

充電中に自己修復して長持ちする電池 —原理検証に成功—

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）
西村 真一（東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 主任研究員）

2. 発表のポイント：

- ◆電池の電極材料において充電中に構造が自己修復される現象を発見
- ◆充電により構造が劣化する従来の電極材料とは全く逆の現象
- ◆自己修復能力を持つ電極材料により、電池の長寿命化が可能

3. 発表概要：

電気自動車や風力・太陽光発電といった環境に優しい技術の社会導入が進む中で、電力を貯蔵・供給する電池への期待が高まり続けています。しかし、現在使用されている電池は充電できる電力量に限られており、また、充電と放電を繰り返すことで性能が低下するため、普及の妨げとなっています。従って、電池の中で電力を蓄える心臓部である電極材料（注1）を、より多くの電力を何度でも蓄えることができるように改良することが望まれています。

東京大学大学院工学系研究科の山田淳夫教授、大久保将史准教授、西村真一主任研究員らの研究グループは、電力を蓄えることにより構造を修復する「自己修復能力」を持つ電極材料を発見しました。従来の電極材料は、多くの電力を蓄えると不安定化して構造が変化し、顕著に性能劣化することが知られていますが、今回発見した電極材料は充電により安定な構造に変化するため、充電を行うごとに自己修復を繰り返し、性能が落ちないことが分かりました。現象をくわしく解析した結果、この自己修復現象は物質内部でのイオンと空孔の強いクーロン引力が原因となっていることが分かり、多くの電力を何度でも蓄えることを可能にする新たな仕組みを実証することに成功しました（図1）。従って、このクーロン引力を他の電極材料にも導入することで自己修復能力が発現すること、更には、電池の長寿命化に繋がることが期待されます。

本研究成果は、2019年5月16日付の英国学術誌 *Nature Communications* 電子版に掲載されます。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）による支援を受けて行われました。

4. 発表内容：

①研究の背景

Society 5.0（注2）の物理空間を担う省エネルギー・低炭素型のエネルギーネットワークを構築するために、風力・太陽光といった再生可能エネルギーの電力系統への連携化や、ハイブリッドカーや電気自動車といった高効率自動車の普及が求められています。しかし、エネルギーネットワークで電力の貯蔵と供給を担うと目されている二次電池は、現状では限定的な電力貯蔵能力しか持たないため、その技術導入は進んでいません。

二次電池の電力貯蔵は、電極材料からイオンを脱離することで行われます。従って、多くのイオンを電極材料から脱離すると多くの電力を貯蔵することができます。しかし、一般に利用

される電極材料（例えば、 LiCoO_2 ）は、多くのイオンを脱離すると不安定化して構造が変化（注3）し、性能が大幅に低下することが知られています（図2）。この性能劣化は、電池の寿命を短くする原因となるため、二次電池の電力貯蔵能を制限する要因でした。

②研究内容

東京大学大学院工学系研究科の山田淳夫教授、大久保將史准教授、西村真一主任研究員らのグループは、電極材料 Na_2MO_3 （今回は $\text{M} = \text{Ru}$ ）を充電（ナトリウムイオンの脱離）すると積層欠陥（注4）と呼ばれる構造の乱れが徐々に消失し、完全に充電すると全く構造の乱れが無い状態まで自己修復されることを見出しました（図2）。

具体的には、層状構造を有する Na_2RuO_3 を充電する前の状態で X 線回折（注5）を測定するとブロードな回折線を示し、積層構造に大きな乱れ（積層欠陥）が存在することが示されました。しかし、ナトリウムイオンを脱離して充電すると回折線は徐々に鋭くなり、積層の乱れが自発的に消失することが分かりました（図3）。また、この自発的な自己修復は、充電と放電を繰り返した後も生じることも分かりました。この現象は、従来の電極材料 LiMO_2 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ や NaMO_2 （ $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ など）では多くのイオンを脱離すると構造が乱れて性能が大幅に劣化する、というこれまでの常識と全く異なるものです（図3）。実際、 Na_2RuO_3 では充電するごとに自己修復が行われるため、電極材料に大きな負荷のかかる長期間での充電と放電を繰り返しても殆ど性能の劣化が起こりませんでした。

充電過程における構造変化を放射光 X 線回折で更に詳細に調べたところ、自己修復現象にはナトリウムイオンが脱離した後に生じる空孔と構造中に残存するナトリウムイオンとの間で強いクーロン引力（注6）が生まれることが重要な役割を果たしていることが分かりました。すなわち、イオンと空孔が強く引き合うことで乱れの無い構造へと自発的に変化し、自己修復されていました。

③今後の予定

今回の発見は、「多くの電力を貯蔵すると電極材料が劣化する」という長年のジレンマに対して、「充電すれば構造が自己修復されて電池が長寿命化する」という新しい対極現象により、一つの答えを提示するものです。イオンと空孔のクーロン引力を導入することで様々な電極材料で自己修復能力が発現し、二次電池の長寿命化に繋がることが期待されます。

本研究成果は、2019年5月16日付の英国学術誌 *Nature Communications* 電子版に掲載されます。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）による支援を受けて行われました。

5. 発表雑誌：

雑誌名：*Nature Communications*

論文タイトル：Coulombic self-ordering upon charging a large-capacity layered cathode material for rechargeable batteries.

