

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13798

研究課題名(和文) 酸素イオンを可動イオンとする層状酸化物における固体電気化学反応の開拓

研究課題名(英文) Exploration for solid-state electrochemical reactions using mobile carriers of oxide ion

研究代表者

大久保 将史 (Okubo, Masashi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：20453673

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：低炭素・省エネルギー社会の実現に貢献できる高性能蓄電デバイスの開発を研究目的として、酸化物イオンを可動イオンとして利用する全く新しいコンセプトの蓄電デバイスの基礎原理について研究を行った。特に、酸化物イオンを可動イオンとする固体電気化学反応、電極反応は未開拓であるため、様々な化合物について検討を行い、全く新しい材料系で酸化物イオンを可動イオンとして電極反応を示す系を見出すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：Development of high-performance electrochemical energy storage devices is very important for sustainability purpose and low carbon society. We have investigated new solid-state electrochemical reactions using oxide-ion as a mobile carrier, which is applicable to alternative batteries to the state-of-the-art lithium-ion batteries. After exploration for many oxide compounds, we have found a novel oxide compound that exhibit reversible oxide-ion intercalation/deintercalation. Indeed, this compound work as an electrode materials in rechargeable batteries.

研究分野：固体化学

キーワード：二次電池 電気化学 固体化学

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会を構築するためには、電力エネルギーを効率的に貯蔵、放出できる革新的蓄電デバイスが必要である。しかし、現行のリチウムイオン電池は研究開発の進展とともに性能の限界に近づきつつあり、新しい電極反応機構に立脚した革新的蓄電デバイスの開発が望まれている。そこで近年、レドックスキャパシタが注目を集めている。レドックスキャパシタは、イオン吸着に伴う表面近傍の酸化還元反応を利用する蓄電デバイスであり、原理的にエネルギー密度と出力密度を高い水準で両立することが可能である。実際、VOPO₄ や Ni(OH)₂ (C. Wu, *et al.*, *Nat. Commun.* (2013) 4, 2431. H. B. Li, *et al.*, *Nat. Commun.* (2013) 4, 1894.) など多数の電極材料について優れたレドックスキャパシタ特性が最近報告されている。しかし、エネルギー密度、出力密度、コストの全てを満足する電極は確立されておらず、レドックスキャパシタ電極活物質の開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究開発は、省エネルギー・低炭素社会の構築に資する革新的蓄電デバイスを構成する電極への応用を目指し、酸素イオンを可動イオンとするレドックスキャパシタ電極活物質を開拓する。酸素イオンの可逆な挿入脱離反応を創出し、高速酸素イオン拡散を実現することでレドックスキャパシタ電極活物質へと発展させる。酸化物の酸素イオン挿入脱離反応を構造状態・電子状態の観点から放射光を含む先端的分光法により詳細に解析することで、固体マトリックス中における多価アニオン O²⁻のイオニクス現象に関する知識体系を深化し、革新的蓄電デバイスを実現するための電極材料開発のブレークスルーに繋げる。

3. 研究の方法

酸化物における酸素イオンの可逆的挿入脱離、レドックスキャパシタ特性を実現するために、様々な酸化物の合成を行い、その固体電気化学反応を調べる。インピーダンスや電位ステップ法などの電気化学的手法を用いることで、電気化学反応が酸素イオンの挿入脱離に帰属されることを確認する。その上で、様々な酸化物の固体電気化学反応について、放射光分光などによる精密な電子状態・構造状態分析、第一原理計算による解析を行い、知識体系を構築する。得られた固体電気化学反応に関する知見に基づき、組成や粒子サイズを制御した酸化物を合成することで、高速酸素イオン挿入脱離反応を実現する。更に、レドックスキャパシタとしての性能評価を行い、応用に際しての課題を抽出して更なる電極特性の高性能化を図る。

4. 研究成果

全く新しい二次電池の駆動原理を開発するために、酸化物イオンを中心に据えた物質開発を行った。まず、酸化物イオンの酸化還元反応を電極反応に利用する新しい電極を実現するために、酸化物イオンの酸化還元反応の反応機構を調べた。具体的には、NaMO₂において、酸化物イオンのエネルギー準位よりはるかに低いフロンティア軌道を持つと考えられる Ni³⁺/Ni⁴⁺の遷移金属種を導入し、その反応機構を軟X線吸収分光と、多重項計算シミュレーションにより電子状態の観点から詳細に調べた。その結果、Niのd軌道は殆ど酸化還元に参加しておらず、80%近くが酸化物イオンの軌道に空孔が入ることで電極反応が進行していることが明らかとなった。更に、酸化物イオンの軌道を中心とした電極反応が起こっているにもかかわらず、遷移金属が中心に酸化還元を示す電極と比較して、容量、出力、サイクル特性は変わらないことが明らかとなった。

更に安定な酸化物イオンの充放電容量を見出すために、ナトリウム過剰酸化物 Na₂MO₃の開拓を行い、ルテニウム化合物が安定な酸化物イオンの酸化還元反応を示すことが分かった。軟X線吸収分光、第一原理計算、放射光構造解析から、安定な酸化物イオンの酸化還元反応が進行する反応機構を明らかにすることに成功し、酸化物イオンを酸化還元種とする電極反応は、新しい2次電池の駆動原理として非常に有望であることが分かった。

