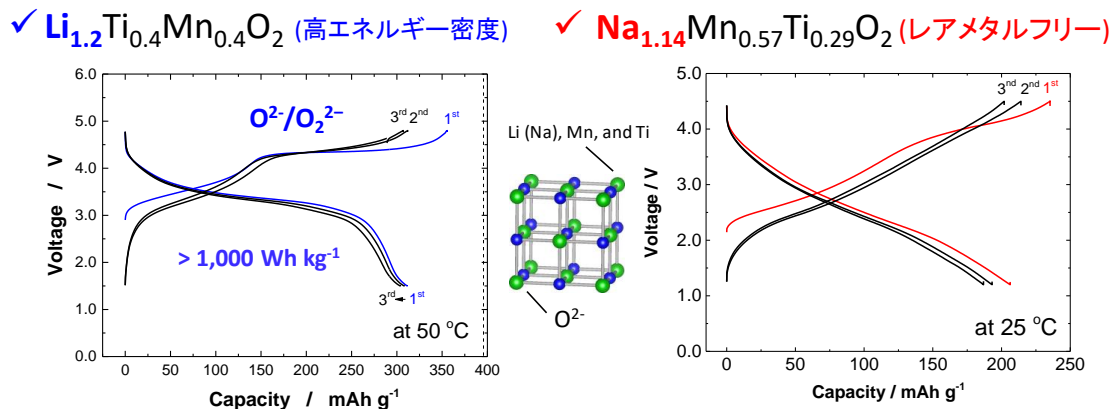


## 酸化物イオンの電荷補償を利用した高エネルギー密度電池材料

藪内 直明、趙文文：東京電機大

次世代のリチウムイオン電池用の高エネルギー密度正極材料が必要とされている。充放電時の電荷補償に従来知られている遷移金属イオンではなく、アニオンである酸化物イオンの固相酸化還元反応を利用することで、従来の層状酸化物系材料と比較して高エネルギー密度化が期待できる。そこで、酸化物イオンによる電荷補償が可逆的に進行する新しい電池材料について探索を行った。その結果、価電子を持たない  $\text{Nb}^{5+}$  イオンから構成された  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  を主骨格とした酸化物において、酸化物イオンによる電荷補償が安定化され、高容量材料となることをこれまでに明らかにしている。[1] また、より汎用的な元素として  $\text{Nb}$  の代わりに  $\text{Ti}$  が利用可能であることも明らかにしており、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  系材料においても Fig. 1 に示すように同様に高容量が得られることを明らかにしている。[2] また、軟 X 線吸収分光法を用いた電子状態の解析の結果、これらの材料において実際に充放電時に酸素による電荷補償が可逆的に進行することも明らかにしている。

また、近年、自然エネルギーの活用を目指して、電力貯蔵用の大規模蓄電池システムの実現が期待されており、蓄電池に用いるキャリアイオンとしてリチウムイオンの代替としてナトリウムイオンを利用するシステムの実現が期待されている。その基本的な動作原理はリチウムイオン電池と同様であるので、アニオンによる電荷補償機構はナトリウムイオン電池用の正極材料にも適用可能である。そこで、実際にナトリウム過剰材料のモデル材料として  $\text{Nb}$  系材料の合成が可能であり、高容量化が可能であることをこれまでに報告している。[3] さらに、Fig. 1 に示すように  $\text{Ti}$  系材料も合成可能であり、リチウムを用いない、レアメタル構成でも高エネルギー密度化が可能であることも確認している。これらの結果は、将来的な自然エネルギーの活用に繋がる研究成果であるといえる。



**Fig. 1** Charge/discharge curves of  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  and  $\text{Na}_{1.14}\text{Ti}_{0.29}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ . A schematic illustration of the crystal structure is also shown.

### 参考文献

- [1] N. Yabuuchi et al., Proc. Natl. Acad. Sci., **112**, 7650 (2015).
- [2] N. Yabuuchi et al., Nat. Commun., **7**, 13814 (2016).
- [3] K. Sato, et al., and N. Yabuuchi, Chem. Mater., **29**, 5043 (2017).

### 関連 web

<http://www.esicb.kyoto-u.ac.jp/>