

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19124

研究課題名（和文）アニオン駆動型蓄電デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of anion batteries

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：アニオン駆動型蓄電デバイスの開発を目指し、酸化物イオンを電極反応に活用する方法論について、基盤的知見を構築した。例えば、酸化物イオンを可動イオンとするトポタクティック電極反応をルチル構造に見出し、酸化物イオンロッキングチェア電池の可能性を見通した。一方、酸化物イオンを酸化還元中心とする電極材料の開発にも取り組み、酸化物イオンをエネルギー損失無く酸化還元するための電子状態制御、構造制御の指針を得た。特に、酸化物イオンの2量化を防ぐために遷移金属との相互作用が重要であることを明確化し、実際に2量化の無いエネルギー損失が少ない酸素レドックス材料の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蓄電デバイスは電力系統へ再生可能エネルギーを導入する際のキーデバイスであり、高エネルギー密度化、高出力化、低コスト化、高安全性付与、低環境負荷、などの様々な高性能化が求められている。本研究では、酸化物イオンというユニークな元素を機能中心として据えた新しい電極反応の開発に成功し、高エネルギー密度化（酸素レドックス電極）や低コスト化（酸化物イオンロッキングチェア電池）を実現する可能性を見出したものである。酸化物イオンというありふれたイオンの新しい固体電気化学反応を見出した、という点で高い学術的な価値を有する一方で、高性能蓄電デバイスの開発に繋がる可能性を提示した点では、社会的な意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：To develop anion-based electrochemical energy storage devices, fundamental understanding of solid-state anion electrochemistry was established. For example, topotactic electrochemical intercalation of oxide ion was found in rutile oxides, suggesting the possibility to develop oxide-ion rocking chair batteries. Furthermore, large capacity electrode materials that exhibits oxide-ion redox reaction were explored. In particular, rational strategy of how to oxidize/reduce oxide ions without energy loss was established. We identified the importance of the interaction between transition metals and oxide ions to suppress oxide-ion dimerization, and indeed succeeded in discovering an oxygen-redox electrode material without energy loss.

研究分野：固体化学

キーワード：電池 酸化物 電気化学

1. 研究開始当初の背景

持続可能な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を開発する必要がある。現在実用化されているリチウムイオン電池の駆動原理から脱却するブレークスルーとして、酸化物イオンを機能中心として据えたアニオンが駆動する蓄電デバイスの実現が期待されていた。

酸化物イオンを機能中心として据えた電池は、既存のデバイスコンセプトからの脱却により高性能な蓄電デバイスを実現する可能性がある一方で、これまでに多くの研究は行われていない。これは、安定な酸化物イオンを固体電気化学反応の機能中心として応用することが困難であるためである。従って、アニオンが駆動する蓄電デバイスを実現するためには、固体中におけるアニオンの電気化学反応に関する知見を集約し、電極機能の高度化を行う必要があった。

2. 研究の目的

本研究開発では、アニオンが駆動する蓄電デバイスの開発を目指し、固体中での酸化物イオンの電極機能を開拓した。具体的には、酸化物イオンの酸化還元を利用した高容量正極材料の開発を行った。

酸化物イオンは電子的には閉殻構造を持ち、特に酸化物中では遷移金属の d 軌道との安定な結合バンドを形成する。従って、電気化学反応に寄与することは難しいと考えられてきた。しかし、固体中に欠陥を導入することで酸化物イオンの閉殻電子を不安定化することで電極機能を付与することが可能であることが 2016 年に提案され、具体的な材料開発が期待されていた。

そこで、本研究開発では、欠陥導入により不安定化した酸化物イオンを持つ電極材料を開発し、その酸化物イオンの酸化還元反応を発現させることで、電極材料の高容量化を果たすことを研究目的とした。

3. 研究の方法

まず、欠陥に隣接する固体中の電子状態を詳細に検討した。具体的には、 Li_2MnO_3 やアルカリ土類金属ドーピング LiMn_2O_4 について第一原理計算を行った結果、フェルミ準位近傍に酸化物イオンの 2p 軌道エネルギーが位置しており、酸化物イオンの酸化還元反応を駆動することが可能であることが分かった (Energy Environ. Sci. 2020, Chem. Mater. 2020)。この結果を確認するために、軟 X 線発光分光を行った結果、フェルミ準位近傍に酸化物イオンの 2p 軌道が構成する価電子帯が存在することが分かった (Energy Environ. Sci. 2020)。この価電子帯は欠陥を含有する電極材料に普遍的に確認され、欠陥含有が酸素レドックス電極材料を実現する設計指針であることが分かった。

