

## 低価格・高安全性の新方式電池「酸素ロッキング電池」の提案・実証 ～電力グリッドなどの大規模用途での利用に期待～

ポイント：

◆成果：酸素を電気化学的に出入りさせることのできる物質を正極・負極の両電極に使用した新しい酸素ロッキング電池を考案、実証した。

◆新規性：構造に大きな組み換えを必要としない反応（トポタクティック反応）を利用して、リチウムやナトリウムなどの陽イオンでなく陰イオンが出入りする電極を使用した電池の作動に成功した。

◆社会的意義／将来の展望：リチウムなどの希少材料を使用しない、安価、安全な電池の開発に向けた新しい方式を提案した。電力グリッドなどの大規模な用途での利用が期待される。

概要：

現在最も広く使用されているリチウムイオン電池は、希少材料や引火性物質を含んでおり、電気自動車やスマートグリッドで今後ますます必要とされる大型電池には適さない。そのため、低価格・高安全の次世代電池の開発が急がれている。

東京大学大学院工学系研究科の水野哲孝教授らは、価格・安全性の点で大きな利点を持った「酸素ロッキング電池」が可能であることを実証した。

リチウムイオン電池では、リチウムイオンが電極間をロッキングチェアのように行ったり来たりするのに対し、酸素ロッキング電池では、酸素イオンの電極間移動を電気エネルギーとして取り出すことができる。

酸素イオンは大きなイオンで固体中では動かすことは困難である。しかし今回、アルカリ電解液中で酸素の挿入・引き抜きを繰り返し行える物質の存在が明らかになった。これらの物質を電極に利用することで、リチウムイオン電池電極と同様なトポタクティック反応（化学結合に大きな組み換えのない反応）を正極と負極の両極で利用することができ、酸素ロッキング電池が可能となった。

本電池システムは、水溶液を電解質として用いており、水の電気分解の起こらない電位範囲で使用する必要がある。そのため、高起電力・高エネルギー密度が要求される用途よりも、希少なリチウムや、引火性の電解質を用いないことを利点とした用途、例えば、スマートグリッド化によって大量に必要となる定置型システムなど、価格、安全性、安定性が要求される用途に適している。

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、助成を受けたものである。

内容詳細：

【背景】電極間でリチウムをやり取りするリチウムイオン二次電池（LIB）はポータブル機器から自動車まで広く使われている。しかし、現状の LIB は、リチウムやコバルトという高価格・希少な材料を使用しており、また引火点の低い有機系電解質も使用している。これらは電気自動車や、スマートグリッド（注1）などの分散型発電網で使用される電池などの大型電池には望ましくない。近年はリチウムをナトリウムで、コバルトを鉄など他の金属で置き換えた材料の研究が盛んである。大規模なエネルギー貯蔵システムの必要性が一層増している今日、

コスト・安全性とともに希少資源・不足資源の不使用という観点からも新しい電池システムの開発が急務である。

$A_{1-x}Sr_xCoO_3$  (A=La or Nd) など、いくつかのペロブスカイト構造の酸化物において、高い酸素拡散特性や、塩基性水溶液中で電気化学的な酸素の引き抜きが可能であることが知られている。また、 $CaMnO_3$  で、量は多くないものの酸素が電気化学的に出し入れでき、電池電極として利用可能であることが報告されている[参考文献 1]。ペロブスカイト構造（注 2）から規則的に酸素が引き抜かれたブラウンミラーライト構造の  $SrFeO_{2.5}$  は、ペロブスカイト構造である  $SrFeO_3$  となるまで電気化学的な酸素挿入が可能であり[参考文献 2]、武田ら[参考文献 3]、Nemudry ら[参考文献 4]によって独立に可逆性が示されている。 $SrFeO_{2.5}$  から、さらに酸素を引き抜くことができれば、無限レイヤー構造（注 3）の  $SrFeO_2$ [参考文献 5]が得られる。 $SrFeO_3$  と  $SrFeO_2$  との間での鉄イオンの 4 価と 2 価の反応が利用できれば一層大きな電池容量が期待できる。鉄は電池材料として、安全性、コストの面から最も望ましい元素の一つであるだけでなく、ペロブスカイト構造中で 4 価の状態が存在でき、実際、様々な物質で 4 価の鉄イオンを含む物質が報告されており、これらの物質において電気化学的な酸素の出し入れが期待できる。

