

蓄電池電極の異常電子物性と新材料開発

東大院工 山田淳夫

電池材料の元素戦略においては、ありふれた遷移元素の酸化力を極限まで高め、多くの電子を可逆反応に導く必要がある。ここでは、全く新規な材料の探査・発見とその物性評価から何が見えてきていて何が具現化しつつあるか、一端を紹介する。

機能化の最優先ターゲットとすべき遷移金属は鉄である。固体中で比較的安定に存在する2価と3価の間の可逆酸化還元反応による、リチウム電池系での発生電圧のこれまでの推移を図1に示す。標準酸化還元電位から導かれる3.6V以上を実現するのは困難とされてきたが、ここ3年ほどで、電子親和性の高い硫酸イオンやフッ素イオンの導入により鉄のイオン性（電子局在性）を高めることで、3.9Vの発生電圧が実現されている。我々の研究グループでは、鉄の歪んだ配位多面体が稜共有で連結し、含リチウム状態と脱リチウム状態のエネルギー差を大きくできる新物質を発見し¹⁾、リン酸塩においても3.9V以上を実現できることを見いだしている²⁾。このように、電圧向上に向けた電極材料設計においては、深い電子準位による酸化力に加え、構造因子による熱力学的安定性・不安定性を合わせて考慮する必要がある。

反応の可動ゲスト種をリチウムからナトリウムに転換すると、負極反応の析出溶解電位が0.3V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・体積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。このような本質的制限の中で、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いる。昨年我々が発見したナトリウム含有鉄系新物質は、対ナトリウムで3.8V（対リチウム換算では4.1V）の超高電圧を発生し、エネルギー密度でもリチウムイオン電池系と同等以上を見通すことができる^{3),4)}。ナトリウムイオンの液状不規則配列によって室温で準安定化するユニークな構造を有し、数分の高速充放電でも十分に機能する。イオンダイナミクスの詳細については、来年度JParcの中性子ビームラインを活用して解明する予定である。

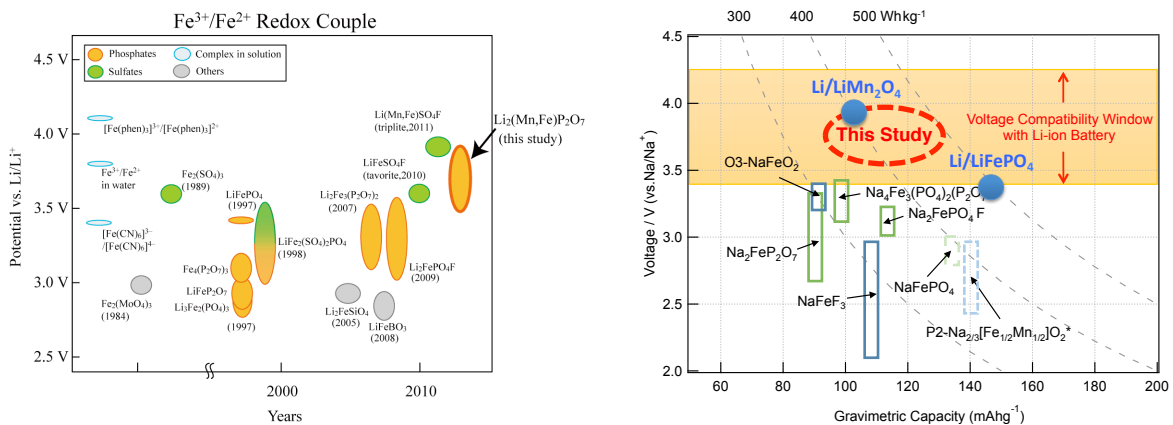


Fig. 1 (left) A historical diagram comparing the potential of Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple versus lithium. **Fig. 2 (right)** Overall comparison of the Fe-based cathode materials which can function as sodium sources in Na-ion battery system.

- [1] S. Nishimura et al., and A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 13596 (2010)
- [2] T. Ye et al., and A. Yamada, *Chem. Mater.*, 25, 3623 (2013)
- [3] A. Yamada et al., *Patent JP-2013-187914* (2013)
- [4] P. Barpanda et al., and A. Yamada, *submitted* (2013)