

新方式二次電池「デュアルイオン電池」の開発

1. 発表者： 東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻 教授 水野哲孝

2. 発表のポイント：

- ◆従来とは異なる電極反応を利用した新方式の電池である、「デュアルイオン電池」の開発に成功した。
- ◆「デュアルイオン電池」では、正極材料中を酸化物イオン、電解質中は負極材料に合わせたイオン、すなわち2種のイオンが移動する。ひとつの正極の材料で、リチウム、ナトリウムなどさまざまな負極と組み合わせて使用できる。
- ◆実証に用いた正極（カルシウムと鉄の酸化物）と負極（ナトリウム）をはじめ、希少な材料を含まず非常に安価な電池の実現が期待できる。

3. 発表概要：

プラグインハイブリッド自動車や電気自動車、また風力や太陽光発電などの新エネルギーの利用に向けて、現在広く使用されているリチウムイオン電池よりもエネルギー密度が高い電池の開発が強く求められている。これらの性能のほか、電池には低価格で高い安全性も要求される。

東京大学大学院工学系研究科の水野哲孝教授ら研究グループは従来の電池が抱える問題を解消するような電池の開発に取り組み、「酸素ロッキング電池」という二次電池^(注1)を提案し、実証してきた。しかし、これまでの「酸素ロッキング電池」は安全性が高い一方で、エネルギー密度が十分ではなく、改良が求められていた。

今回、研究グループは、電池の正極として酸化鉄(IV)カルシウム (CaFeO_3)、電解質としてナトリウムイオン (Na^+)、負極として金属ナトリウム (Na) を用いることにより、新しい作動方式であるデュアルイオン電池の開発に成功した。

この新たな方式の電池では、正極材料中を酸化物イオン、電解質中は負極材料に合わせたイオン、すなわち2種のイオン（デュアルイオン）が移動する。今回示したようにナトリウムイオン電解質、リチウムイオン電解質など、さまざまな電解質が利用可能なため、従来のリチウムイオン電池やナトリウム電池のように負極に適した正極材料の探索は必要なく、同一の正極材料に対してリチウムやナトリウムを負極として使用することが可能となる。また、正極の材料として、今回の実証に用いたカルシウムとナトリウムの酸化物 (CaFeO_3) など希少金属を含まない化合物が利用可能であり、従来のリチウムイオン電池で使用されてきた毒性が高く、しかも高価格なコバルトを使用せず安価に電池の作製が期待できる。

本研究は、日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムにより、助成を受けて行われた。

4. 発表内容：

今日の電池には、高エネルギー密度と同時に、低価格・高安全性の電池が求められている。特に、電気自動車などの広範な利用には、原材料は低価格で持続的な供給が必要となるため、希少材料の使用は避けねばならない。同時に、材料合成や電極作製、組み立て時に高コストプロセスを含まないことも要求される。安価で安全性の高い電池として、東京大学大学院工学系研究科の水野哲孝教授らの研究グループは 2012 年に、正負極いずれにおいてもトポタクティック反応^(注2)で酸素が出入りするペロブスカイト型構造^(注3)の鉄系酸化物を用いた酸素ロッキ

ング電池^(注4)を提案し、実証した(参考文献1)。この酸素ロッキング電池では、水系電解質を使用しているため、安全性が高い一方で低起電力(0.6 V(ボルト)程度)のためエネルギー密度が低いという問題点があった。

今回、研究グループは従来とは異なる電極反応を用いたデュアルイオン電池を開発した。この新しい方式の電池は、正極には研究グループが提案した酸素ロッキング電池と同様に固体内を酸素が移動する物質を用いている。負極の材料としてリチウムやナトリウムなどのさまざまな低電位で充放電する金属を使用することで2.5~3 Vの起電力が得られた。酸化鉄(IV)カルシウム(CaFeO₃)を正極として用い、ナトリウムイオン(Na⁺)電解質および金属ナトリウム(Na)負極と組み合わせて、図1に示したようにNa₂Oが生成する場合には、容量は187 mA h g⁻¹(ミリアンペア時/グラム)となり、リチウムイオン電池正極のコバルト酸リチウム(LiCoO₂, 140 mA h g⁻¹)やリン酸鉄リチウム(LiFePO₄, 170 mA h g⁻¹)よりも高い容量が期待される。

