

## 充電中に自己修復して長持ちする電池 —原理検証に成功—

現在使用されている電池は充電できる電力量が限られており、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るが、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った。

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た（図1）。

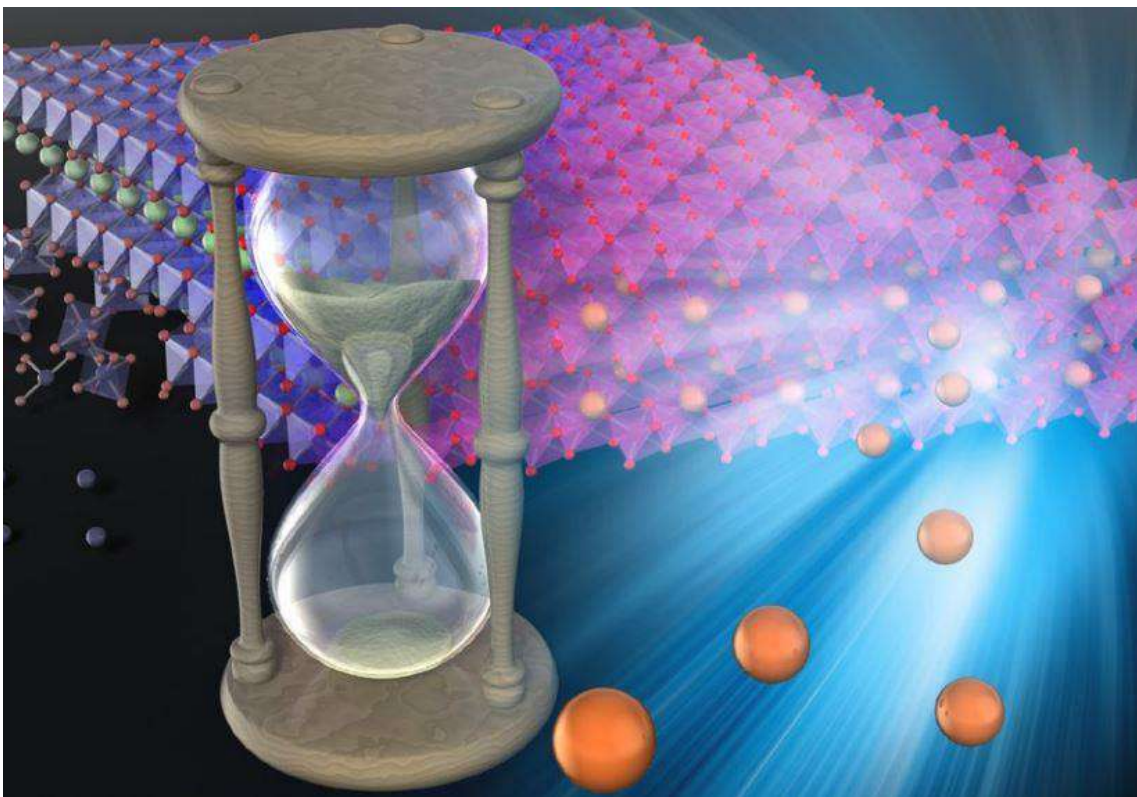


図1. 今回発見した自己修復能力が長時間の充電と放電を可能にするイメージ図

電池の電極材料  $\text{Na}_2\text{MO}_3$  (今回は  $M = \text{Ru}$ ) を充電 (ナトリウムイオンの脱離) すると積層欠陥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た (図2)。

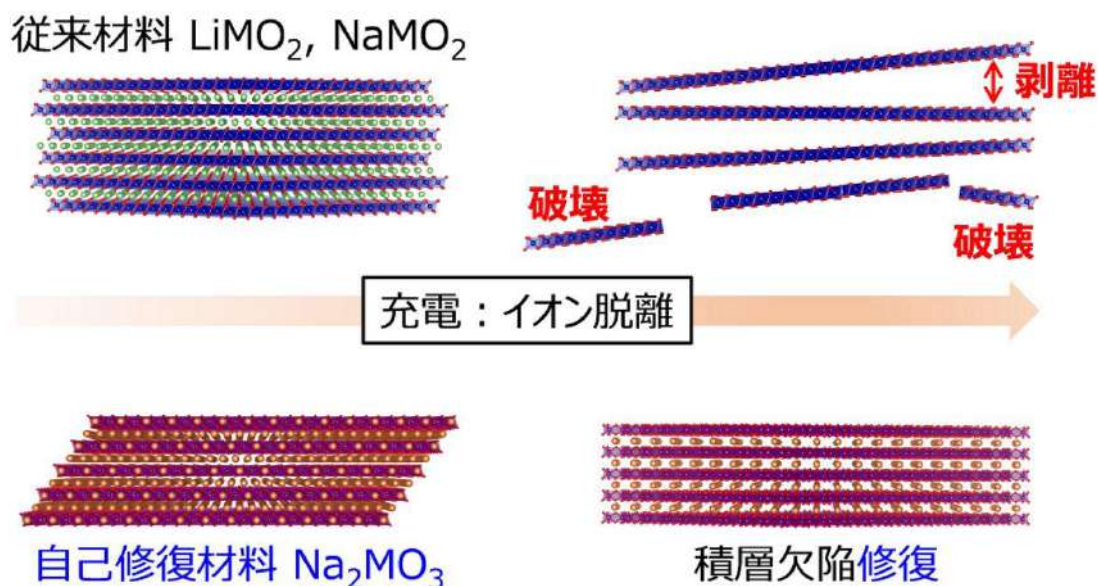
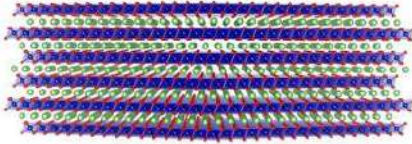