我々は、新しい電池として、これまでに報告されたことのない酸素ロッキング電池（注 4）を提案した。この電池は、酸素の量が変わる金属酸化物を用いる。図 1 に模式的に原理を示した。電極間で酸素をやり取りする次のような全反応となる。



図 1 に示したように水酸化物イオンを利用するために水系の電解質を使用するので、水の電気分解の起こらない電位範囲で動作させる必要がある。その結果低電圧作動となるので、高エネルギー密度が要求される用途には向かない。一方、資源的に問題のあるリチウムを使用せず、また電解質の引火性もないことから、スマートグリッド化によって大量に必要となる定置型システムなど、価格、安全性、安定性が要求される用途に適する。

【実施内容】電気化学的に酸素が挿入できると報告されている  $Ca_{1-x}Sr_xFeO_z$  ( $x = 0 \sim 1$ ) は、鉄イオンが 3 価（すなわち  $z = 2.5$ ）のときには、水酸化物  $A_3Fe_2(OH)_{12}$  (A = Ca, Sr) を生成しながら分解反応が進行するため、アルカリ電解液中では安定な電極材料として使用できなかった。しかし Sr や Ca を他の金属で部分置換すれば安定となるため、ランタンを導入して安定化した電極を用いて電池の作製が可能となった。

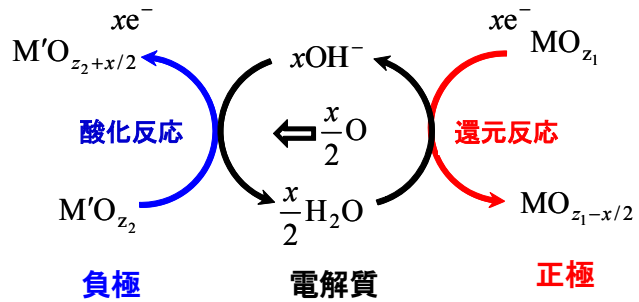


図 1 酸素シャトル電池の原理と反応（矢印の向きは放電時の応、充電時は逆向き。）

図2は  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.863}$  において、電流密度  $1.40 \text{ mA g}^{-1}$  で酸化あるいは還元したときの電位変化を示している。基準極には水銀 / 酸化水銀 ( $\text{Hg}/\text{HgO}$ )、対極には白金メッシュを用い、作用極は電極合材を金メッシュ集電体に圧着して用いた。電極合材は、試料粉末と導電助剤およびポリテトラフルオロエチレン粉末を混練して作製した。導電助剤は人造黒鉛粉末を用いた。電解液は  $1 \text{ mol L}^{-1}$  の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。酸化過程では、すぐに酸素発生電位に達し、約  $0.5 \text{ V}$  で平坦となった。一方、

