}_3$ を、コンバージョン系負極としては、スピネル酸化物型 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を見出し、インサージョン系/コンバージョン系正負極すべての物質カテゴリで長寿命系、大容量系各々の特徴をもつ活物質候補材料のラインナップを一揃い、揃えることができた。これにより、今後多様なニーズに展開、対応できる最低限の足がかりを得たといえる。

#### (2) ナトリウムイオン電池用負極材料開発

真空あるいは不活性ガス雰囲気において常用で2800℃での熱処理が可能な超高温熱処理炉を導入し、Ar雰囲気下にて、1000~2000℃で負極炭素材料の熱処理を施すことで、1600℃熱処理したハードカーボンにてナトリウムの吸蔵量をリチウムより引き上げることに成功した。また、懸念された熱安定性に関しても、DSC測定から、リチウムを吸蔵した黒鉛と比較して、ナトリウムを吸蔵した炭素材料の発熱開始温度の方が高く、ナトリウム吸蔵負極炭素材料は熱安定性に優れており、ナトリウムイオン電池は充電状態においても安全性が高いことを実証する結果を得た。

#### (3) ナトリウムイオン電池用電解質材料開発

現在までに2種に大別できる電解液系を提案している。ひとつはポリエーテルを第3成分として含有するもので、適切な組成を選択することにより室温でのイオン伝導率1.3 mS/cm、250℃までの熱安定性を達成した。伝導率では目標の半分程度であるが、これらの物性としてはおおむね目標を達成している。しかしながらこの系の中では炭素負極の充放電が進行しない点が、実用化に向けた大きな課題である。炭酸エステルを第3成分とする系では、熱安定性は目標に達していないものの伝導率は目標を達成しており、容量は小さいものの負極の充放電も可能であることを確認した。

#### (4) ナトリウムイオン電池システム化

正極グループで見出したナトリウムイオン電池候補の中から唯一ナトリウム源となりうるNa含有化合物として $\text{NaFeO}_2$ に着目し、これを正極活物質として各種負極候補とナトリウムイオン電池化を行った。一方負極には、負極グループで見出された材料の中で最も特性の優れた住友化学のハードカーボン1600℃アニール品(C1600)を選定し、 $\text{NaFeO}_2$ /C1600を組み合わせた系にて現状ナトリウムイオン電池としては世界最高となる400 mAh/g(負極重量当たり)の可逆特性を実証することに成功した。

