

# リチウムおよびナトリウム電池の材料開発と XAFS 分析

駒場 慎一、久保田 圭  
東京理科大学理学部・京都大学 ESICB

リチウムイオン蓄電池は 1991 年に我が国で初めて実用化され、普及している現行の蓄電池の中で最も高い蓄電密度を有している。近年、車載用や電力貯蔵用といった大型用途としての利用が進みつつあり、更なる市場拡大に向けて蓄電池の高性能化が求められている。すでに既存材料を用いたリチウムイオン電池の性能向上は限界に達しており、材料開発からのブレークスルーが必要となっている。現在、次世代高容量型正極材料として注目されているのが、リチウム過剰遷移金属酸化物である。当該材料は高容量を示すが、出力特性、構造安定性に問題があり、それらの課題解決に向けて放射光 X 線・中性子線を利用した詳細な原因究明が行われている。本講演では、XAFS を初めとする放射光 X 線を利用した電池材料の分析例を紹介する。正極材料の中でも特に、リチウム過剰酸化物の電極反応は複雑であり、XAFS を用いた遷移金属の電子状態の調査、硬 X 線光電子分光による表面分析などの測定手法を総合的に駆使して、酸化物イオンが充放電反応に特異的に関与することを見出している[1]。

一方で、電力貯蔵のような大型で据置型の用途では、材料コストが大きなウエイトを占めるため、資源の豊富な元素へのシフトが急務となっている。そこで、我々は無尽蔵に存在するナトリウムを利用した究極の元素戦略電池として、「ナトリウムイオン電池」の研究開発を行っている。リチウムおよびナトリウムイオン電池の正極では、充電または放電時にアルカリイオンが正極材料から電解液中に脱挿入し、基本的には遷移金属の酸化還元反応を伴い、両電池の電池構成および反応原理は全く同じである。それにもかかわらず、材料特性は時として予測できない違いを示す。その一例として、図 1 に  $\text{LiCrO}_2$  と  $\text{NaCrO}_2$  を、リチウムおよびナトリウム電池の正極材料として評価した際の充放電曲線を示す。両材料は共に全く同じ層状構造を有しており、違いはアルカリ種だけにもかかわらず、充放電容量には顕著な違いが観測される[2]。このような電極活性の違いを評価する上で、XAFS などによる材料中の遷移金属および酸化物イオンの電子状態を調査することは反応機構の解明する上で不可欠であり、蓄電池の高性能化に向けた設計指針の構築に役立つ。

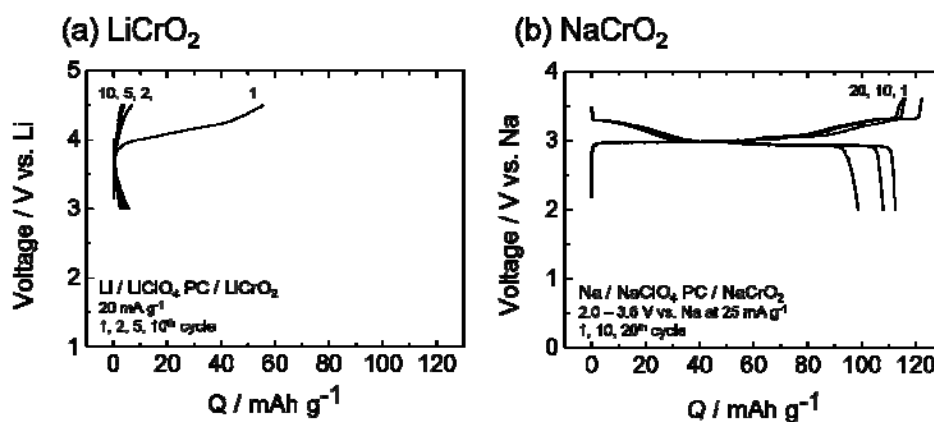


図 1  $\text{LiCrO}_2$  および  $\text{NaCrO}_2$  のリチウムおよびナトリウム電池特性

## 参考文献

- [1] N. Yabuuchi, I. Nakai, S. Komaba *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **133**(12), 4404 (2011).
- [2] S. Komaba *et al.*, *Electrochem. Commun.* **12**(3), 355 (2010).