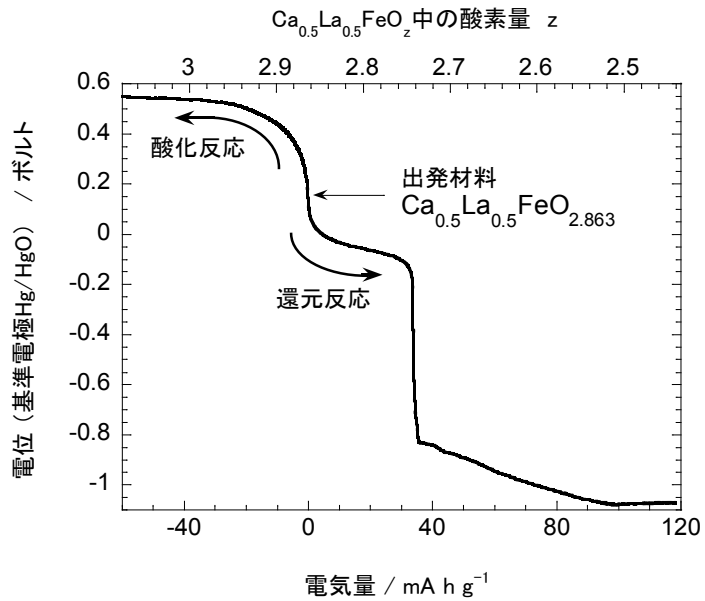


図2  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.863}$  の電気化学酸化還元プロファイル

還元過程では、 $-0.05 \text{ V}$  前後で緩やかな傾きを示した後、急激な電位低下がみられた。その後  $-0.95 \text{ V}$  付近で傾きが緩やかな領域があり、最終的には水素が発生して  $-1.1 \text{ V}$  で平坦となった。電気量から計算した酸素量を上の軸で表わした。還元過程の急激な電位変化は、ちょうど酸素組成  $2.75$  のところ、すなわち全ての鉄が  $3$  価となったところで現れた。したがって、 $-0.05 \text{ V}$  付近の傾きの緩やかな電位領域は  $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  に対応していたことがわかった。 $-0.95 \text{ V}$  付近での還元反応は、試料中での  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  という反応によることが、メスバウアー分光測定（注5）によって明らかとなった。メスバウアー分光測定によって、鉄の酸化数とともに、鉄の周りの酸素の配位数も明らかになり、酸素量を鉄の酸化数とは独立に求めることができた。これらはいずれも電気化学的還元時の通電電気量から計算された鉄の酸化数、酸素量と一致したことから、水素発生電位に達していない領域では、酸素引き抜きの電気化学反応は、ファラデー効率（注6）がほぼ  $1$  で進行したことがわかった。

図3には、図2で見られた傾きのなだらかな二つの領域 ( $-0.5 \sim 0.5 \text{ V}$  及び  $-1.1 \sim -0.4 \text{ V}$ ) それぞれにおいて、還元・酸化を繰り返した場合の電位変化の曲線を示した。いずれの電位領域においても可逆、また繰り返し性を持つことが示された。これらのことから、高い繰り返し性能で酸素の挿入・引き抜きが可能な物質が存在することが明らかになったと言える。特に鉄においては  $\text{Fe}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  いずれの価数変化においても繰り返し可能な材料の例となっている。また、この結果は、高電位領域での反応を正極反応、定電位領域での反応を負極反応として用いれば、実際に酸素シャトル電池が作動することを示している。すなわち、酸素シャトル電池の構築が可能であることが実証できた。今後、正極、負極それぞれに適した材料を選定、開発していく。

