

# 酸化物イオンの固相酸化還元反応と次世代レアメタルフリー蓄電池への応用

東電大 藪内 直明

yabuuchi@mail.dendai.ac.jp

電力貯蔵用途といった大型蓄電池実現への期待が高まっている。その実現の鍵となるのが電池材料における元素戦略であり、ナトリウムや鉄といった普遍的な元素の利用が求められている。これまでにナトリウム、鉄、マンガンといった元素から構成された P2 型に分類される層状酸化物を用いることで、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ の固相酸化還元反応を用いることで、Fig. 1 に示すように従来の層状酸化物を大きく超える可逆容量が得られることをこれまでに報告している。[1]

一方で、ナトリウムイオンを用いる電池材料はリチウム系の電池材料と比較してエネルギー密度が低いのが現状であり、さらなるエネルギー密度の向上が求められている。また、リチウム系材料において、 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  といったカチオン不規則配列の岩塩型構造に分類される電極材料が、Fig. 2 に示すように  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  といった高容量正極材料として利用可能であることが報告されている。[2]

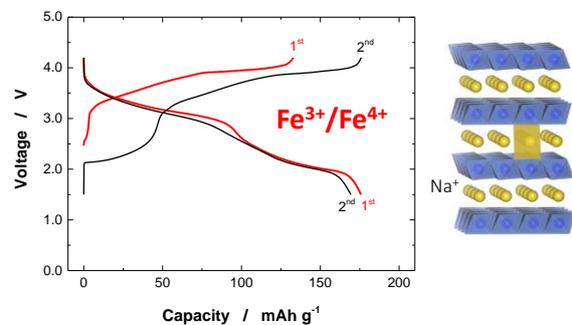
この材料の特徴として、高容量発現は酸化物イオンの可逆的な固相酸化還元反応に由来することが挙げられる。放射光施設における酸素の K 吸収端の測定の結果、充電（酸化）時には酸化物イオンの電子状態は過酸化物イオンに近づいていることが確認されている。

現状ではこのような高容量発現にはニオブのような元素が必要であるが、ニオブフリーの条件でも同様の現象が進行することが確認されており、また、酸化物イオンの利用は元素戦略という観点からも非常に重要である。汎用元素のみから構成された酸化物イオンの固相酸化還元反応を用いる高容量ナトリウムイオン電池用正極材料の可能性について紹介する。

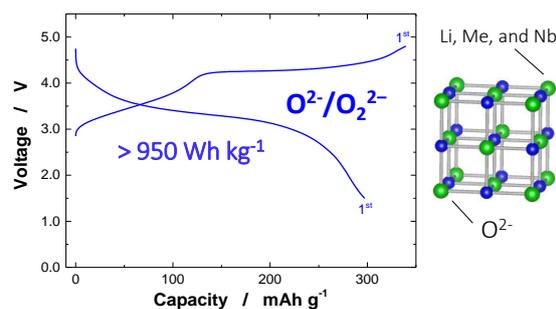
## 参考文献

[1] N. Yabuuchi *et al.*, *Nature Materials*, **11**, 512 (2012).

[2] N. Yabuuchi *et al.*, *PNAS*, **112**, 7650 (2015).



**Fig. 1.** Charge/discharge curves of P2-type  $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}\text{O}_2$  at a rate of  $10 \text{ mA g}^{-1}$  in a Na cell at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A schematic illustration of a crystal structure is also shown.



**Fig. 2.** Charge/discharge curves of  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  at a rate of  $10 \text{ mA g}^{-1}$  in a Li cell at  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . A schematic illustration of a cation disordered structure is also shown.