

京大触媒電池元素戦略研究拠点が創出した学理とその応用

田中庸裕：京大院工

実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点 (ESICB) には、拠点名称が示すように、元素戦略において明確な二つの異なる出口設定がある。一つは、自動車排ガス触媒の高活性化による白金族元素 (PGM) の使用量の減量と元素代替であり、もう一つは、リチウム、コバルト等希少元素を用いない高機能二次電池の創成である。

(1) ガソリン車排ガスに含まれる有毒成分である (燃え残り成分の) 炭化水素 HC, (不完全燃焼による) 一酸化炭素 CO を酸化, 窒素酸化物 NO を還元して同時除去する三元触媒は, PGM が活性成分であり, もっとも PGM を消費している。これに含まれる PGM を減量あるいは元素代替することは非常に重要である。特に, NO の低温還元は解決すべき喫緊の問題でもある。NO の還元は従来, PGM 上で進行すると考えられており, 触媒担体上に PGM ナノ粒子を高分散に安定に担持して, 金属比表面積を担保することが PGM 減量の要であると考えられて来た。シングルサイト貴金属の理論計算・実験により, CO 等の酸化は, 貴金属だけではなく, 担体の酸素欠陥が重要な役割を果たす Mars van Krevelen (MvK) 機構とそれに関する周辺効果が重要であることが見出された。MvK 機構では, CO は格子酸素により酸化され, 酸素の欠損サイトは酸素分子により再酸化される。われわれは, 酸素欠陥サイトが NO により再酸化される機構の可能性をもとめた。そこで, HC, CO などにより, 容易に酸素欠陥が生じる金属酸化物として, $Mn-h-YbFeO_3$ や $Sr_3Fe_2O_7$ を担体として用い, 酸素欠陥サイトを形成した後, NO ガスを流したところ, これらの欠陥サイトが再酸化され, N_2 分子が発生することを見出した。この機構により, 三元触媒の活性自体が大幅に改善され, 貴金属減量が可能となった。

(2) Li イオン電池から, Li を Na に転換しエネルギー密度が高い材料を得ることを主目的として拠点研究はスタートした。Li イオンを含む化合物に比べ, イオン半径の大きな Na イオンを含む化合物材料が多岐にわたるということから, 多くの新規正極材料ならびに負極材料を見出して来た。特に, Na, Fe, S からなるアルオード型材料は, これまでにない硫酸塩型の正極材料であり, 3V を超える電圧を示し, その Na イオン伝導度も非常に高いことが理論予測され, 実際に高レートを示す。また, 負極材料としての Na, Ti, C からなるカーバイドの MXene は, Na イオンの取り込みが, 化学反応をともしないキャパシタータイプのものであり, 高いサイクル性を持つ。一方で, 重要な問題として, 電池の安全性という問題がある。われわれは, これに鑑みたイオン液体を用いた溶媒開発を行ってきたが, 新たに, 4M を超える超濃厚溶液を開発するに至った。超濃厚溶液では, シミュレーションにより溶媒分子が全て Na イオンに配位することが見出されており, 溶媒のアクティビティが 0 に近く蒸気を伴わない。また, 長時間シミュレーションにより, 溶媒ではなく, カウンターアニオンが還元され, SEI 膜を形成する。電解質が水溶液の場合は, 電位窓の制約を逃れられるために, 水溶液系電池の作用電位を大きくすることができる。同様に, 有機物を含みかつ消火性のある溶媒も開発された。これは, 単に安全性が高いだけでなく, 高電位による溶媒の還元も起こりにくいため, ゲストイオンが Na だけにとどまらず, Li にも対応可能な大容量の安全な電池が設計できるに至った。

参考文献

- [1] H. Asakura et al.; J. Am. Chem. Soc., published on line, DOI: 10.1021/jacs.7b07114
- [2] K. Beppu et al.; Catal. Sci. Technol., **8**, 148 (2018).
- [3] A. Yamada et al.; Nature Energy, published on line, DOI:10.1038/s41560-017-0033-8