次に、分子軌道法による遷移金属と酸化物イオンの相互作用を検討した結果、遷移金属の t_{2g} 軌道との相互作用が重要であることが分かった。そこで、強い逆供与を有する Mn^{4+} で構成される $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ を酸素レドックス材料として応用した。その結果、エネルギー損失の無い可逆的な酸素レドックス反応が得られ、材料設計指針の正しさが確かめられた (Adv. Energy Mater. 2018)。特に、電子状態を磁気測定や軟 X 線分光により詳細に検討したところ、酸化物イオンに正孔が形成し、安定なラジカルとなっていることが分かった (Nature Commun. 2021)。これは、これまでの酸化された酸化物イオンが 2 量体になってエネルギーを熱として損失する典型的な酸素レドックス材料とは全く異なる特性であった。そこで、その原因を明らかにするために第一原理計算により酸化された酸化物イオンの安定性を調べたところ、 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ では強い Mn^{4+} からの逆供与により酸化物イオンラジカルが極度に安定化されていることが分かった。すなわち、遷移金属との相互作用を制御することで可逆な酸素レドックス材料を創出することが可能であることが分かった。一方、更なる酸化物イオンの酸化を行った場合、2 量体が熱力学的に安定な領域が生じ、過剰な酸化物イオンの酸化は電極反応の可逆性を低下させることも分かった。

更に、高容量電極材料を開発するためには、活物質の組成、構造だけではなく、電極作成プロセスや電極駆動条件の統合的な最適化が必要であるが、ノウハウのレベルでの暗黙知として扱われ、基盤的知見として階層化・構造化が行われてくることは少なかった。そこで、データ科学の情報統計解析を適用することで、電極特性の性能支配因子を階層化し、合理的な材料設計指針を得ることが可能であることを実証した (J. Mater. Chem. A 2021)。

以上のように、安定かつ可逆な酸素レドックス材料を設計する指針 (遷移金属からの強い逆供与、過剰な酸化抑制) を構築することに成功し、今後、データ科学による情報統計解析による性能支配因子の抽出、階層化が進むことで、高容量正極材料の開発が加速すると強く期待される。

