

## 駒場研究室

## 次世代のエネルギー変換を目指して！

21世紀の環境・エネルギー問題の解決に向け、効率的な化学・電気エネルギー変換を目指した新物質の創製に取り組んでいます。Liイオン二次電池、将来型電池としてNaおよびKイオン二次電池に注目し、その電極物質の合成法と充放電(酸化還元)反応に関する研究を行っています。さらに、電気シグナルから物質を選択的に検出する電気化学センサ、最先端の顕微鏡(SECM)などの研究も展開しています。

**Li**  
Lithium  
6.941

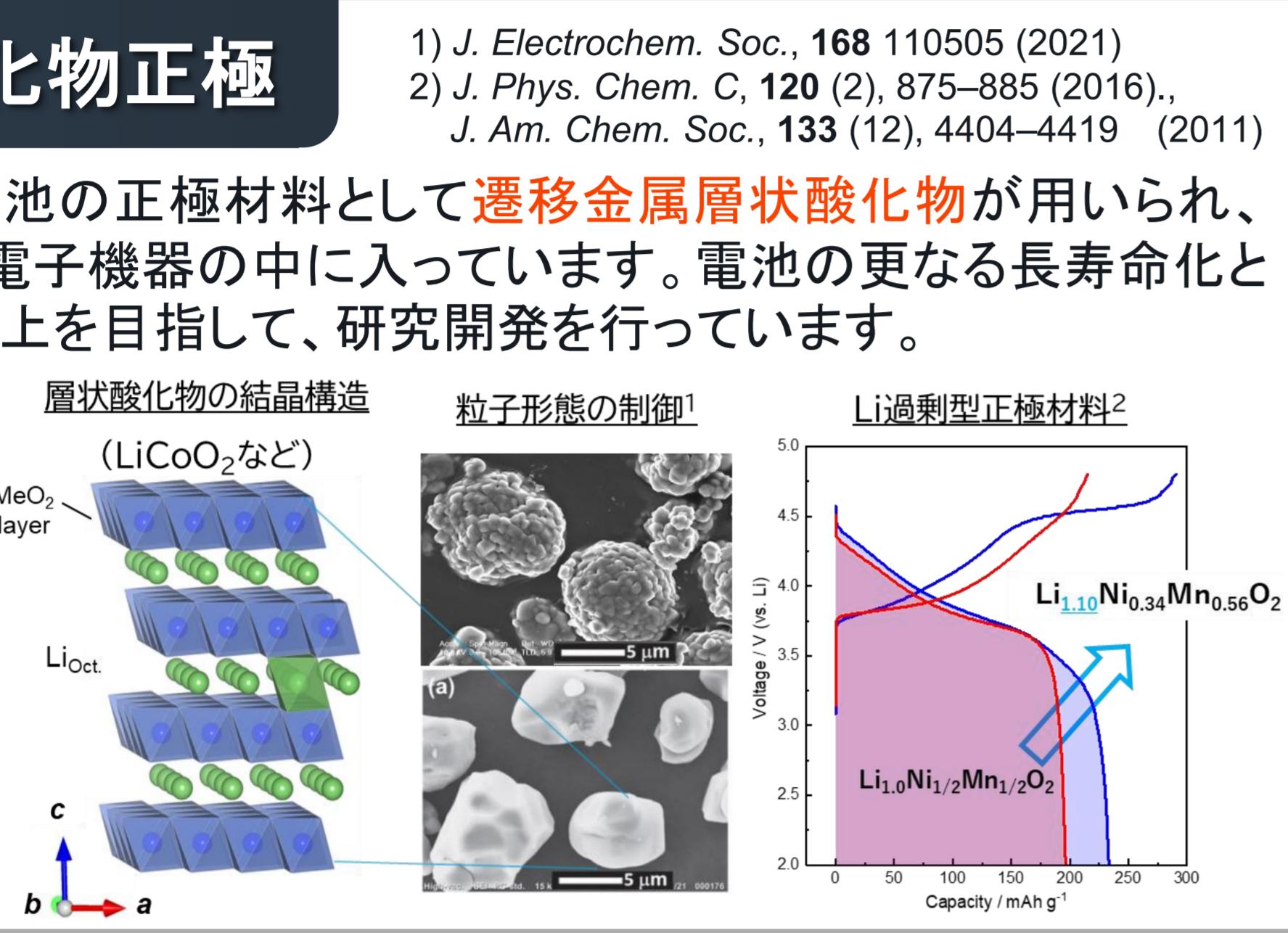
## Li の特徴

- 小さな原子量を有し、電池の高エネルギー密度化に有利
- 大型電池が普及すると、将来の更なる価格の高騰が懸念
- 政情が不安定な南米に偏在し、資源の安定供給にリスク

## Li系層状酸化物正極

リチウムイオン電池の正極材料として遷移金属層状酸化物が用いられ、実際にほとんどの電子機器の中に入っています。電池の更なる長寿命化と使用可能時間の向上を目指して、研究開発を行っています。

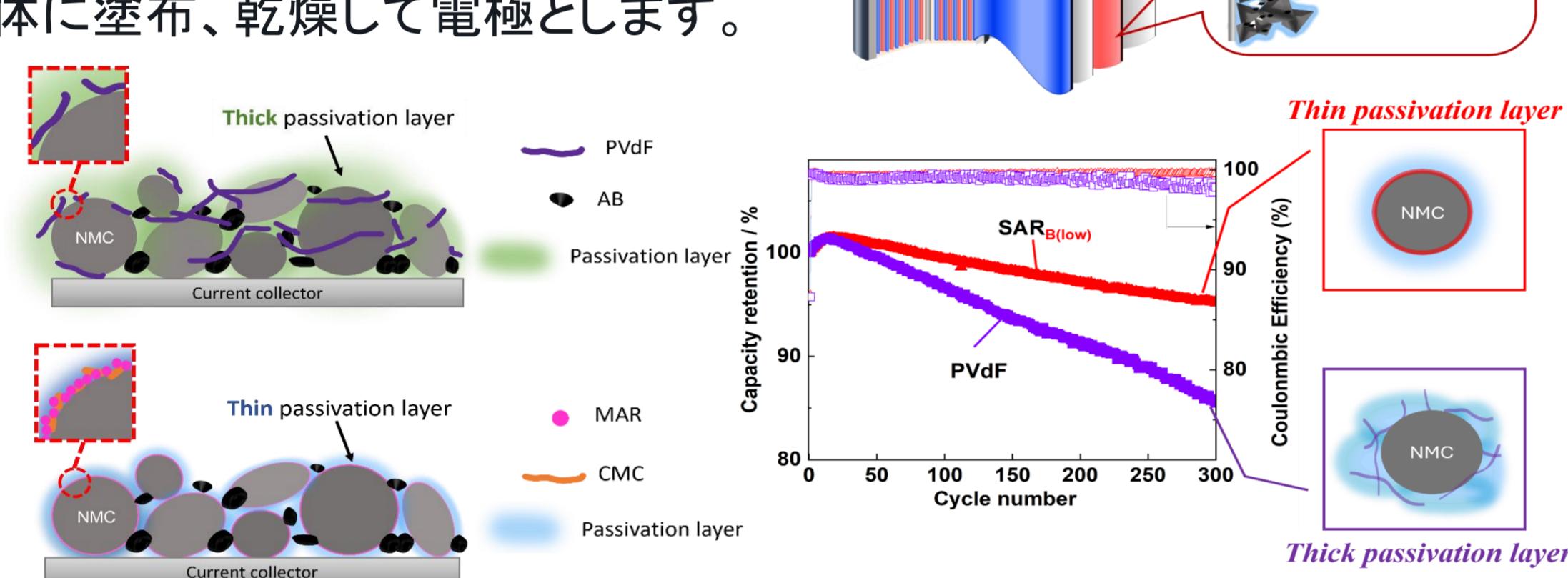
例えば、粒子形態を単結晶化させることによる長寿命化や、Li過剰化による容量増加を研究しています。



## バインダー

リチウムイオン電池は活性物質、導電材とバインダーで構成されています。バインダーとは、粉末状の電極材料をまとめて電極基体に接着するための材料であり、他の材料とともに混合してスラリーとし、集電体に塗布、乾燥して電極とします。

従来は非水系バインダーのポリフッ化ビニルデン(PVdF)が正極用に一般に使用されてきました。しかし、環境負荷低減の観点から、水を溶媒に用いる水系バインダーが注目されています。