### 6. 研究開発の実施体制

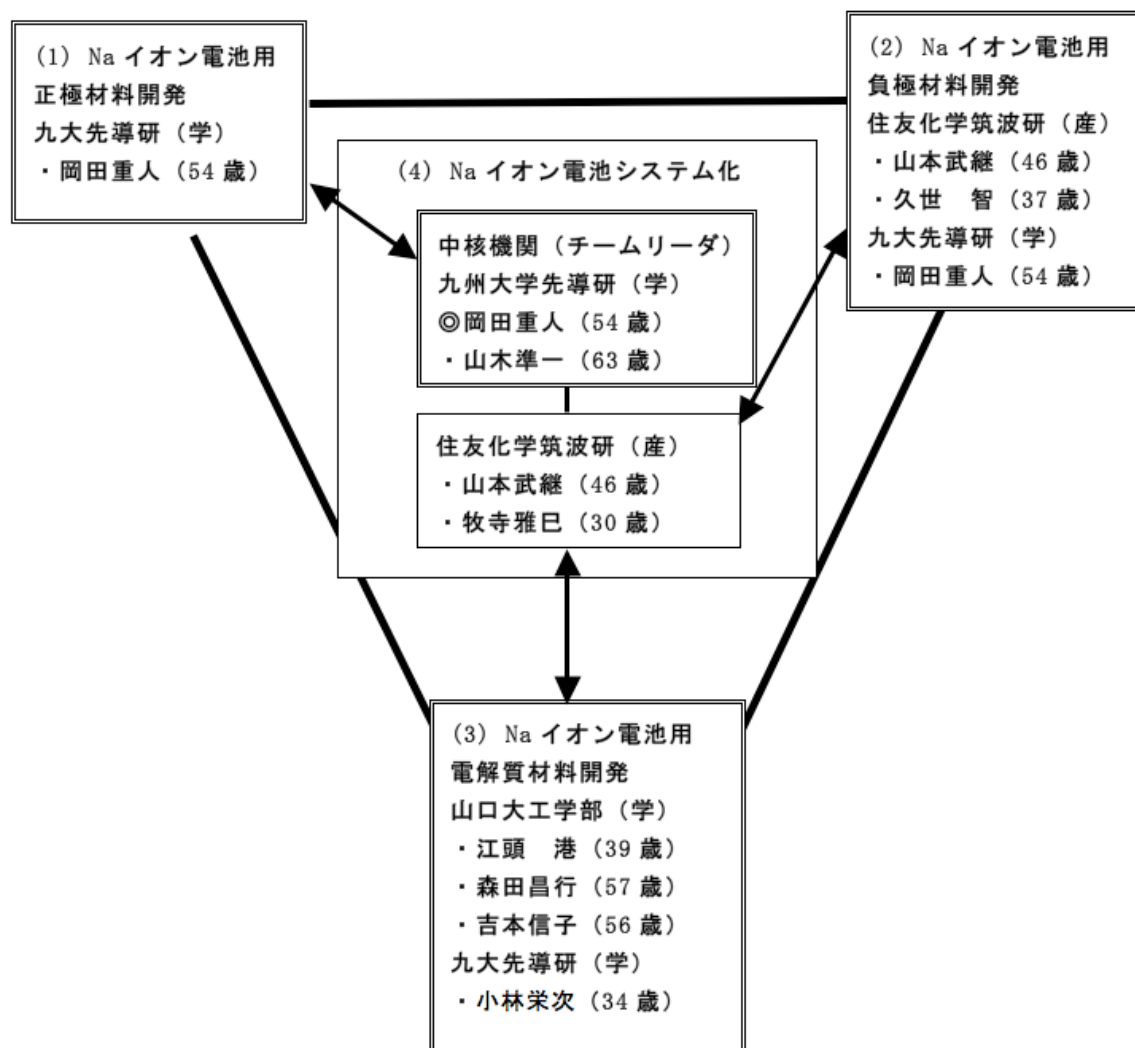
九州大学先導物質化学研究所では、リチウムよりもイオン体積が2倍大きなナトリウムに対しても、高電圧可逆インターカレーションホストとして機能しうる、あるいは大容量可逆コンバージョン反応を発現しうる理想的な新規正極材料を鉄やチタン等のレアメタルフリーの縛りの中で設計、合成、評価する。

一方、住友化学筑波研究所では炭素系負極材料、山口大学工学部応用化学科ではイオン液体系の電解液の開発を主に担当する。これらの開発品と組み合わせ、トータルのナトリウムイオン電池をくみ上げることでその電気化学特性を明らかにし、個々の問題点を抽出の上、要素技術の特性改善を図るフィードバックをかけ、研究を推進し、ナトリウムイオン電池の延長線上に位置する未来型二次電池への展開も指向する。



研究項目	担当機関	担当者
1. ナトリウムイオン電池用正極材料開発およびナトリウムイオン電池システム化 (1) レアメタルフリー硫化物・酸化物系正極材料の探索 (2) ナトリウムイオン電池システムの実証 (3) プロジェクトの総合的推進	九州大学先導物質化学研究所	岡田重人准教授 小林栄次教務職員 L.Plashnitsa 非常勤 研究員 山木準一教授
2. ナトリウムイオン電池用負極材料開発 (1) 新規負極材料の合成に関する研究 (2) 新規負極材料の解析・設計に関する研究	住友化学筑波研究所	山本武継主席研究員 久世 智主任研究員 牧寺雅巳研究員
3. ナトリウムイオン電池用難燃性電解液の開発および評価 (1) ナトリウム塩／ポリエーテル／イオン液体3成分電解液の組成最適化 (2) 電解液の負極界面挙動の評価 (3) 電極特性向上のための電解液／負極界面の作り込み	山口大学工学部応用化学科	江頭港准教授

