

## 電池中の酸化物イオンで充電と放電 —高エネルギー電池のブレークスルー—

### 1. 発表者

山田淳夫（東京大学 大学院工学系研究科化学システム工学専攻 教授）

大久保将史（東京大学 大学院工学系研究科化学システム工学専攻 准教授）

### 2. 発表のポイント

- ◆リチウムなどの希少元素を使用しない次世代電池の候補であるナトリウムイオン電池（注1）のプラス極（注2）を開発した。
- ◆開発したプラス極では、酸化物イオン（注3）の酸化と還元により充電と放電が進行することが分かり、遷移金属（注4）からのみ電子を取り出す従来型のプラス極に比べて1.4倍の電気量を蓄えることが可能となった。
- ◆さまざまな物質中に多量に含まれている酸化物イオンによる充電と放電が実現したことで、電気自動車などに搭載可能な高エネルギー密度の電池開発が可能となる。

### 3. 発表概要

携帯機器などに利用されているリチウムイオン電池（注5）は、希少資源であるリチウムやコバルトを使用することから、代替技術の開発が急務となっている。その中で、リチウムをナトリウムに置換したナトリウムイオン電池は、特に実現性が高いと考えられており、元素戦略という国家的エネルギー戦略の観点からも開発が強力に推進されている。

実用可能な水準までナトリウムイオン電池を高機能化するためには、ナトリウムイオンを吸蔵・放出する化合物の対（プラス極とマイナス極、注2）を開発することが求められる。特に、長時間のエネルギー供給を可能とする電池には、プラス極とマイナス極における高密度な酸化・還元反応、すなわち、充電・放電が可能な新しい化合物の開発が期待されてきた。

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻の山田淳夫教授、大久保将史准教授らの研究グループは、層状の酸化物に多量に含まれる酸化物イオンが酸化・還元反応を示すことを発見した（図1）。従来、このような反応を起こそうとすると酸素が乖離したり、結晶の構造が変化したりして安定な酸化・還元反応は起こらないとされてきた。また、詳細な解析により、この酸化物イオンの酸化・還元反応の発生には、協同的な構造の歪みが鍵になっていることを明らかにした。発見された酸化物イオンの酸化・還元反応は非常に安定に繰り返すことが可能であり、遷移金属からのみ電子を取り出す従来型のプラス極に比べて1.4倍の電気量を蓄えることが可能な高性能プラス極として機能することも確認された。‘酸化物’という極めて多様な物質群の基本構成単位である酸

化物イオンが酸化・還元反応を示し、ナトリウムイオン電池のプラス極として機能する、という本発見は、今後、電気自動車などに搭載可能な高エネルギー密度の電池開発に大きく貢献すると期待される。

なお、本研究成果の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金特別推進研究 (No. 15H05701)、および、文部科学省元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>「京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点ユニット」(研究代表者：田中康裕 京都大学大学院工学研究科教授)による支援を受けて行われた。

#### 4. 発表内容

##### ①発表の背景・先行研究における問題点

小型携帯機器に利用されているリチウムイオン電池は、希少元素であるリチウムやコバルトを含むため、電気自動車などの大型用途への応用は資源的な観点から難しい。そこで現在、元素戦略という国家的エネルギー戦略の観点から、代替技術の開発が強力に推進されている(※)。

希少なリチウムを資源量豊富なナトリウムで置換したナトリウムイオン電池は、高い実現性が見込まれる代替技術であるが、その実現のためには、電流を蓄え、また、放出する化合物の対(プラス極、マイナス極)が必要となる。しかし、プラス極については、遷移金属(鉄やマンガン)の酸化・還元反応により充電・放電を行う化合物が検討されてきたが、充電・放電が可能な電流量は物質が含有する遷移金属の量によって低く抑制されていた。このことは、電池が電力の供給を長時間行えない原因となっており、実用化の障害となっていた。

※文部科学省「元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>」

[http://www.mext.go.jp/b\\_menu/houdou/24/06/1323106.htm](http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/24/06/1323106.htm)

##### ②研究内容

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻の山田淳夫教授、大久保將史准教授らの研究グループは、酸化物に多量に含まれる酸化物イオンの酸化・還元反応で充電・放電するプラス極を発見した。具体的には、ナトリウムと遷移金属と酸化物イオンから構成される蜂の巣状の構造を持つ層状酸化物において、酸化物イオンの酸化・還元反応により充電・放電が可能であることを見出した(図1)。従来、このような反応を起こそうとすると酸素が乖離したり、結晶の構造が変化したりして安定な酸化・還元反応は起こらないとされてきた。詳細な化合物の解析を行ったところ、蜂の巣状の構造中で酸化物イオンと遷移金属が協同的な構造の歪みを生じることで、酸化物イオンの電子同士が強く相互作用するようになり、酸化・還元を促進する化学的状態となっていることが分かった。得られた反応を実際にナトリウムイオン電池のプラス極として応用した結果、遷移金属からのみ電子を取り出す従来型のプラス極に比べて1.4倍の電気量を蓄