## Na の特徴

- 資源が世界中に存在し、かつ無尽蔵
- 低成本
- 集電体としてAl箔が使用でき、更なるコスト削減が期待

## Na系層状酸化物正極

Na系層状酸化物 $\text{Na}_x\text{MO}_2$ (M = 遷移金属)は、Naの可逆的な吸蔵/脱離が可能な材料であることからNaイオン電池(NIB)用正極材料として広く注目されています。当研究室では2005年より幅広い構造や材料組成の材料の合成と評価に取り組んできました。

## 機械学習を利用した材料研究

当研究室は、長年にわたり蓄積された合成/評価データを基に、優れた電気化学的特性を示す材料を予想する機械学習(ML)モデルを構築しました。MLによって提案された材料は、169 mAh g<sup>-1</sup>の高い初回放電容量と3.22 Vの平均放電電圧という、従来報告されていた類似組成<sup>1</sup>よりも優れた特性を示しました。

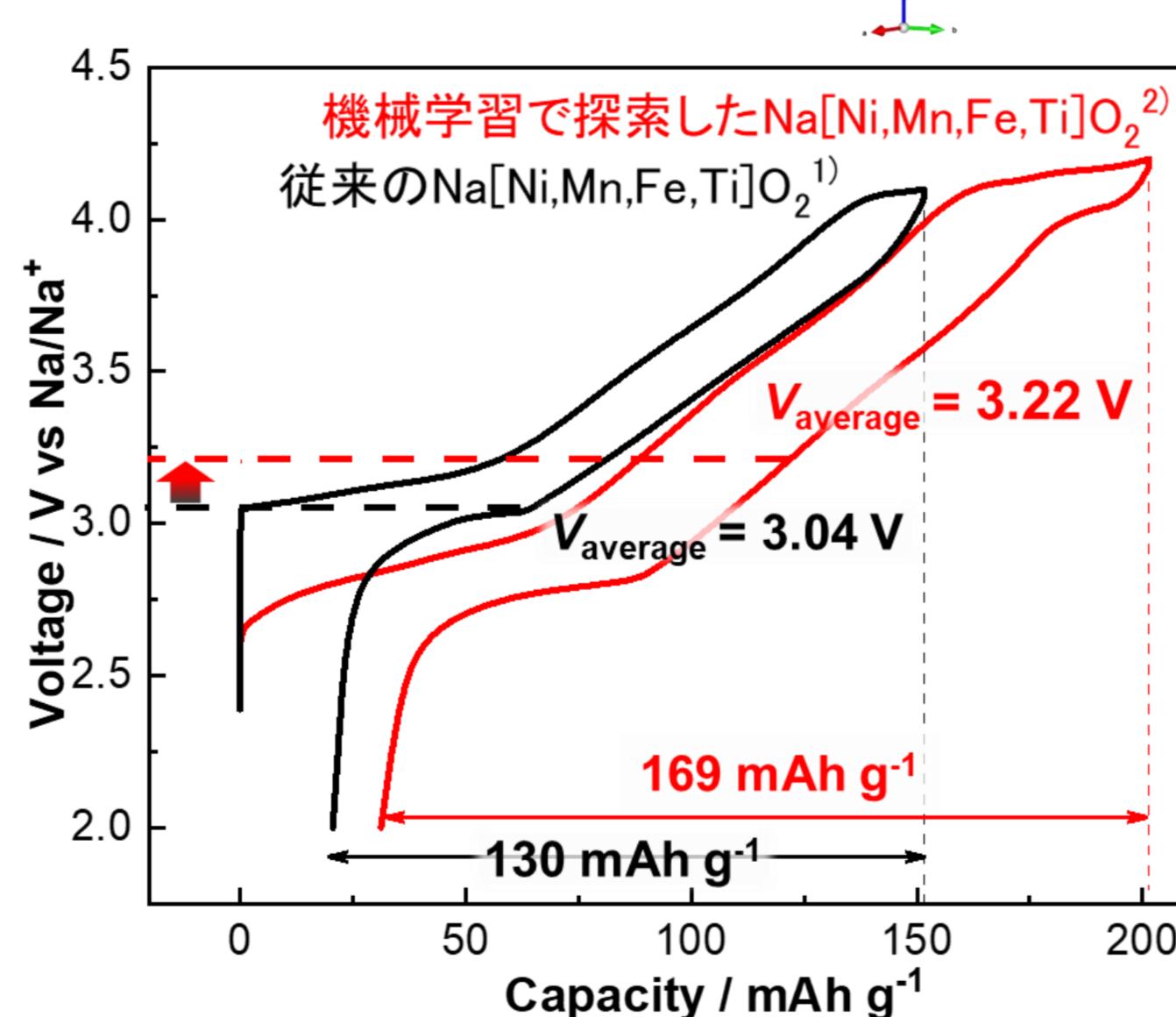
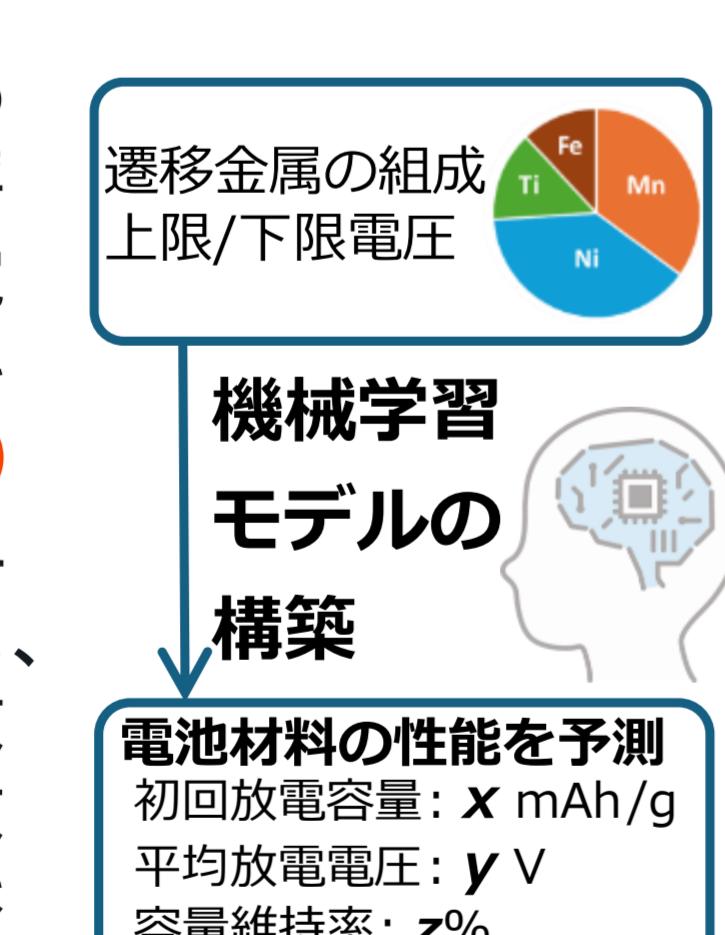


図. 機械学習による材料探索

- X. Bie, S. Komaba, et al., *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4325–4330 (2017).
- T. Hosaka, S. Komaba, et al., *Acc. Mater. Surf. Res.*, **6** (5), 139–150 (2021).
- T. Hosaka, S. Komaba, et al., *ChemSusChem*, **14**, 1166–1175 (2021).

## プルシアンブルー類似体正極

プルシアンブルー類似体( $\text{A}_x\text{M1}[\text{M2}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , M1 M2 : 遷移金属)は三次元のオープンフレームワーク構造を有し、 $\text{Na}^+$ イオンや $\text{K}^+$ イオンなどのアルカリ金属イオンを可逆的に脱挿入させることができます。過去に当研究室は $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を正極材料、グラファイトを負極材料としたKイオン二次電池を作製し、安定な充放電サイクルが可能であることを実証しています<sup>1</sup>。