図2. 従来材料  $\text{LiMO}_2, \text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  や  $\text{NaMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$  など) では充電 (イオン脱離) に伴い構造の破壊が生じるが、発見した自己修復材料  $\text{Na}_2\text{MO}_3$  (今回は  $M = \text{Ru}$ ) では充電するほど構造が修復され、電池を長持ちさせることができる。

層状構造を有する  $\text{Na}_2\text{RuO}_3$  を充電する前の状態で X 線回折を測定すると、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った (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でも生じることも分かった。この現象は、従来の電極材料  $\text{LiMO}_2, \text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  や  $\text{NaMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$  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 (図3)。実際、 $\text{Na}_2\text{RuO}_3$  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らなかった。

従来材料  
 $\text{LiMO}_2$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{NaMO}_2$



自己修復材料  
 $\text{Na}_2\text{MO}_3$

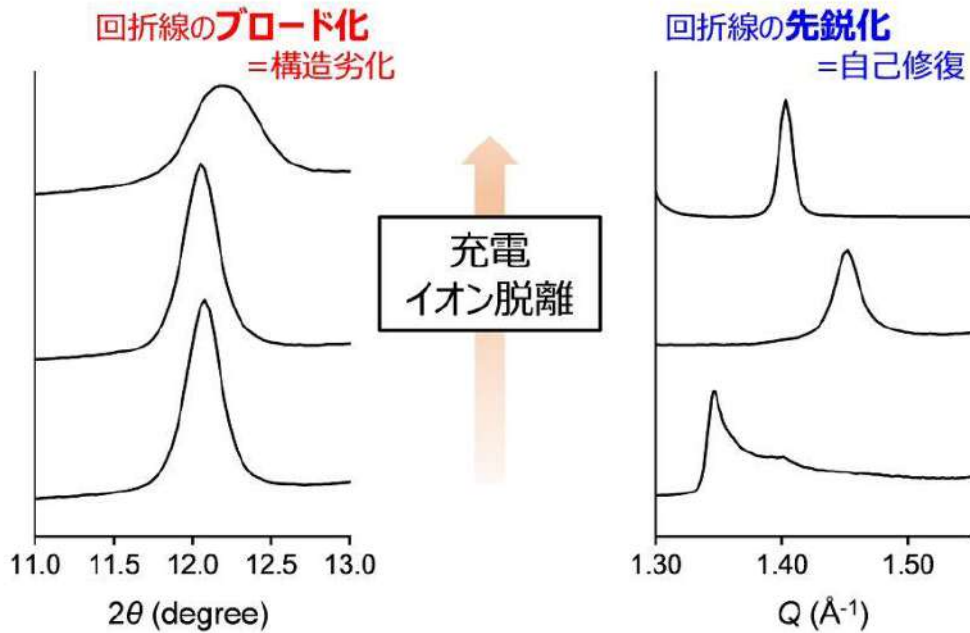
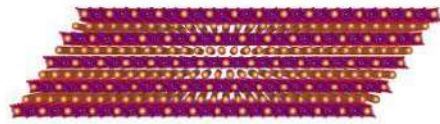


図3. 従来材料  $\text{LiMO}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  や  $\text{NaMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$  など) では充電 (イオン脱離) に伴い X 線回折線がブロード化して構造劣化が確認されるが、発見した自己修復材料  $\text{Na}_2\text{MO}_3$  (今回は  $\text{M} = \text{Ru}$ ) では充電するほど X 線回折線が先鋭化して構造が自己修復されることが分かる。

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った。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、自己修復されていた。

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る。

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 た 。 ( 日 文 発 布 全 文  
[http://www.t.u-tokyo.ac.jp/shared/press/data/setnws\\_201905171030524102645612\\_1959  
11.pdf](http://www.t.u-tokyo.ac.jp/shared/press/data/setnws_201905171030524102645612_195911.pdf))

文 JST 客观日本编辑部