次に、これまでに研究対象とされてこなかった酸化物の酸素イオン挿入脱離の固体電気化学反応を探求し、スクルチナイト型構造の酸化物において、酸素イオンを可動イオンとする固体電気化学反応を見出した。具体的には、ナトリウムイオン電解液中での電気化学反応により、酸化物イオンが酸化物より可逆的に挿入脱離可能であることを示した。X線回折からこの反応は固溶体反応であることが示され、また、メスバウアー分光法から遷移金属のレドックスが酸化物イオンの挿入脱離に伴い生じていることが分かった。更に、第一原理計算から、構造中で酸化物イオンが比較的低いエネルギー障壁で拡散していることが分かり、実験結果を良く説明することが分かった。イオンの拡散に際しては、遷移金属と酸化物イオンは協同的に相互作用しており、遷移金属の選択がこの電極反応には重要な役割を果たしていることが示唆された。この反応は、様々な電解質を用いた電極反応に応用が可能であるため、学術的に大きな意義がある。

全く新しい酸化物において、電気化学的な酸

化物イオンの挿入脱離が可逆的に可能であることを見出した成果をベースに、更なる材料探索の網を広げ、他の化合物についても同様の酸化物イオンの可逆な挿入脱離反応を見出すことに成功した。今後、更に実験的に検証する必要がある。また、第一原理計算の結果から、酸化物イオンと遷移金属イオンの相互作用が重要であることが示され、様々な遷移金属を含む組成について第一原理計算によるスクリーニングを行い、合理的な材料設計を効率的に行う必要性がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

1. Y. Nanba et al., M. Okubo & A. Yamada, Chem. Mater. 2016, 28, 1058.
2. B. Mortemard de Boisse, et al., M. Okubo & A. Yamada, Nat. Commun. 2016, 7, 11397.
3. W. Olszewski, et al., M. Okubo & A. Yamada, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 4227
4. M. Okubo, et al., & A. Yamada, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 36463.
5. B. Mortemard de Boisse, et al., M. Okubo & A. Yamada, Adv. Energy Mater. 2018, 1800409.
6. M. H. N. Assadi, et al., M. Okubo & A. Yamada, J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 3747.

[学会発表](計 9 件)

1. “ナトリウム過剰層状酸化物における酸素レドックス能の発現条件”, 大久保将史, et al., 電気化学会第 83 回大会, 3T25, 大阪, 3/31 (2016).
2. “ Na_2RuO_3 : A Model to Study the Extra Capacity of A_2MO_3 Type Cathodes”, B. Mortemard de Boisse, et al., M. Okubo & A. Yamada, 18th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2016), P1-0351, Chicago, Illinois, USA, 6/20 (2016).
3. “Honeycomb ordering to trigger stable oxygen redox chemistry in layered cathode”, Masashi Okubo, et al., Pacific Rim Meeting of Electrochemical and Solid-State Science (PRIME 2016), Honolulu, Hawaii, 10/5 (2016).
4. “Studying the extra capacity of A_2MO_3 type cathodes using the Na_2RuO_3 model”, Benoit Mortemard de Boisse, et al., M. Okubo & A. Yamada, 第 57 回電池討論会, 幕張, 12/1 (2016).

5. “ナトリウム過剰層状酸化物における酸素レドックスの発現条件”, 大久保将史, et al., 第 42 回固体イオニクス討論会, 名古屋, 12/6 (2016).
6. “ Na_2RuO_3 as a model system for oxygen redox chemistry: An impact of particle size”, Benoit Mortemard de Boisse, et al., M. Okubo & A. Yamada, International Battery Association 2017 (IBA 2017), Nara, Japan, 3/7 (2017).
7. “Structural Evolution in An Oxygen Redox Cathode Material Na_2RuO_3 for Sodium-Ion Batteries”, Benoit Mortemard de Boisse, M. Okubo & A. Yamada, Lithium Battery Discussions (LiBD 2017), Arcachon, France, 6/11-6/16 (2017).
8. “ $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$: a zero-strain 3D cathode for sodium-ion batteries”, Benoit Mortemard de Boisse, M. Okubo & A. Yamada, 4th International Conference on Sodium Batteries (INaB 2017), 新宿, 11/28 (2017).
9. “ $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$: a New 3D Zero-Strain Positive Electrode for Na-Ion Batteries”, Benoit Mortemard de Boisse, et al., M. Okubo & A. Yamada, 43rd Symposium on Solid State Ionics in Japan, Tendo-city, 12/6 (2017).
10. “Materials Exploration for Development of Advanced Batteries”, Masashi Okubo (Invited), Florida University, USA, 1/28 (2016).
11. “ナトリウムイオン電池の高性能化を目指した新規電極材料の開発”, 大久保将史, 山田淳夫(招待講演), 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 広島, 9/8(2016).
12. “Materials Exploration for Advanced Batteries”, Masashi Okubo (Invited), CulturChem (Université Pierre Marie Curie), Paris, France, 1/30 (2017).
13. “Requisites to Trigger Oxygen Redox Chemistry in Sodium Excess Layered Oxides”, Masashi Okubo, Atsuo Yamada(Invited), Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy (MCARE 2017), Jeju, Korea, 2/21 (2017).
14. “固体内酸素の酸化還元反応: 二次電池への応用”, 大久保将史(依頼講演), 山田淳夫, 2017 年度第 1 回関西電気化学研究会, 京都, 7/15 (2017).
15. “固体内酸素の酸化還元反応: ナトリウム電池への応用”, 大久保将史(依頼講演), 山田淳夫, 化学電池材料研究会第 41 回講演会, 東京, 12/11 (2017).

[図書](計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：酸化物イオンを可動イオンとする電極材料

発明者：大久保將史、山田淳夫、田中庸裕、細川三郎

権利者：東京大学

種類：特許

番号：2016-195703

出願年月日：2016-10-03

国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

大久保 將史 (OKUBO, Masashi)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：20453673