研究開発体制図



7. 研究開発計画（事業開始当初）

（ ）内は所要経費（百万円）を記述

項目	平成21年度	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度
1. 正極材料開発	Na用脱酸素系脱面・辺共有系脱インサージョン系正極材料の探索 (4.71百万円)	反応機構、サイクル劣化機構解析 (5.7百万円)	表面コート、改質処理によるサイクル性、レート特性改善検討 (5.7百万円)	全固体系もしくは水系ナトリウムイオン電池への展開検討 (1.15百万円)	プロセスコスト低減検討 (1.15百万円)
2. 負極材料開発	ハードカーボン系負極材料の探索 (百万円)	ナノ炭素負極材料の供給 (2.4百万円)	炭素材料供給および炭化プロセス解析(2.4百万円)	炭素材料供給および炭化プロセス検討 (2.4百万円)	炭素材料プロセスコスト低減検討 (2.4百万円)
3. 電解質材料開発	Na用イオン液体の設計・合成 (4.29百万円)	Na用イオン液体の高純度化と組成最適化 (5.3百万円)	Naイオン電池での可逆性評価 (5.3百万円)	添加剤検討 (5.3百万円)	ゲル電解質系への展開 (5.3百万円)
4. Naイオン電池システム化				部材安全性評価方法の検討 (4.55百万円)	蓄電池安全性評価方法の検討 (4.55百万円)
所要経費	10百万円	13.4百万円	13.4百万円	13.4百万円	13.4百万円

- ・研究開発計画の変更なし。

8. 人材育成について

H21年度からスタートし、まだ正味2年間に、博士、修士論文研究の形でこのプロジェクトに関わった学生は都合約10名程度である。その中には、ソニー、日産、ホンダ、三洋、三菱電機やNEDO博士研究員として引き続き就職先で次世代電池の研究開発に従事し、蓄電立国日本を牽引するキーパーソンとして最前線での活躍をはじめているものもいる。在学中、学生自身による国内外の学会発表は国内12件国外4件で、うち1件が「ペロブスカイト型フッ化物正極のリチウム及びナトリウム電池特性」のタイトルでH21年第46回化学関連支部合同九州大会優秀研究発表賞を受賞している。今後とも、大学院生によるプロジェクト成果の外部発表を積極的に推奨し、研究者育成を図る。

9. 研究成果の発表状況（本課題で得られた成果と一部本課題を利用して得られた成果を分けて記載のこと）

<主として本課題で得られた成果>

(1) 研究発表件数

- ・ 査読付き論文：1件
- ・ 査読無し論文等：1件
- ・ 口頭発表：19件（国内：13件、国際：6件）

(2) 知的財産権等出願件数(出願中含む)

2件（国内：2件、外国(基礎出願を1件とする。指定国明記)：0件)

(3) 受賞等

1件（国内：1件、国際：0件）

<本課題を一部で利用して得られた成果（本課題の資金、枠組みにおける成果を利用しているが、主として他の資金等により得られた成果）>

(1) 研究発表件数

- ・ 査読付き論文：2件
- ・ 査読無し論文等：0件
- ・ 口頭発表：16件（国内：13件、国際：3件）

(2) 知的財産権等出願件数(出願中含む)

1件（国内：1件、外国(基礎出願を1件とする。指定国明記)：0件）

(3) 受賞等

0件（国内：0件、国際：0件）

## 10. 今後の進め方及び課題について

### (1) ナトリウムイオン電池用正極材料開発

イオンサイズの大きなナトリウムイオン電池のホスト材料には従来のリチウムイオン電池用正極材料と全く異なる頂点共有骨格のホスト構造が有望であるというナトリウムイオン電池系独自の材料開発哲学が不可欠であることが明らかとなった。さらに安かろう悪かろうの呪縛を突破する新たな大容量反応機構として今回見出されたナトリウムコンバージョン反応系の機構解明の期待も大きく、面共有辺共有骨格系を中心とするリチウムイオン電池用正極では考えられなかった全く新規な活物質が今後新たに見出される可能性がある。また、表面皮膜ができにくく反応活性の高いナトリウム系の熱安定性についても、平行して明らかにしていく。