4. 研究成果

1. M. Okubo, *et al.*, 'Designing positive electrodes with high energy density for

- lithium-ion batteries.' *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*, 7407-7421.
2. A. Tsuchimoto, *et al.*, M. Okubo, A. Yamada, 'Nonpolarizing oxygen-redox capacity without O-O dimerization in $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$.' , *Nature Commun.* **2021**, *13*, 631.
 3. X. M. Shi, E. Watanabe, M. Okubo, A. Yamada, 'Does spinel serve as a rigid framework for oxygen redox?' , *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 7181-7187.
 4. T. Sudayama, *et al.*, M. Okubo, A. Yamada, 'Multiorbital bond formation for stable oxygen-redox reaction in battery electrodes.' , *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 1492-1500.
 5. M. H. N. Assadi, M. Okubo, *et al.*, 'Possible high-potential ilmenite type Na_1MO_3 (M = V-Ni) cathodes realized by dominant oxygen redox reaction.' , *Phys. Rev. Mater.* **2020**, *4*, 015401.
 6. B. Mortemard de Boisse, *et al.*, M. Okubo, A. Yamada, 'Coulombic self-ordering upon charging a large-capacity layered cathode material for rechargeable batteries.' , *Nature Commun.* **2019**, *10*, 2185.
 7. M. H. N. Assadi, M. Okubo, *et al.*, 'Oxygen redox promoted by Na excess and covalency in hexagonal and monoclinic $\text{Na}_{2-x}\text{RuO}_3$ polymorphs.' , *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, A5343-A5348.
 8. B. Mortemard de Boisse, J. Jang, M. Okubo, A. Yamada, 'Cobalt-free O2-type lithium-rich layered oxides.' , *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A3630-A3633.
 9. M. H. N. Assadi, M. Okubo, *et al.*, 'Oxygen redox in hexagonal layered Na_xTMO_3 (TM = 4d elements) for high capacity Na ion batteries.' , *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 3747-3753.
 10. B. Mortemard de Boisse, *et al.*, M. Okubo, A. Yamada, 'Highly reversible oxygen-redox chemistry at 4.1 V.' , *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1800409.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Zihan Ma, Laura Lander, Shin-ichi Nishimura, Masashi Okubo, Atsuo Yamada,	4. 巻 55
2. 論文標題 HP032 - as a building unit for sodium-ion battery cathodes: 3.1 V operation of Na ₂ - xFe(HP03) ₂ (0 < x < 1)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Comm.	6. 最初と最後の頁 14155-14157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC07516J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zihan Ma, Laura Lander, Shin-ichi Nishimura, Chihoko Fukakusa, Teppei Yamada, Masashi Okubo, Atsuo Yamada	4. 巻 338
2. 論文標題 Synthesis, crystal structure and possible proton conduction of Fe(H ₂ P04) ₂ F	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 134-137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2019.05.019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Benoit Mortemard de Boisse, Marine Reynaud, Jiangtao Ma, Jun Kikkawa, Shin-ichi Nishimura, Montse Casas-Cabanas, Claude Delmas, Masashi Okubo, Atsuo Yamada	4. 巻 10
2. 論文標題 Coulombic self-ordering upon charging a large-capacity layered cathode material for rechargeable batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Commun	6. 最初と最後の頁 2185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-09409-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Takaaki Sudayama, Kazuki Uehara, Takahiro Mukai, Daisuke Asakura, Xiang-Mei Shi, Akihisa Tsuchimoto, Benoit Mortemard de Boisse, Tatau Shimada, Eriko Watanabe, Yoshihisa Harada, Masanobu Nakayama, Masashi Okubo and Atsuo Yamada	4. 巻 1
2. 論文標題 Multiorbital bond formation for stable oxygen-redox reaction in battery electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energy Environ. Sci.	6. 最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9EE04197D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Benoit Mortemard de Boisse, Shin-ichi Nishimura, Eriko Watanabe, Laura Lander, Akihisa Tsuchimoto, Jun Kikkawa, Eiichi Kobayashi, Daisuke Asakura, Masashi Okubo, Atsuo Yamada.	4. 巻 8
2. 論文標題 Highly Reversible Oxygen-Redox Chemistry at 4.1 V in Na _{4/7-x} [1/7 Mn _{6/7}]O ₂ (: Mn Vacancy)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1800409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aenm.201800409	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Benoit Mortemard de Boisse, Jeonguk Jang, Masashi Okubo and Atsuo Yamada	4. 巻 165
2. 論文標題 Cobalt-Free O ₂ -Type Lithium-Rich Layered Oxides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 A3630-A3633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.1331814jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okubo Masashi, Ko Seongjae, Dwibedi Debasmita, Yamada Atsuo	4. 巻 9
2. 論文標題 Designing positive electrodes with high energy density for lithium-ion batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7407 ~ 7421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TA10252K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tsuchimoto Akihisa, Shi Xiang-Mei, Kawai Kosuke, Mortemard de Boisse Benoit, Kikkawa Jun, Asakura Daisuke, Okubo Masashi, Yamada Atsuo	4. 巻 12
2. 論文標題 Nonpolarizing oxygen-redox capacity without O-O dimerization in Na ₂ Mn ₃ O ₇	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 631
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/S41467-020-20643-W	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shi Xiang-Mei, Watanabe Eriko, Okubo Masashi, Yamada Atsuo	4. 巻 32
2. 論文標題 Does Spinel Serve as a Rigid Framework for Oxygen Redox?	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 7181 ~ 7187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/ACS.CHEMMATER.0C00599	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Masashi Okubo, Atsuo Yamada
2. 発表標題 Highly reversible oxygen-redox electrodes
3. 学会等名 , The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masashi Okubo, Atsuo Yamada
2. 発表標題 Reversible Oxygen-Redox Chemistry for Large-Capacity Sodium-Ion Battery Cathodes
3. 学会等名 2019 MRS Fall Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masashi Okubo, Atsuo Yamada
2. 発表標題 Highly Reversible Oxygen-Redox Chemistry in Layered Battery Cathodes
3. 学会等名 International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2018) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masashi Okubo, Atsuo Yamada
2. 発表標題 Mossbauer spectroscopy for assessment of battery electrodes
3. 学会等名 The 9th Toyota Riken International Workshop on New Developments and Prospects for Future of Mossbauer Spectroscopy (IWMS2018) (招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関