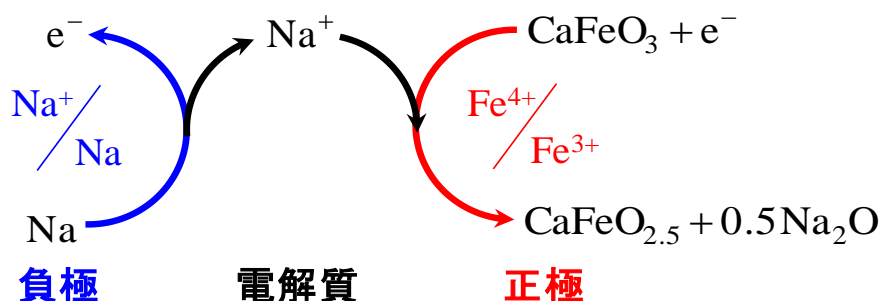


図1 新方式電池における理想的な反応(正極としてCaFeO₃、負極としてNaを用いた場合)。放電過程において、正極では酸化鉄(IV)カルシウムCaFeO₃がCaFeO_{2.5}となり、引き抜かれた酸素と電解質中のナトリウムイオンとが反応して、酸化ナトリウム(Na₂O)が生成する。

正極で出入りする酸素の量が電解質イオンと反応する酸素量となるので、酸素を多く出すことのできる物質が大きな電池容量をもたらす。そこで研究グループは、可逆に酸素が出入りする物質としてペロブスカイト型構造のCaFeO₃に注目した。CaFeO₃は毒性が小さく安価なため電極材料として大きな利点を持つ。しかし鉄イオンが全て4価という高酸化状態であり、従来は高温高压(750~1100°C、数万気圧)で合成されてきた(参考文献2)。実用的なコストという観点から、研究グループはまずCaFeO₃を得る簡便な手法を確立した。(通常のセラミックスと同様に電気炉で焼成して得たCaFeO_{2.5}を、次亜塩素酸ナトリウムによって室温で酸化した。X線回折やメスbauer分光などさまざまな分析法によって不純物を含まないCaFeO₃が合成できたことを確認した。)

正極にはCaFeO₃を、負極にはナトリウムを、電解質にはNaClO₄/トリエチレングリコールジメチルエーテルを用いたところ、実際に放電及び充電が可能であった(図2)。また放電後には正極のCaFeO₃はCaFeO_{2.5}となっていた。放電後の試料を、高分解能電子顕微鏡を用いて観察したところ、CaFeO_{2.5}表面に数ナノメートルサイズの過酸化ナトリウム(Na₂O₂)が析出していることがわかった(図3)。

CaFeO₃ から CaFeO_{2.5} への反応は、Na₂O₂ が生成する時には、理論容量は 94 mA h g⁻¹ と予測される。実験によって実際に図 2 で示すように約 90 mA h g⁻¹ の容量が確認できた。これは実用リチウムイオン電池正極である LiCoO₂ の容量 (140 mA h g⁻¹) の約 6 割程度であるが、CaFeO₃ は LiCoO₂ に比べて、安価な原材料 (数十分の 1) であることから、コスト当たりのエネルギー密度において大きな向上が期待される。