### (2) ナトリウムイオン電池用負極材料開発

これまでに見出したハードカーボン系をベースに初回不可逆容量の低減、可逆容量のさらなる向上をめざして製造プロセス条件の最適化を進める。また、ナトリウムを吸蔵した炭素負極材料の構造および電子状態の解析を行い、ナトリウムの吸蔵メカニズムをNMR等の分光学的解析手法を用いて解明する。

### (3) ナトリウムイオン電池用電解質材料開発

電池の安全性を左右する大きなファクターは電解液が握っており、リチウムイオン電池の難燃化に向けてイオン液体系電解液の研究が国内外で活発化しているがナトリウムイオン電池用のイオン液体の報告はまだないのが状況である。最大の障害は炭素負極の充放電可逆性の担保であり、これを可能とする電解液組成、あるいは添加剤などの探索を優先的に行う予定である。また、ナトリウム以外の金属種、例えばカルシウムやマグネシウムなどを代替する二次電池の実現も期待されており、H23年度からマグネシウムイオン伝導体の研究に実績のある山口大森田昌行教授および吉本信子准教授の参画を受け、難燃性イオン液体を基盤としてこれらのイオンを伝導する電解液系の検討も行う。こうした成果をナトリウム系にフィードバックすることにより、相互のさらなる進展も期待できる。

### (4) ナトリウムイオン電池システム化

各サブグループで得られたベストサンプルにて、ナトリウムイオン電池のトップデータを追求し、その実用性を実証する。特に、個々の構成要素単体での熱安定性試験では評価しきれない、電解液共存下での正極、負極の各充放電状態における熱安定性試験を通じ、電池レベルでの安全性も明らかにする。

## 11. 特記事項

今後二次電池の普及が促進し、また大型化するほど、電池における材料コストの占める比率が増し、資源的制約が効いてくることは避けられない。世界に先駆け日本ガイシによって市販化されたエコフレンドリーな電力貯蔵用大型ナトリウム硫黄電池はその好例で、このレアメタルフリー電池は2003年に

市販されて以降、いまだに我が国の独占状態にある。しかし、ナトリウム硫黄電池はナトリウムと硫黄が熔融状態にある 300°C 高温下でないと電池動作できない点が、逆に小型民生品への用途拡大を阻んでいる。もう 1 つの日本生まれの二次電池として商業的にも大成功を収めているものにリチウムイオン電池がある。しかし、現行リチウムイオン電池は、コバルトやリチウム等のレアメタルを多用しているため、経済性と安全性の点で大型化に向かない欠点があり、国産リチウムイオン電池の市場占有率を年々低下させている。電気自動車やスマートグリッドへの展開に際し、レアメタルフリー次世代二次電池の開発は急務である。本プロジェクトのターゲットとするナトリウムイオン電池は、ナトリウム硫黄電池とリチウムイオン電池という二つの蓄電池双方の欠点をカバーした安価で室温駆動可能な次世代二次電池で、ナトリウムイオン電池の実現にターゲットを絞った組織的国家プロジェクトは世界を見渡しても未だ例がない。

当然これまでに文献報告例が極端に限られるナトリウムイオン電池では、たとえば正極の研究をしようにも、他の発電要素である負極や電解液が揃わない限り、まともな電池評価すらできないというジレンマに直面する。逆にいうと正極、負極、電解液がそれぞれ連携して研究することでナトリウムイオン電池ならではのシナジー効果が期待される。

さらに、今回のプロジェクト遂行にあたっては、単に正極、負極、電解液と各機能毎にサブグループを縦串で研究分担するだけでなく、セラミックス、炭素、イオン液体の物質カテゴリー毎、また分子設計、材料合成、電池評価の担務毎にサブグループを越えて横串で有機的に連携することで、限られたリソースの効率化と研究促進を図っている。一例を挙げれば、山口大江頭准教授は炭素の専門家の視点からハードカーボン負極開発を、九州大学ではナトリウム固体電解質を専門とする L. Plashnitsa 博士や小林教務職員が次世代電解液系を、住友化学筑波研究所では遷移金属硫化物正極が専門の久世博士が、正極開発を側方支援可能である。また、電気化学測定の得意な山口大、量産技術と物性同定評価の得意な住友化学、電池化と電池評価設備の整う九州大学とそれぞれの組織的設備的利点を相互に有効活用できる体制にある。