

エネルギー損失のない高容量電池実現へ

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 將史（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）
Xiang-Mei Shi（東京大学 大学院工学系研究科化学システム工学専攻 博士研究員）
土本 晃久（東京大学 大学院工学系研究科化学システム工学専攻 博士課程1年／
日本学術振興会 特別研究員（DC1））

2. 発表のポイント：

- ◆電池の電極材料が持つ酸素の電子を使い、エネルギー損失を起こさずに電池を高容量化することに成功した。
- ◆エネルギー損失を起こさない原因が、酸素原子同士が結合を作らないことであることを解明した。
- ◆今まで使えなかった反応を効率的に利用することで、電池の大幅な高容量化が可能となる。

3. 発表概要：

持続可能なカーボンニュートラル社会を構築することを目指し、自然エネルギー（太陽光、風力）から生まれる不安定な電気エネルギーを蓄え、必要な時に必要なだけ電気エネルギーを安定に供給できる電池の開発が望まれています。しかし、現在使用されている電池が蓄えられる電気エネルギーは限られており、電池の中で電気エネルギーを蓄える機能を果たす電極材料（注1）である遷移金属酸化物を高容量化することが必要です。特に、遷移金属酸化物に含まれる酸素の電子を電力貯蔵に利用する試みが長年行われてきましたが、蓄えた電気エネルギーを熱エネルギーとして大幅に失うため電力貯蔵の効率が低く、その実用化は困難でした。

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、Xiangmei Shi 博士研究員、土本晃久大学院生らの研究グループは、酸素の電子を使っても熱としてエネルギーを失うことなく電気エネルギーを蓄えることができる電極材料を発見しました。現象を詳しく解析した結果、酸素の電子を電力貯蔵として利用した場合に熱として失われる原因が、酸素原子同士が結合を作ることであることを明らかにし、今回開発した電極材料は酸素原子が結合を作らず、蓄えた電力エネルギーをそのまま利用できることが分かりました（図1）。したがって、酸素原子が結合を作らない電極材料を電極材料に使用することで、エネルギー損失を起こさずに電池を高容量化することが可能です。

本研究成果は、2021年1月27日付の英国学術誌 *Nature Communications* 電子版に掲載されました。

4. 発表内容：

①研究の背景

カーボンニュートラルな持続可能社会の構築を目指し、再生可能エネルギーを有効利用することが求められています。そのためには、不安定な自然エネルギー（太陽光、風力）を電力エネルギーの形に変換した上で一時的に蓄え、必要に応じて利用することが必要です。そのため高機能な電力貯蔵デバイス、特に電池に対しては、大きな期待が寄せられています。

現状で最も高性能な蓄電池であるリチウムイオン電池は、携帯電子機器のみならず、電気自動車や家庭用など新たな社会インフラとしても普及しつつありますが、電力貯蔵能力をさらに向上させるためには、電池の電極材料がより多くの電子を放出・吸収することが必要です。しかし、一般的に利用される電極材料（遷移金属酸化物）は、電子の放出・吸収源として電極材料に含まれる一部の元素（遷移金属）のみを利用しており、電池の電力貯蔵能力を高めることができない原因となってきました。

近年、電極材料に多く含まれる酸素の電子も電力貯蔵に使い、電池の電力貯蔵能力を高める（高容量化）取り組みが行われてきました。しかし、酸素の電子を使うことで飛躍的な高容量化が可能となる一方で、蓄えた電気エネルギーが熱エネルギーとして放出され、大きなエネルギー損失が生じることが実用化のための大きな障害となってきました。

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、大久保将史准教授、Xiangmei Shi 博士研究員、土本晃久大学院生らのグループは、電極材料 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ が持つ酸素の電子がエネルギー損失なく電気エネルギーを貯蔵できることを見出しました（図2）。

具体的には、 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ は 4.23 V、4.55 V で充電されて Na^+ を脱離し、同時に酸素が電子を放出して電気エネルギーを貯蔵します。次に、放電を行うと Na^+ が挿入され、酸素が電子を吸収して電気エネルギーを供給します。重要な点は、この放電が 4.19 V、4.52 V で行われること、すなわち、これまでの酸素の電子を利用する電極材料とは異なり、充電と放電の間には 0.04V、0.03 V という非常に小さな電圧差しかなく、電気エネルギーが殆ど失われることなく貯蔵・供給できるということです。

この電気エネルギーの損失が起きない原因を調べるために、酸素の電子状態を磁気測定（注2）により調べたところ、酸素原子の電子が放出された状態（リガンドホール）が安定に存在していることが分かりました。通常の電極材料では酸素原子の電子が放出されると構造が不安定化して酸素原子同士が結合を作り、この安定化により熱エネルギーを放出してエネルギー損失が生じていました。しかし、 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ は酸素の電子が放出された状態が安定に存在することで、エネルギー損失のない電気エネルギー貯蔵が可能となっていました。この原因を明らかにするために第一原理計算（注3）を行って電子状態を調べたところ、電子を放出した酸素の $2p$ 軌道が Mn の $3d$ 軌道と強く相互作用し、酸素の電子が放出された状態を安定化していることが分かりました（図3）。

③今後の予定

今回の発見は、酸素の電子をエネルギー損失なく電気エネルギー貯蔵に利用できる、という新しい現象を見出したものです。エネルギー損失の原因となる酸素原子の結合形成を防ぐことができる電極材料の開発を加速することで、電池の高容量化に繋がります。

本研究は、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」、および日本学術振興会科学研究費特別推進研究（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：Nonpolarizing oxygen-redox capacity without O-O dimerization in $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$