えることが可能であり、また、充電・放電を繰り返しても電池の特性は全く劣化せず、非常に安定に利用できる反応であることが分かった。

### ③社会的意義・今後の予定

本研究の成果により、物質中に多量に含まれる酸化物イオンの酸化・還元反応を充電・放電に利用できることが明らかとなり、さまざまな蓄電池の高エネルギー化に寄与するプラス極の開発が可能となる。

特に、本研究で示された酸化物イオンによる充電・放電を利用したナトリウムイオン電池の開発が加速し、電気自動車の普及を低コスト化で後押しするだけでなく、ナトリウムイオン電池の普及により希少資源に依存する状態から脱却できると期待される。

なお、本研究成果の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金特別推進研究（No. 15H05701）、および、文部科学省元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>「京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点ユニット」（研究代表者：田中康裕 京都大学大学院工学研究科教授）による支援を受けて行われた。

## 5. 発表雑誌

雑誌名：Nature Communications

論文タイトル：Intermediate Honeycomb Ordering to Trigger Oxygen Redox Chemistry in Layered Battery Electrode

著者：Benoit Mortemard de Boisse, Guandong Liu, Jiangtao Ma, Shin-ichi Nishimura, Sai-Cheong Chung, Hisao Kiuchi, Yoshihisa Harada, Jun Kikkawa, Yoshio Kobayashi, Masashi Okubo, Atsuo Yamada

DOI：10.1038/NCOMMS11397

## 6. 注意事項

日本時間 4 月 18 日（月）午後 6 時（イギリス時間：18 日（月）午前 10 時）以前の公表は禁じられています。

## 7. 問い合わせ先

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻  
教授 山田淳夫（やまだ あつお）

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻  
准教授 大久保将史（おおくぼ まさし）

## 8. 用語解説

### (注1) ナトリウムイオン電池

広く実用化されているリチウムイオン電池のリチウムをナトリウムに置き換えた電池。

### (注2) プラス極とマイナス極

電池を充電する時、プラス極は電子とプラスイオン（リチウムイオンやナトリウムイオン）を放出する一方、マイナス極は電子とプラスイオンを吸蔵する。電池を放電する際は、逆にプラス極は電子とプラスイオンを吸蔵し、マイナス極は電子とプラスイオンを放出する。したがって、プラス極とマイナス極は、電子とプラスイオンを吸蔵・放出する性質が求められる。

### (注3) 酸化物イオン

$O^{2-}$ で表され、遷移金属イオンと結合して酸化物を形成する基本構成イオン。

### (注4) 遷移金属

鉄、コバルト、マンガンなどの元素の総称。電子を孤立した形で内包することが可能なため、酸化・還元反応を安定に起こすことがよく知られている。

### (注5) リチウムイオン電池

繰り返し充電して使用できる電池の一種。他の電池と比較して電圧が高く、充電できるエネルギーが重量・サイズに比して大きいため、携帯機器を中心に広く普及している。しかし、リチウムやコバルト等の希少元素を使用しているため、電気自動車や電力貯蔵を含めたさらなる大規模な普及は難しく、代替技術の開発が望まれている。

## 9. 添付資料

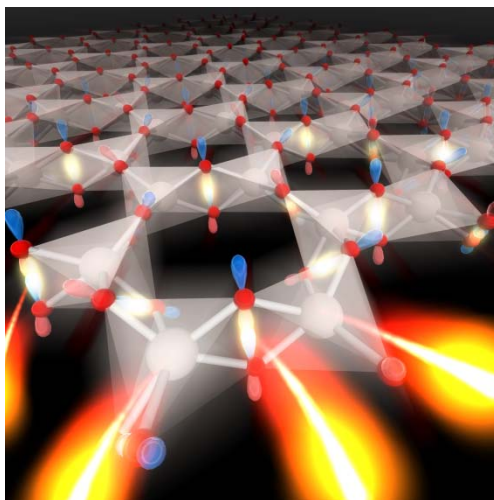


図1. 酸化物中の酸化物イオンから電流（電子）を取り出すイメージ  
層状の酸化物に多量に存在する酸化物イオンが酸化と還元を担うことで、大量の電流を取り出すことが可能となる。