著者：Benoit Mortemard de Boisse, Marine Reynaud, Jiangtao Ma, Jun Kikkawa, Shin-ichi Nishimura, Montse Casas-Cabanas, Claude Delmas, Masashi Okubo, Atsuo Yamada

DOI 番号：10.1038/s41467-019-09409-1

6. 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 (ヤマダ アツオ)

7. 用語解説：

(注1) 電極材料

電池において電力を蓄える部材。リチウムイオン電池では、 LiCoO_2 などの酸化物や黒鉛などの炭素系材料が電極材料として使用されており、リチウムイオンの挿入と脱離により電力を蓄える。

(注2) Society 5.0

社会の将来あるべき姿として内閣府より提唱されているコンセプト。物理空間と情報空間が高い次元で融合し、新しい価値を創造することで現在の課題を克服する。

(注3) 多くのイオンを脱離すると不安定化して構造が変化

例えば、 LiCoO_2 から多くのリチウムイオンを脱離すると、リチウムイオンが脱離した後に空孔が形成され、構造が不安定化する。この空孔を遷移金属 (LiCoO_2 ではコバルト) が埋めることで構造は安定化するが、リチウムイオンを挿入する空孔が消失するため、性能が大幅に劣化する。

(注4) 積層欠陥

層状化合物で良く見られる積層構造の乱れ。層状の電極材料 (例えば、 LiCoO_2) では、多くのリチウムイオンを脱離することで積層に乱れが入り、劣化に繋がることが知られている。

(注5) X線回折

周期的な結晶構造とX線が干渉 (回折) することで生じる干渉縞 (回折線) を測定する手法。乱れが無い構造では完全な回折が生じるため回折線はシャープになり、乱れがある構造では回折が不完全となりブロードな回折線を示す。

(注6) 強いクーロン引力

ナトリウムイオンはプラスの電荷を持つ。一方、ナトリウムイオンが脱離して生じる空孔は、マイナスの電荷を持つ。従って、ナトリウムイオンと空孔はクーロン引力を生じる。

8. 添付資料：

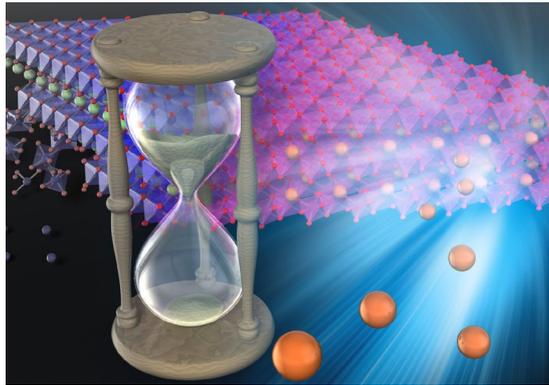


図1. 今回発見した自己修復能力が長時間の充電と放電を可能にするイメージ図

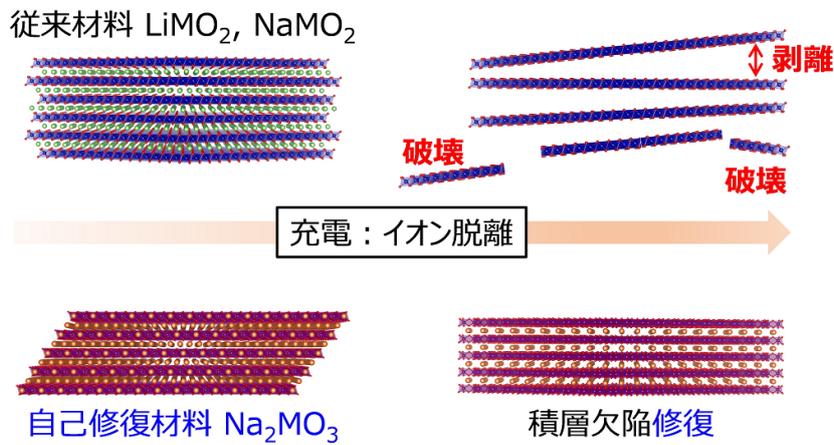


図2. 従来材料 LiMO_2 、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ や NaMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ など) では充電 (イオン脱離) に伴い構造の破壊が生じるが、発見した自己修復材料 Na_2MO_3 (今回は $\text{M} = \text{Ru}$) では充電するほど構造が修復され、電池を長持ちさせることができる。

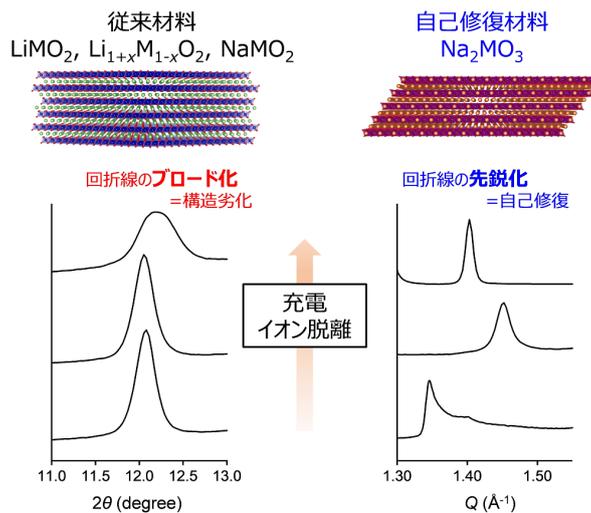


図3. 従来材料 LiMO_2 、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ や NaMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ など) では充電 (イオン脱離) に伴い X 線回折線がブロード化して構造劣化が確認されるが、発見した自己修復材料 Na_2MO_3 (今回は $\text{M} = \text{Ru}$) では充電するほど X 線回折線が先鋭化して構造が自己修復されることが分かる。