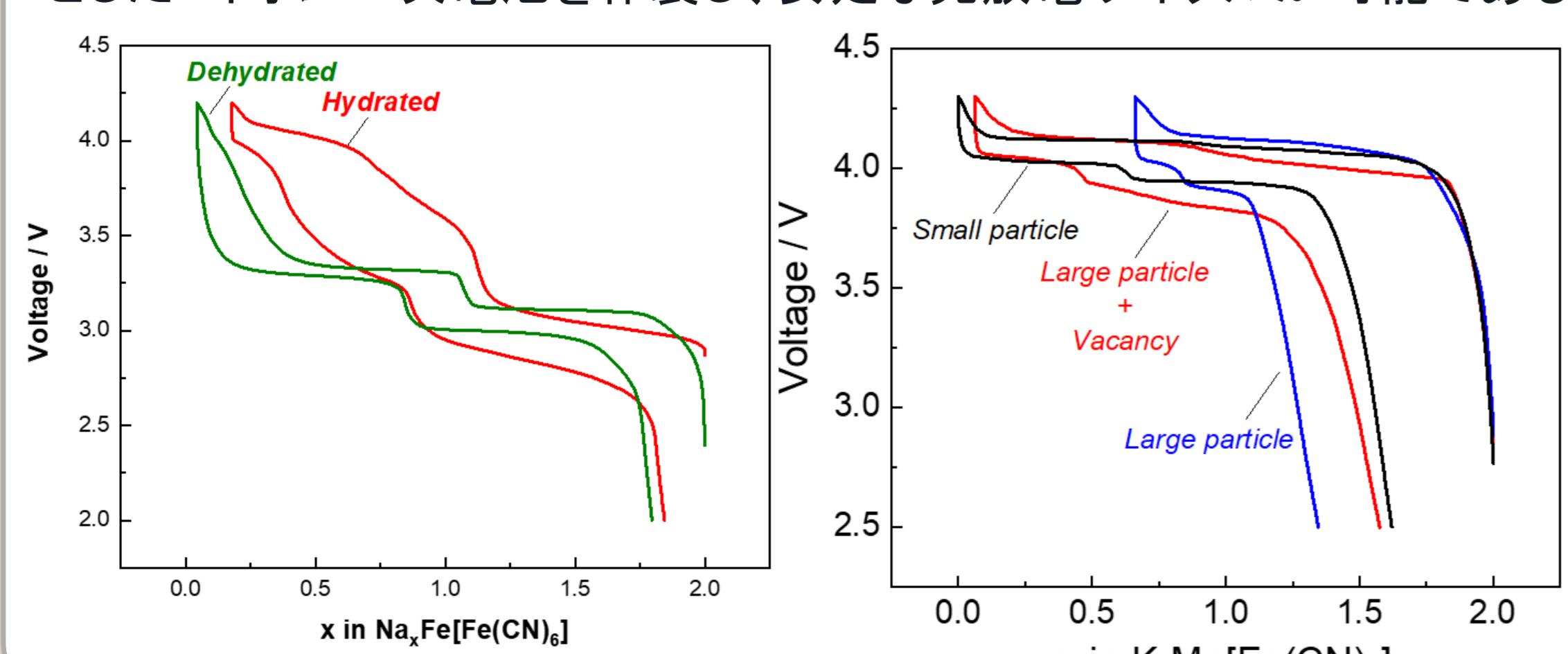


図. プルシアンブルー類似体の結晶構造モデル  
最近では、結晶中の水の有無や粒子の大きさ、構造中の欠陥の有無によりプルシアンブルー類似体の充放電特性が変化することを報告しています<sup>2,3</sup>。

図. 水和、脱水 $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の充放電曲線(左),  $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の充放電曲線(右)

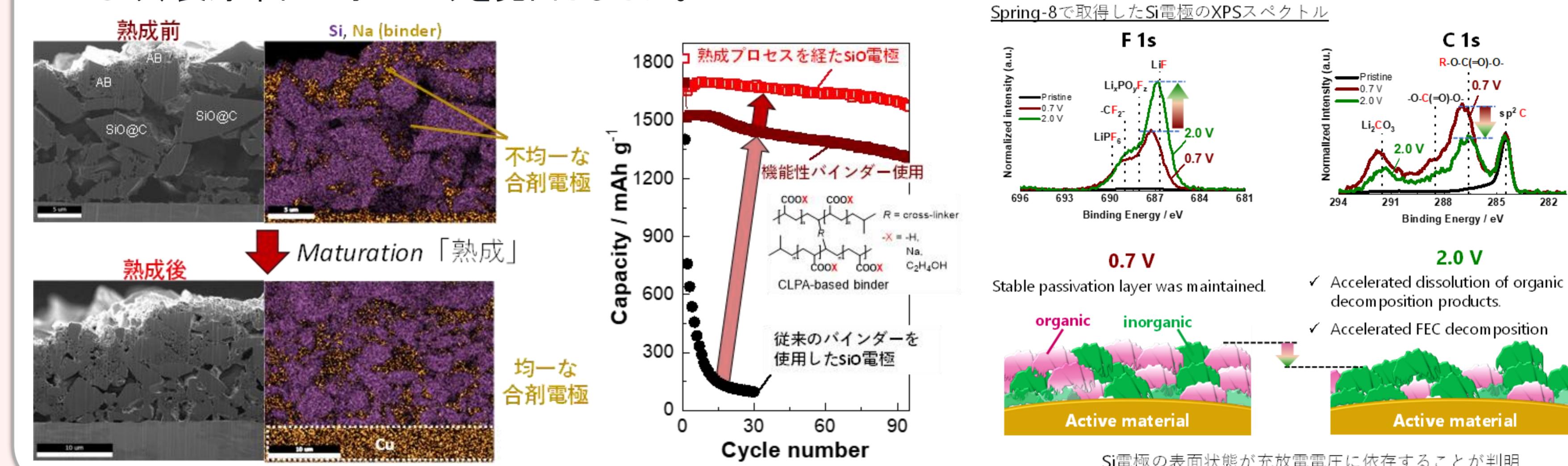
- X. Bie, S. Komaba, et al., *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4325–4330 (2017).
- T. Hosaka, S. Komaba, et al., *Acc. Mater. Surf. Res.*, **6** (5), 139–150 (2021).
- T. Hosaka, S. Komaba, et al., *ChemSusChem*, **14**, 1166–1175 (2021).

## Si負極

- S. Yamazaki, R. Tatarra, S. Komaba et al., *Mater. Adv.*, **4**, 1637 (2023).
- R. Tatarra, Y. Tomoi, S. Komaba et al., *J. Electrochem. Soc.*, **172**, 030519 (2025).
- S. Yamazaki, R. Tatarra, S. Komaba et al., *J. Phys. Chem. C*, **127**, 14030 (2023).

リチウムイオン電池負極の高容量化(軽量化)に向けてケイ素(Si)の利用が加速しています。当研究室は優れた結着力と柔軟性を有するポリアクリル酸などの機能性バインダーを用いてSi電極の長寿命化を図る研究に取り組んでいます。

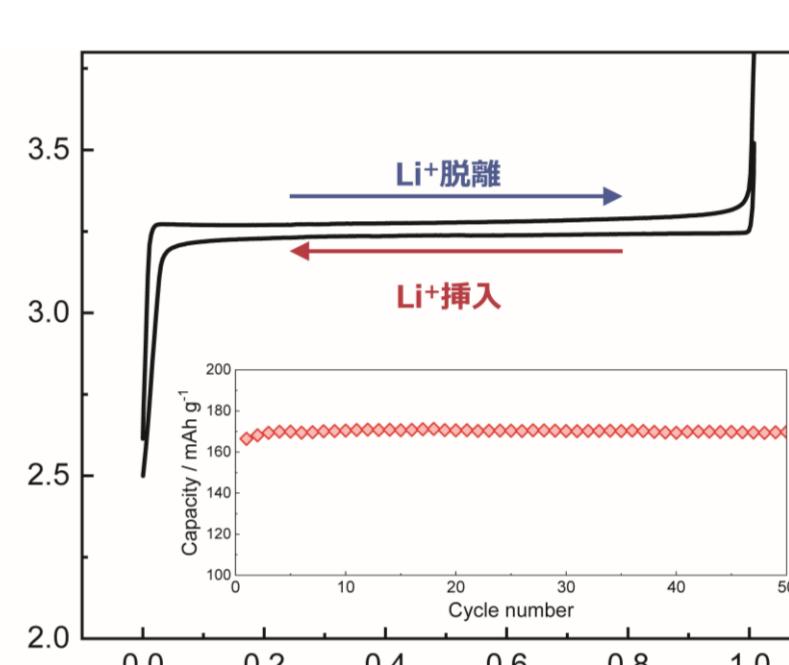
近年では高湿環境でSi電極を熟成させるプロセスにより、ポリアクリル酸バインダーの性能を最大限に引き出すことに成功しました。<sup>1,2</sup> また大型放射光施設(SPring-8)を利用してSi電極の表面を原子レベルで評価することにより、長寿命化の手がかりを見出しました。<sup>3</sup>



Spring-8で取得したSi電極のXPSスペクトル  
F 1s  
C 1s  
Stable passivation layer was maintained  
✓ Accelerated dissolution of organic decomposition products.  
✓ Accelerated FEC decomposition  
Active material  
Active material