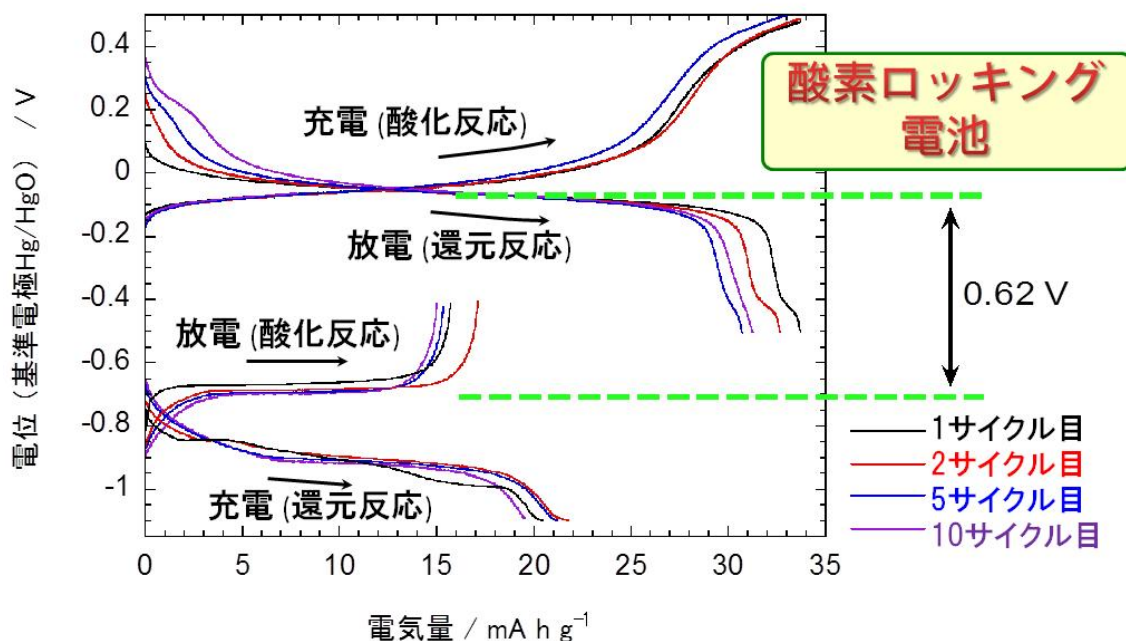


図3  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.863}$  において異なる電位領域で調べたサイクル特性

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、助成を受けたものである。

#### 参考文献

- 1) Longo, J. M., & Clavenna, L. R. Use of perovskites and perovskite-related compounds as battery cathodes, *U.S. Patent*, US 3939008 (1976).
- 2) Wattiaux, A., Fournes, L., Demourgues, A., Bernaben, N., Grenier, J. C. & Pouchard, M. A novel preparation method of the  $\text{SrFeO}_3$  cubic perovskite by electrochemical means. *Solid State Comm.* **77**, 489-493 (1991).
- 3) Takeda, Y., Okazoe, C., Imanishi, N., Yamamoto, O., Kawasaki, S. & Takano, M. Oxygen doping in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-z}$  perovskite oxides by an electrochemical method. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **106**, 759-762 (1998).
- 4) Nemudry, A., Weiss, M., Gainutdinov, I., Boldyrev, V. & Schöllhorn, R. Room temperature electrochemical redox reactions of the defect perovskite  $\text{SrFeO}_{2.5+x}$ . *Chem. Mater.* **10**, 2403-2411 (1998).
- 5) Tsujimoto, Y. *et al.* Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination, *Nature*, **450**, 1062-1066 (2007).

#### 発表論文：

誌名：*Scientific Reports* **2**: 601, 2012. オンライン出版：8月24日午前10時（英国時間）

題目：Oxygen rocking aqueous batteries utilizing reversible topotactic oxygen insertion/extraction in iron-based perovskite oxides  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

著者：Mitsuhiro Hibino, Takeshi Kimura, Yosuke Suga, Tetsuichi Kudo, and Noritaka Mizuno

(日比野光宏, 木村豪志, 須賀陽介, 工藤徹一, 水野哲孝)

DOI : 10.1038/srep00601

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

E-mail: tmizuno@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

TEL:03-5841-7272, FAX:03-5841-7220

用語解説 :

1. スマートグリッド : 自律的かつ分散的な制御により、中央制御では困難な需給バランスの細やかな最適化調整や、事故や過負荷を防ぐことのできる電力網。
2. ペロブスカイト構造 : 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。
3. 無限レイヤー構造 : 中心に陽イオンを持ち四隅陰イオンを置いた四角形が、頂点を共有するように連なって層 ( $BX_2$  層) を形成し、その層が重なった構造。層間に他のイオン A が挟まれ化学式は  $ABX_2$  となる。
4. 酸素ロッキング電池 : ロッキングはロッキングチェアのロッキングと同意。行ったり来たりを繰り返すという意味で使用している。従来の黒鉛と酸化リチウムコバルトを用いたリチウムイオン電池も、ロッキングチェア型リチウムイオン電池、リチウムロッキング電池と称されることがある。
5. メスバウアー分光測定 : 原子の価数などの状態を調べる手法。固体中に束縛された原子の原子核によるガンマ線の無反跳共鳴吸収 (メスバウアー効果) を利用する。実験室では測定可能な元素種は限定され、Fe や Sn は代表的な測定可能な元素である。
6. ファラデー効率 : 流れた電流が目的の酸化あるいは還元反応で使用された割合、使用率。