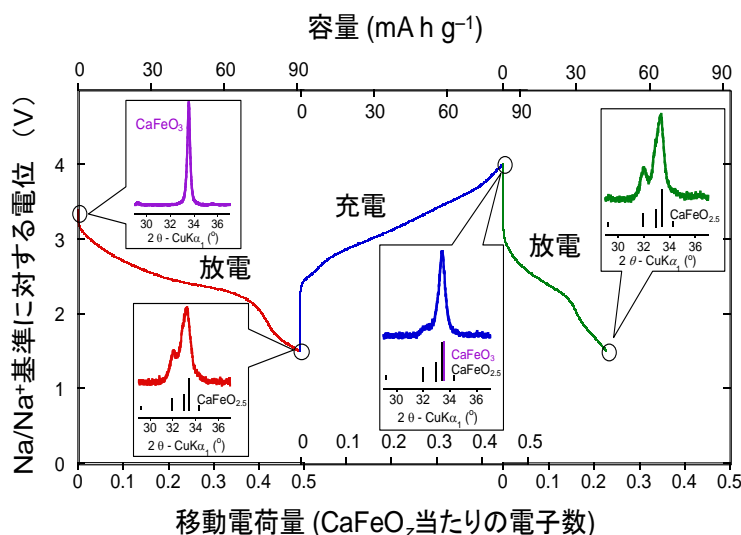


図2. CaFeO₃ 正極の放電及び充電時の電位変化。挿入図は CaFeO₃ 及び CaFeO_{2.5} のメインピーク付近の X 線回折プロファイル。データベースに記載された強度と位置も併せて記載した。CaFeO₃ が放電後には CaFeO_{2.5} となったことがわかる。

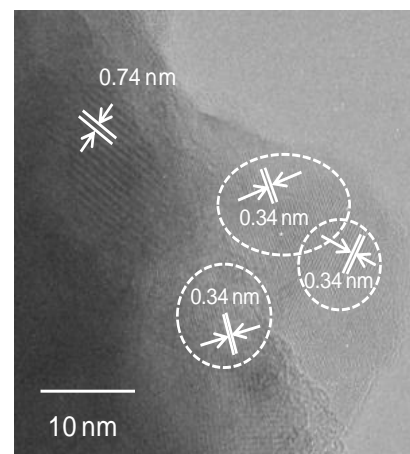


図3. 放電後の正極を高解像度透過電子顕微鏡がとらえた写真。表面に析出した Na₂O₂ (点線で囲んだ部分) の様子が観察された。CaFeO_{2.5} による縞模様 (0.74 nm (ナノメートル) 間隔) も見られている。

本研究の成果をうけて、現在、本研究により改良された電池のサイクル性能^(注5)や負荷特性^(注6)などを調べている。また、CaFeO₃ の正極で図 1 に示したように Na₂O が生成する反応を起こすことができれば、容量が倍増する。そのため、Na₂O の生成による放電の研究を進めることも今後の大きな目標となっており、触媒の使用や反応系の設計などの検討を行っている。なお、本研究は日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムにより助成を受けて行われた。

参考文献

1. M. Hibino, T. Kimura, Y. Suga, T. Kudo, N. Mizuno, Oxygen rocking aqueous batteries utilizing reversible topotactic oxygen insertion/extraction in iron-based perovskite oxides Ca_{1-x}La_xFeO_{3-δ}. *Scientific Reports* **2**, 601 (2012).
2. T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, S. Kawasaki, T. Kamiyama, F. Izumi, Metal-semiconductor transition, charge disproportionation, and low-temperature structure of Ca_{1-x}Sr_xFeO₃ synthesized under high-oxygen pressure. *Solid State Sciences* **2**, 673 (2000).

5. 発表雑誌:

雑誌名: Journal of the American Chemical Society (オンライン版: 12月17日付)

論文タイトル: A New Rechargeable Sodium Battery Utilizing Reversible Topotactic Oxygen Extraction/Insertion of CaFeO_z (2.5 ≤ z ≤ 3) in An Organic Electrolyte

著者：M. Hibino, R. Harimoto, Y. Ogasawara, R. Kido, A. Sugahara, T. Kudo, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara, N. Mizuno (日比野光宏, 張本龍司, 小笠原義之, 城戸良太, 菅原哲, 工藤徹一, 栃木栄太, 柴田直哉, 幾原雄一, 水野哲孝)

DOI 番号：10.1021/ja411365z

アブストラクト URL：<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja411365z>

6. 問い合わせ先：

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻教授 水野哲孝

7. 用語解説：

1. 二次電池：充放電が可能で繰り返し使える電池。
2. トポタクティック反応：出入りする原子以外の原子間の化学結合には組み替えが起こらない反応。
3. ペロブスカイト型構造：金属酸化物の代表的な構造の一つ。化学式 ABX_3 で表わされ、 BX_6 八面体が頂点を共有するように連結しており、その隙間に A 原子が入っている。
4. 酸素ロッキング電池：ロッキングチェアが前後に揺れ動くように、酸素が正極と負極の間を行ったり来たりする電池。
5. サイクル性能：充放電を繰り返すことができる回数の多さ。
6. 負荷特性：大きな電流での作動特性。