## 電解液

N. Ito, T. Hosaka, S. Komaba et al., *Electrochemistry*, **93**, 027018 (2025).

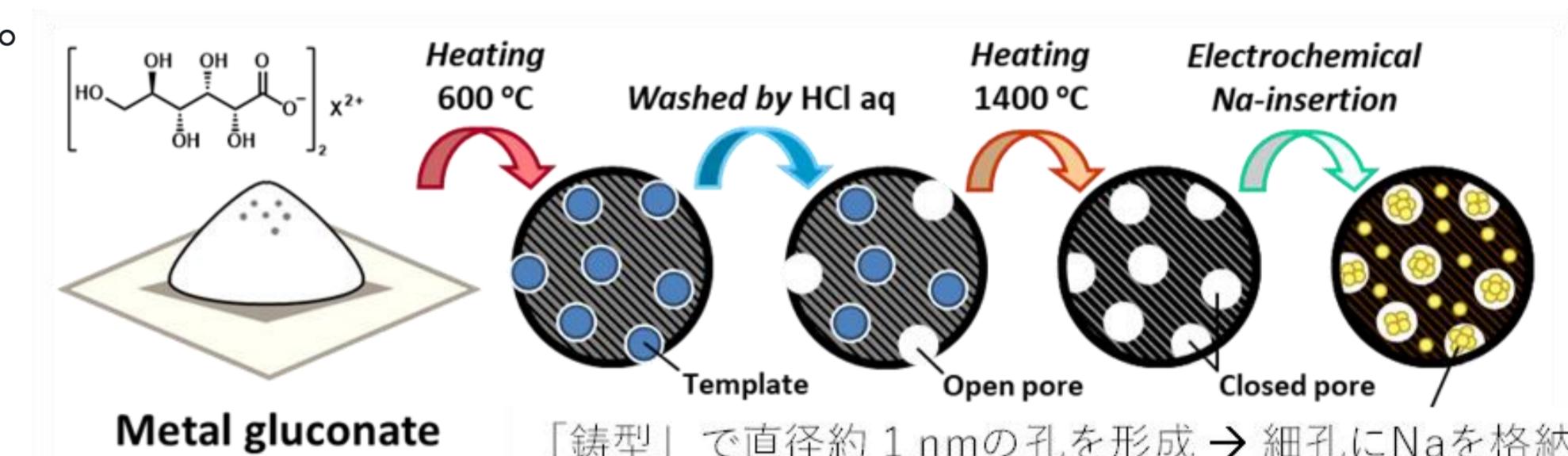


従来の可燃性の有機電解液に代わる安全な電解液に、電解液溶媒として水を用いる水系電解液や、液体溶媒を用いない深共晶電解液等の研究を進めています。

## ハードカーボン(HC) 負極

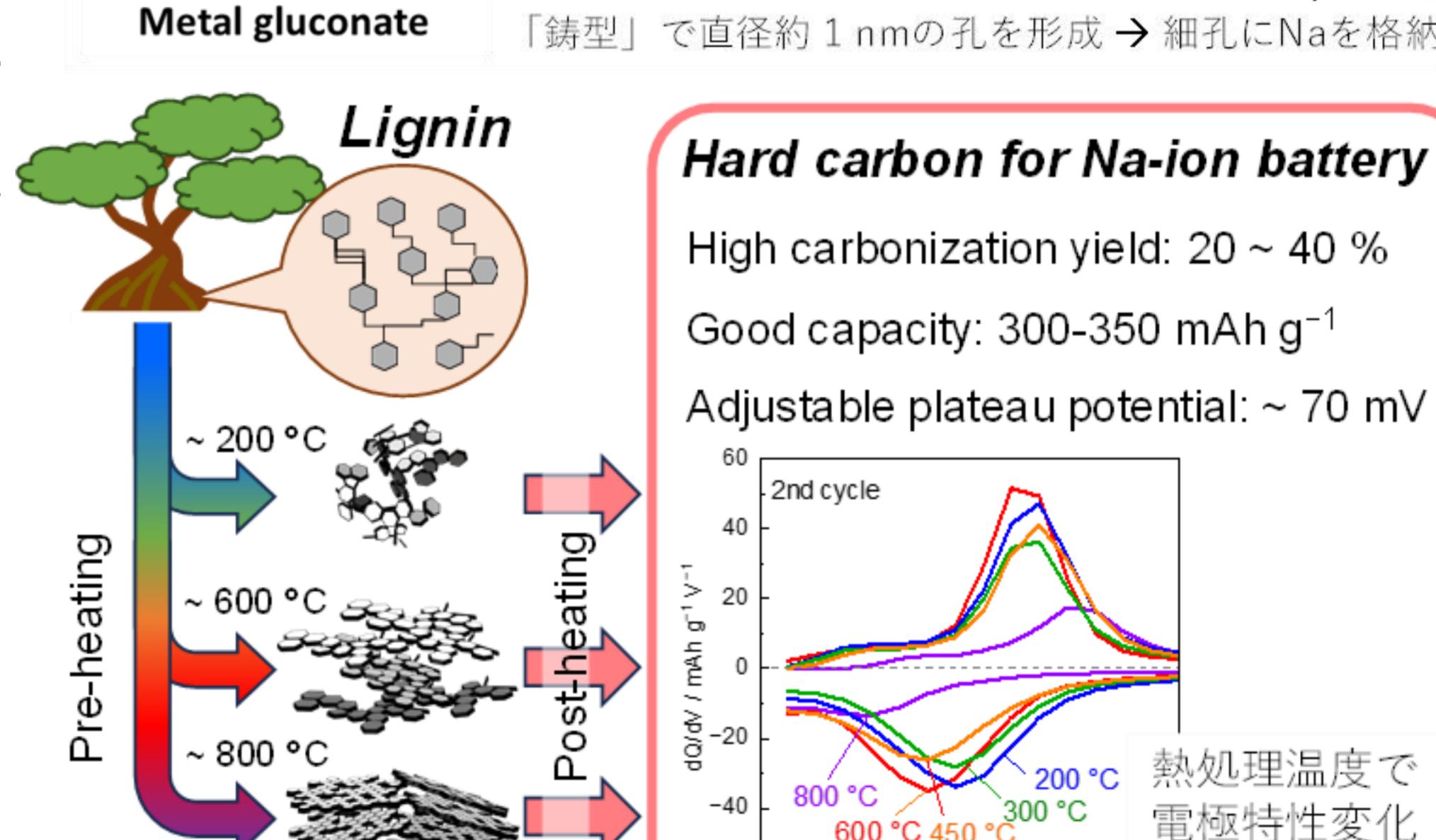
- D. Igarashi, Y. Tanaka, S. Komaba et al., *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2302647 (2023).
- Y. Fujii, H. Yoshimo, S. Komaba et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **8**, 6577 (2025).

ナトリウムイオン電池の負極にはハードカーボン(HC)と呼ばれる種類の炭素が用いられます。HCは酸素を遮断した環境で砂糖や木材などの有機物を熱分解させると手に入れます。ただし優れた充放電特性を示すHCを実現するためには原料や合成に関する様々な検討が必要です。



当研究室はグルコン酸マグネシウムやグルコン酸亜鉛を熱分解した際に生じるMgOやZnOの微細粒子を鋳型とするHC合成により、従来の2倍以上のナトリウムを取り込む高容量HCを生み出しました。<sup>1</sup>

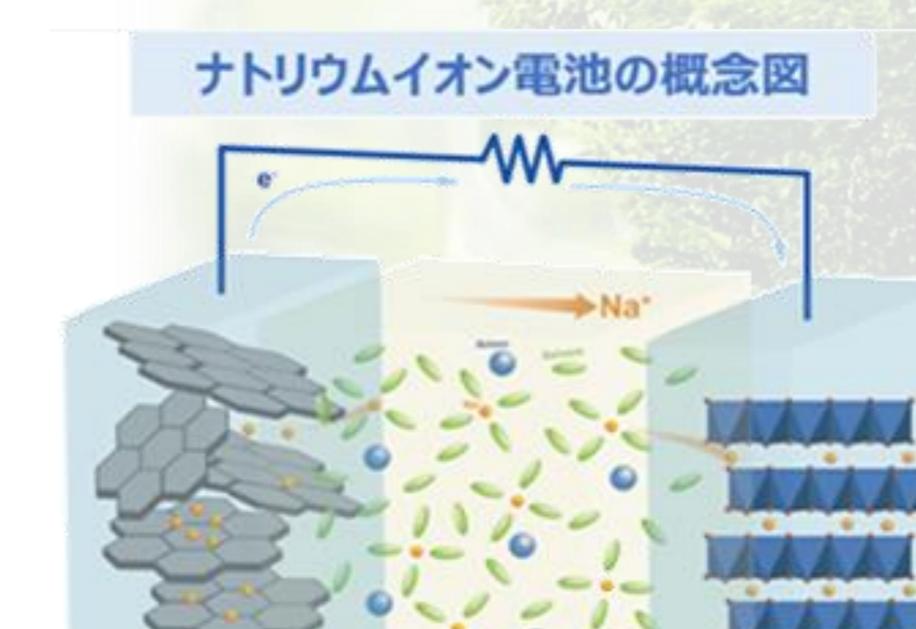
また木材の茶色成分としてパルプ工業の残反となるリグニンが、低成本かつ高性能なHCの創製に実は有用であることを見出しつつあります。<sup>2</sup>