著者：Akihisa Tsuchimoto, Xiang-Mei Shi, Kosuke Kawai, Benoit Mortemard de Boisse, Jun Kikkawa, Daisuke Asakura, Masashi Okubo, Atsuo Yamada

DOI 番号：10.1038/s41467-020-20643-w

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)

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 將史 (オオクボ マサシ)

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) 磁気測定

元素が持つスピンの状態を調べることができる手法。酸素の電子が放出されるとスピンを持つ状態となり、吸収した状態や酸素原子同士が結合を作った状態と区別することができる。

(注3) 第一原理計算

物質の電子状態を計算し、各元素の持つ電子軌道間の相互作用を定量的に見積もることができる。今回発見した電極材料では、酸素の $2p$ 軌道と Mn の $3d$ 軌道が非常に強く相互作用していることが計算結果から示された。

8. 添付資料：

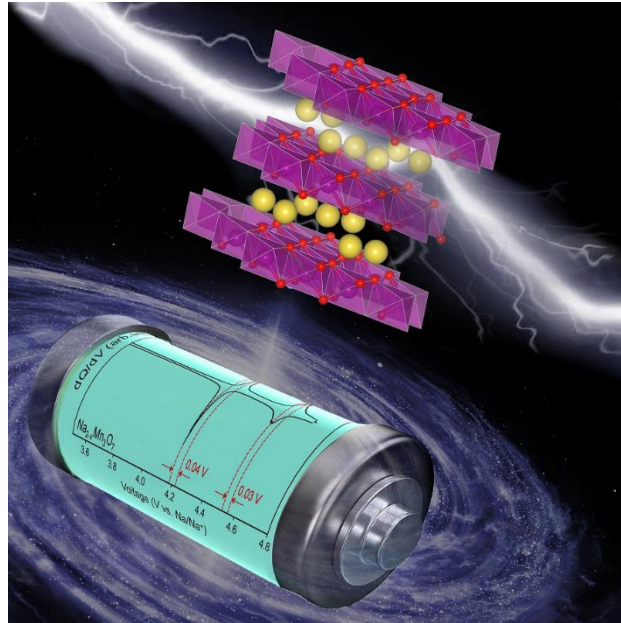


図1. 今回発見した酸素の電子を使った高容量電極材料のイメージ図

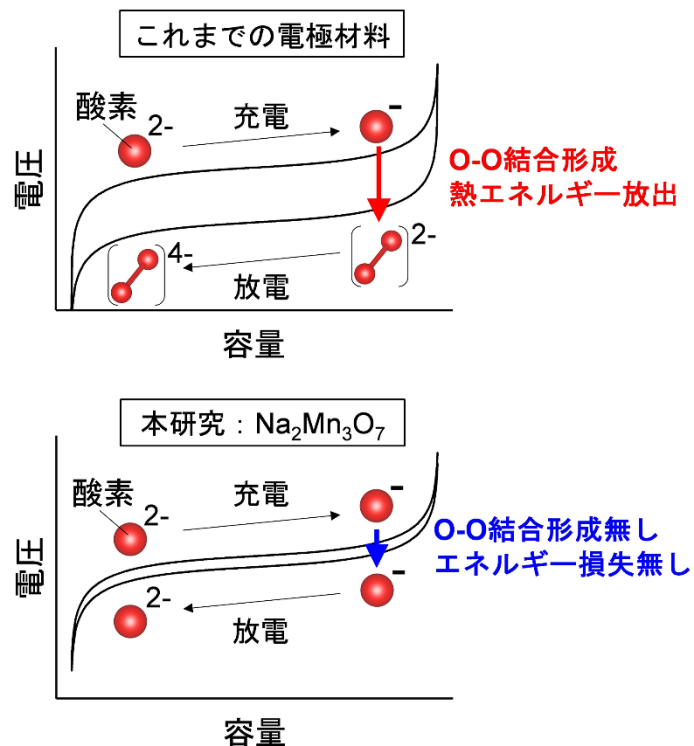


図2. 上：酸素同士が結合を作る場合、電気エネルギーは熱エネルギーとして放出され、エネルギー損失を生じる。下：本研究で発見した Na₂Mn₃O₇ は酸素同士が結合を作らず、エネルギー損失なしに電気エネルギーを貯蔵できる。

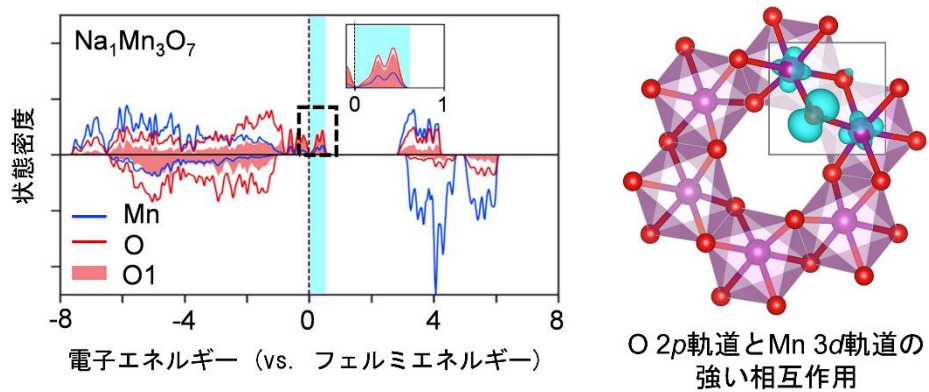


図3. 第一原理計算から得られた状態密度 (左) とフェルミ準位直上の軌道 (右)。酸素の 2p 軌道と Mn の 3d 軌道が非常に強く相互作用していることが分かる。