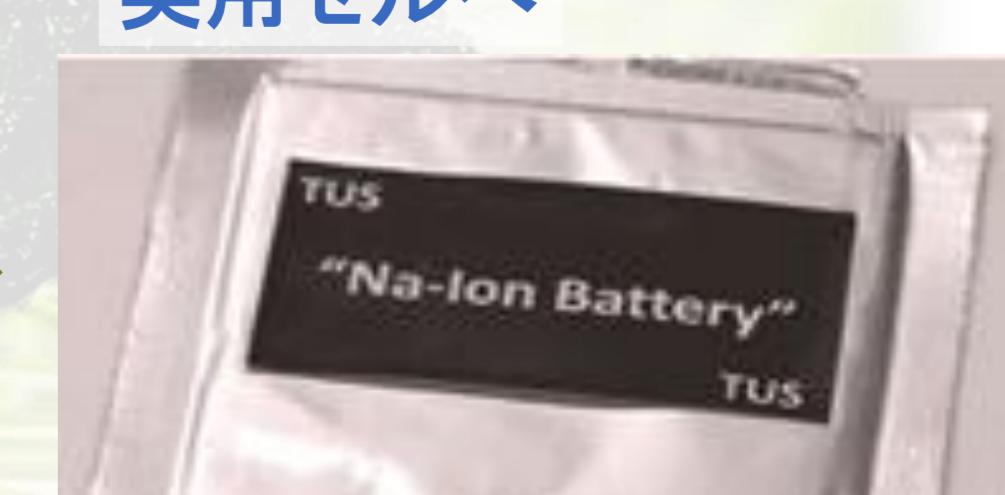
## Gtex

革新的GX技術創出事業

Gtex (革新的GX技術創出事業) プロジェクトの助成のもとで、ナトリウムイオン電池の社会実装を目指しています。具体的には、多くの大学や研究機関と協力して、大型のナトリウムイオン電池を試作し、その電池性能の実証を行っています。



実用セルへ



# K 19 Potassium

## Kの特徴

- 資源量が豊富
- 溶媒和イオン半径が小さく、急速充放電可能
- Liイオン電池に匹敵する高い作動電圧を示す

## ポリアニオン化合物正極

1) T. Hosaka, S. Komaba et al., *Chem. Rec.*, **19**, 735 (2019).  
 2) K. Chihara, S. Komaba et al., *Chem. Commun.*, **53**, 5208 (2017).  
 3) M. Ohara, S. Komaba et al., *Chem. Sci.*, **12**, 12383 (2021).

ポリアニオン化合物は、右図のような三次元オープンフレームワーク構造を持つことでLi<sup>+</sup>やNa<sup>+</sup>よりもイオン半径の大きなK<sup>+</sup>の脱挿入が可能であり、安定したサイクル特性と誘起効果による高作動電圧化が期待されます<sup>1</sup>。

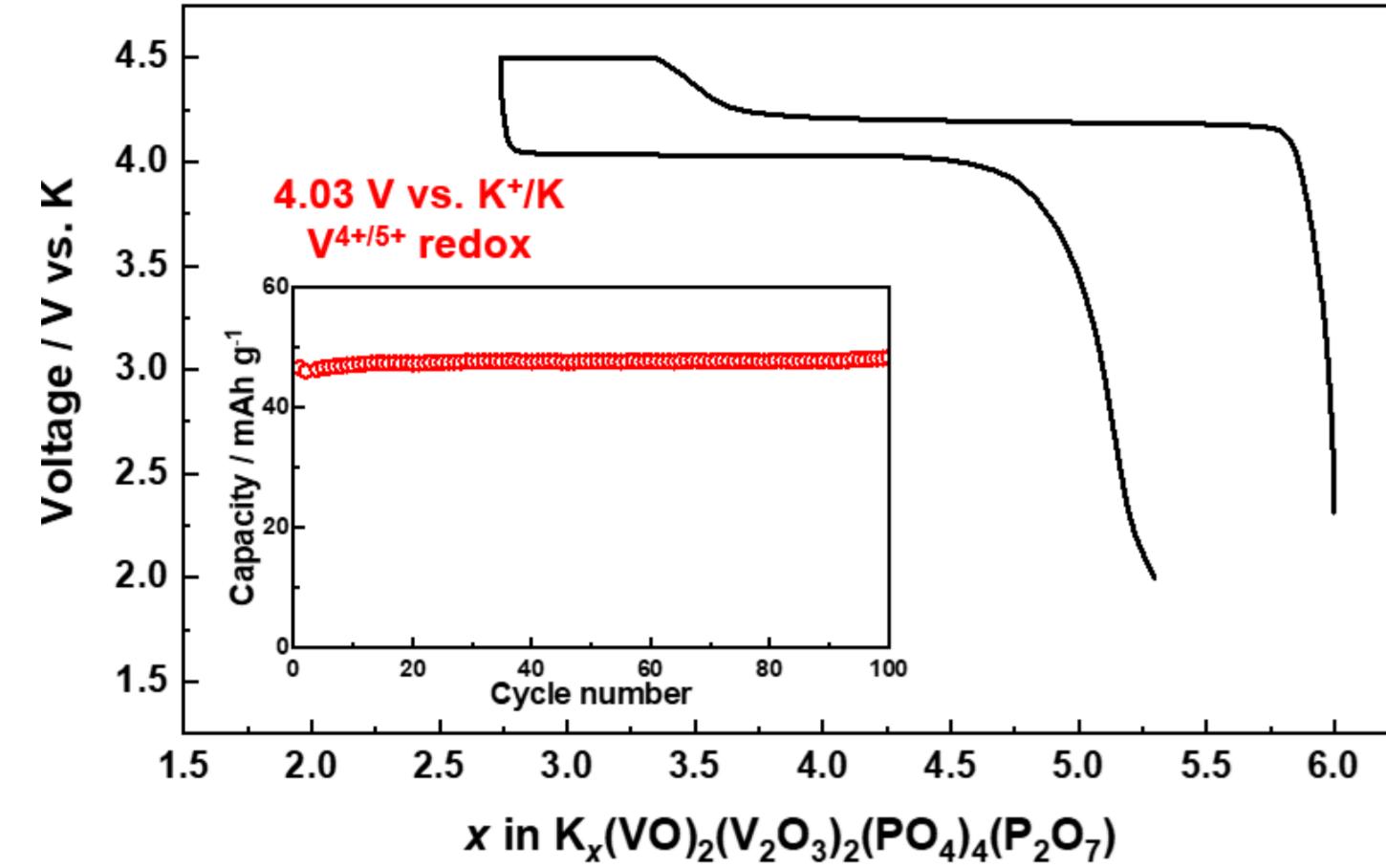


図. K<sub>6</sub>(VO)<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)の充放電曲線とサイクル特性<sup>3</sup>

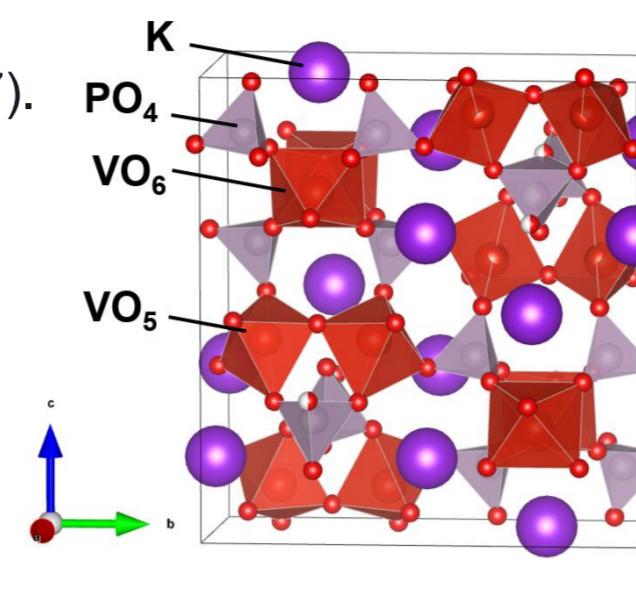


図. K<sub>6</sub>(VO)<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)の結晶構造<sup>3</sup>

当研究室は、KVPO<sub>4</sub>F<sup>2</sup>、K<sub>6</sub>(VO)<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>3</sup>といったポリアニオン化合物をKイオン二次電池用正極材料として報告し、特にK<sub>6</sub>(VO)<sub>2</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)は4.03 Vの作動電圧と優れたサイクル寿命特性を示しました（左図）。

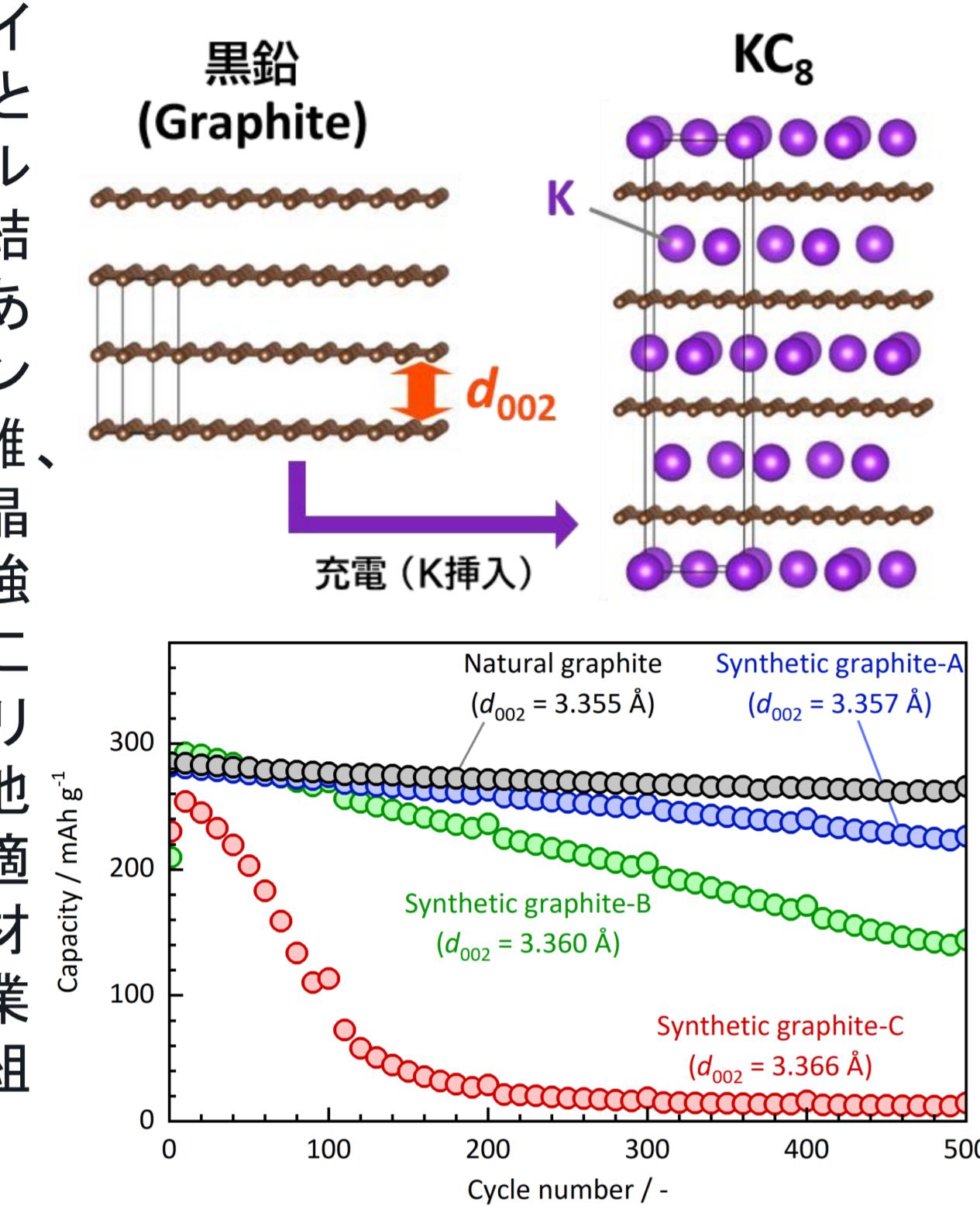
現在は新規正極材料の探索に加え、高容量化・高作動電圧化に向けて電気化学特性の調査と構造解析を行っています。

## 黒鉛電極

1) T. Hosaka et al., *Chem. Rev.*, **120**, 6358, (2020)  
 2) D. Igarashi et al., *Electrochemistry*, **89**, 433 (2021).

カリウムイオン電池の負極材料として黒鉛が利用可能であることを世界で初めて示しました。

またカリウムイオン電池負極としてのサイクル寿命と黒鉛の結晶性の指標であるd<sub>002</sub>（グラフェンシート間の距離、大きいほど結晶性が悪い）に強い相関があることを見出し、カリウムイオン電池用のために最適化された黒鉛材料の開発に企業と共に取り組んできました。



## K系高濃度電解液

D. Igarashi et al., *J. Mater. Chem. A*, **13**, 121113, (2025)

カリウムイオン電池の電解液として、高電圧正極と黒鉛負極の双方に適合する電解液の開発を行ってきました。

スルホランC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Sに多量のカリウム塩を溶かした高濃度電解液を新たに見出し、5ボルト級の高い作動電圧を示すKVPO<sub>4</sub>F正極と黒鉛負極から成るカリウムイオン電池の作動に成功しています。

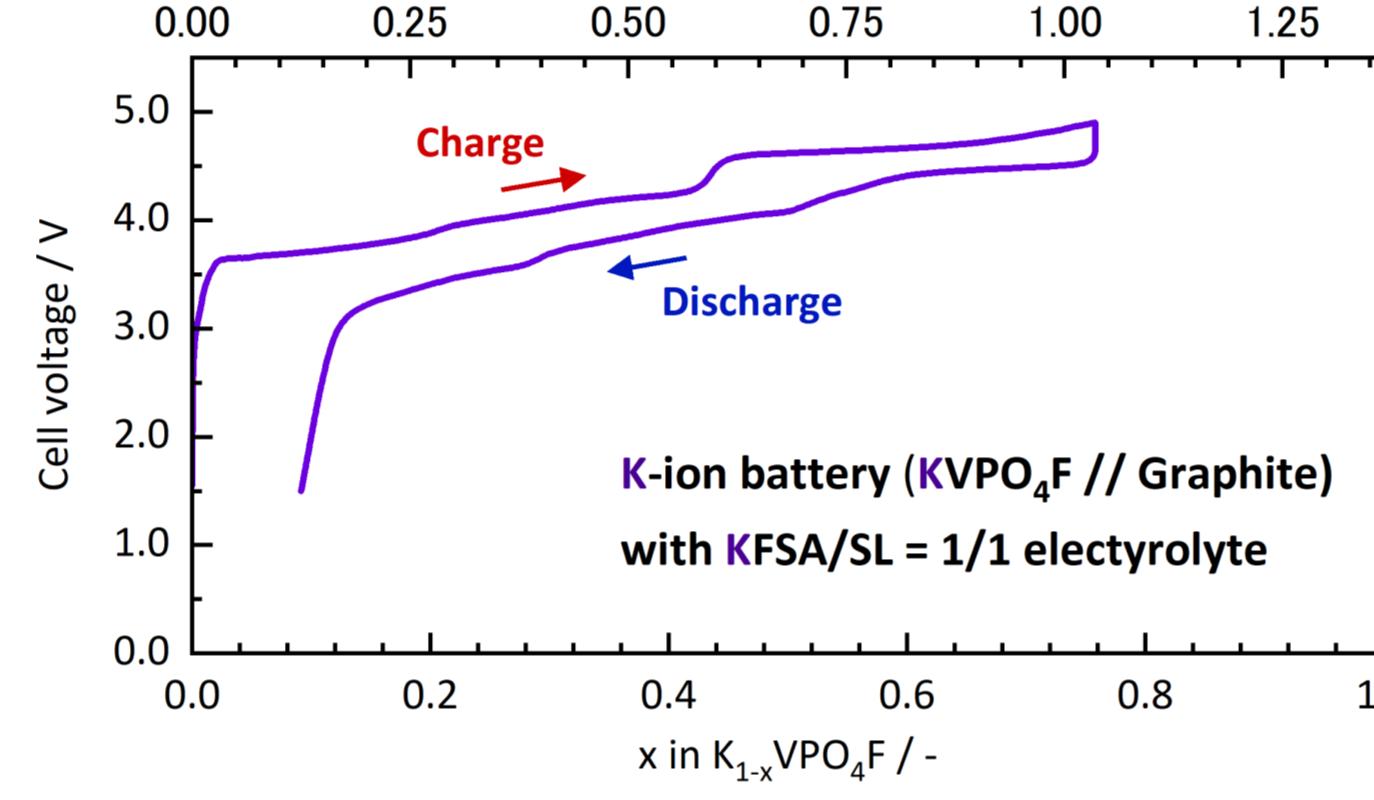
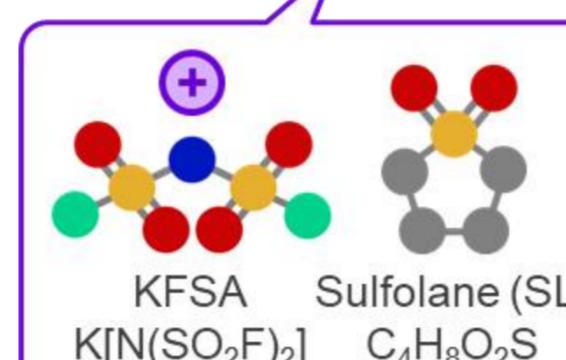


図. K-ion battery (KVPO<sub>4</sub>F // Graphite) with KFSAsl/SL = 1/1 electrolyte



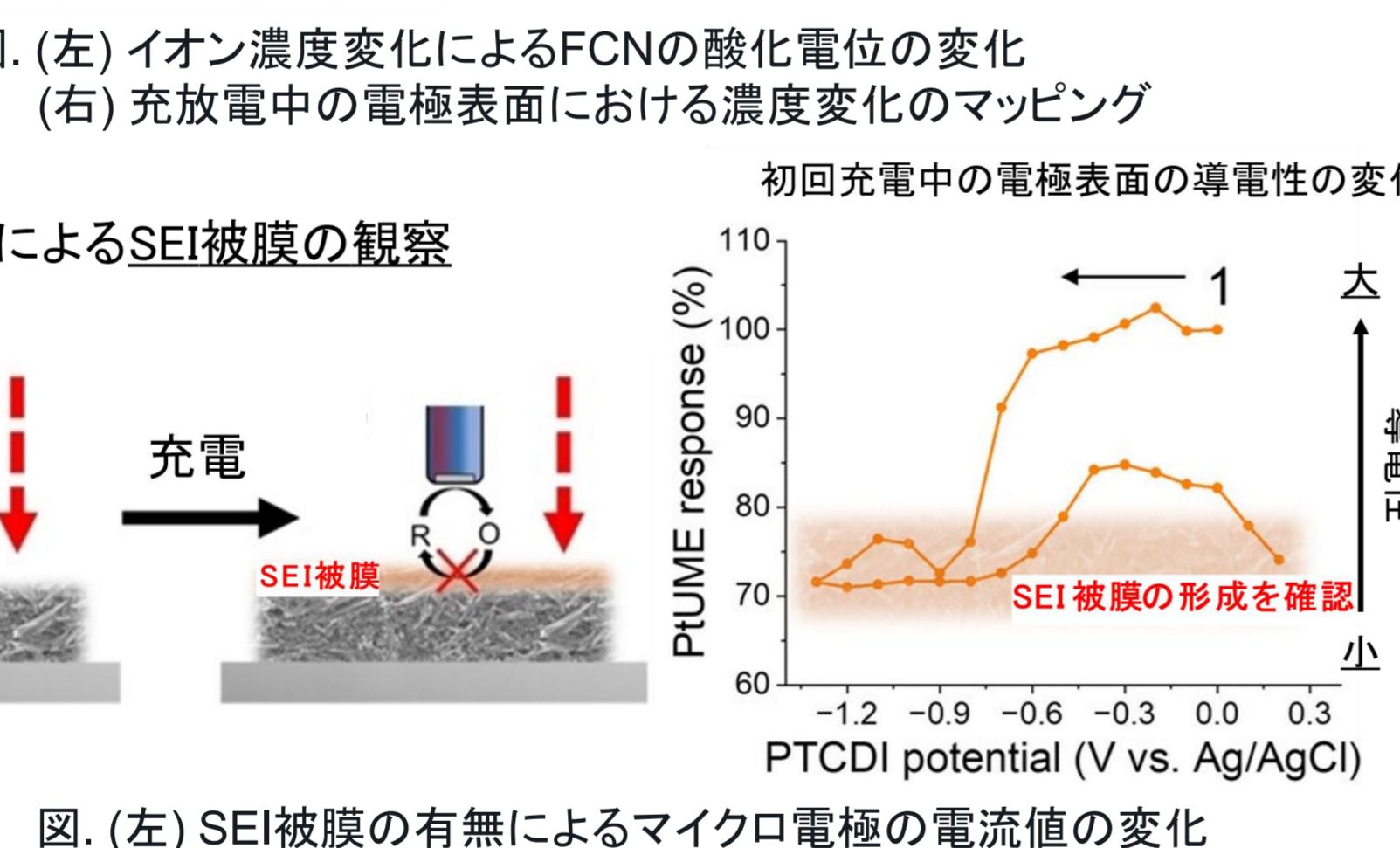
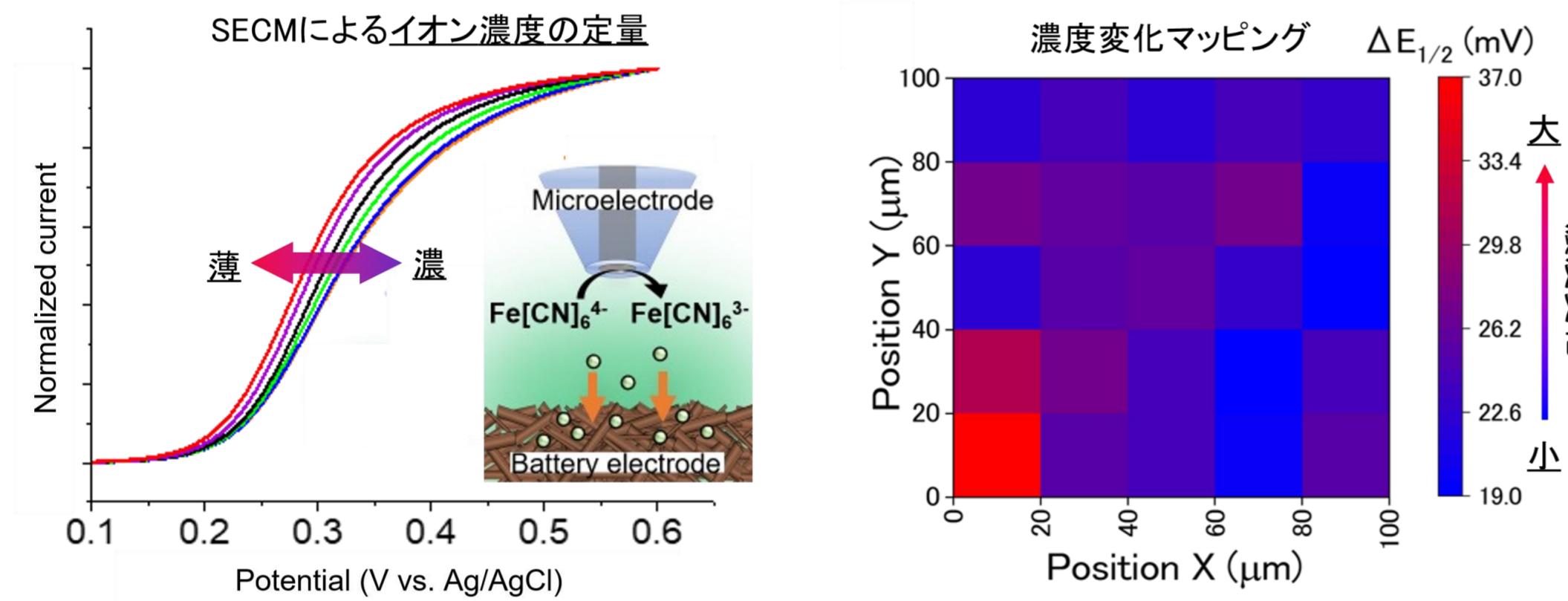
## 走査型電気化学顕微鏡 (SECM)

1) Z.T. Gossage et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 33379 (2024)  
 2) Z.T. Gossage et al., *Angew. Chem.*, **135**, e202307446 (2023)

走査型電気化学顕微鏡(SECM)はマイクロ電極を探針として用いる、最先端の顕微鏡です。

当研究室でSECMを用いて充放電中に起こる様々な反応をリアルタイムで測定し、解析を行なっています。

これまでに、充放電に伴う電極へのイオンが出入りや、安定した充放電に不可欠なSEI被膜の形成過程の観察に成功しました。電池内部で起こる複雑な反応を解き明かすることで、次世代電池材料の開発に役立つ知見を得ることを目指しています。



## 全固体イオンセンサ

R. Tatara et al., *Electrochimica Acta*, **439**, 141561 (2023).

イオンセンサは溶液中の特定のイオンを定量するセンサで、環境分析や医療分野等で利用されています。当研究室では、イオンセンサのさらなる小型化・高性能化を目指して、イオン電池の正極材料をインサーション材料として使用し、特定のイオンのみを選択的に透過するイオン感応膜を組み合わせた全固体イオン選択性電極の作製を行っています。

測定対象イオンに合わせて適切なインサーション材料とイオン感応膜を組み合わせ、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sup>3-</sup>の各種イオンに対して良好な電位応答を示す全固体イオン選択性電極の作製に成功しています。

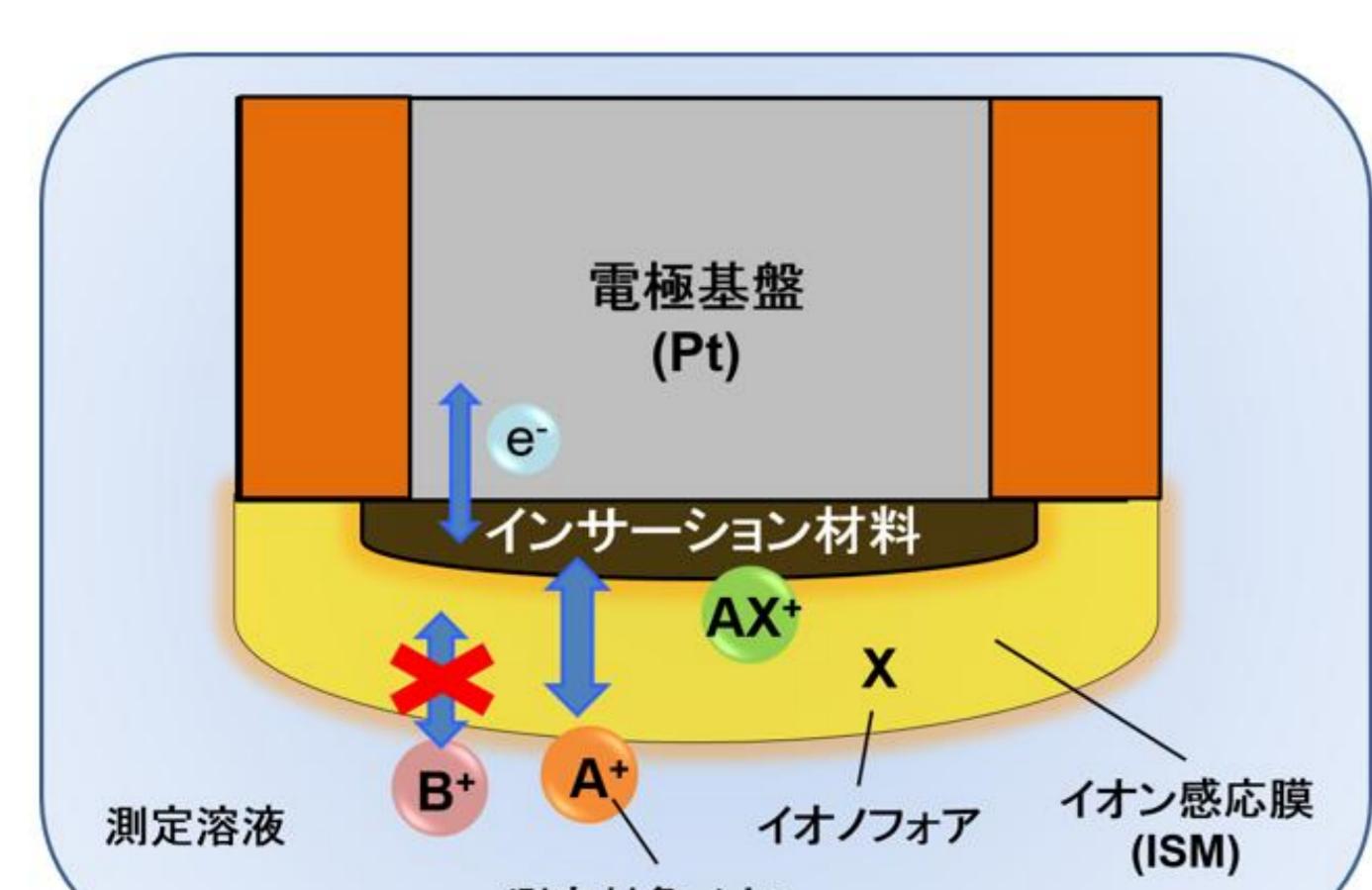


図. 全固体イオンセンサの概略図

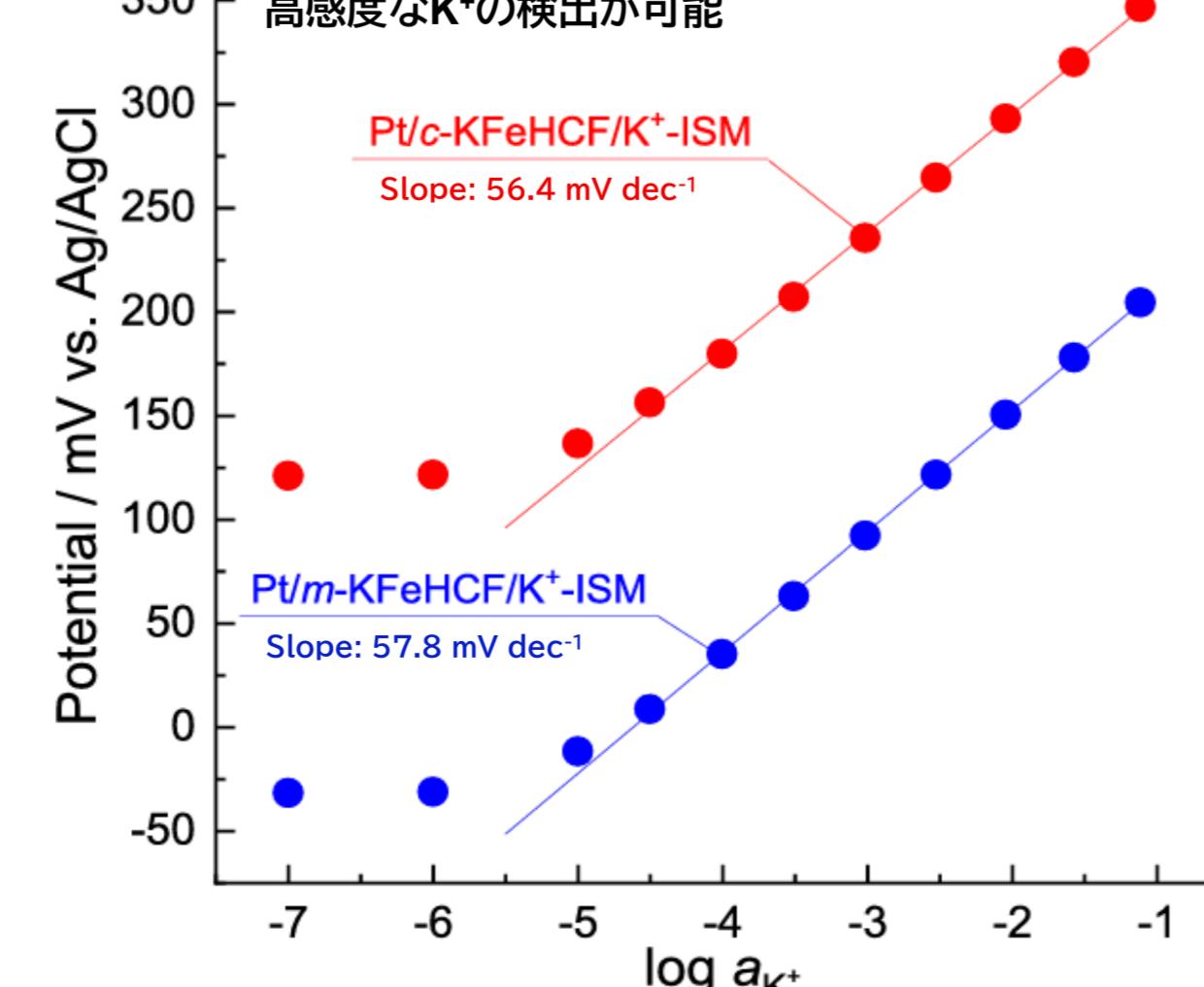


図. 全固体カリウムイオンセンサ

# Rb 37 Rubidium

85.47

## Rbの特徴

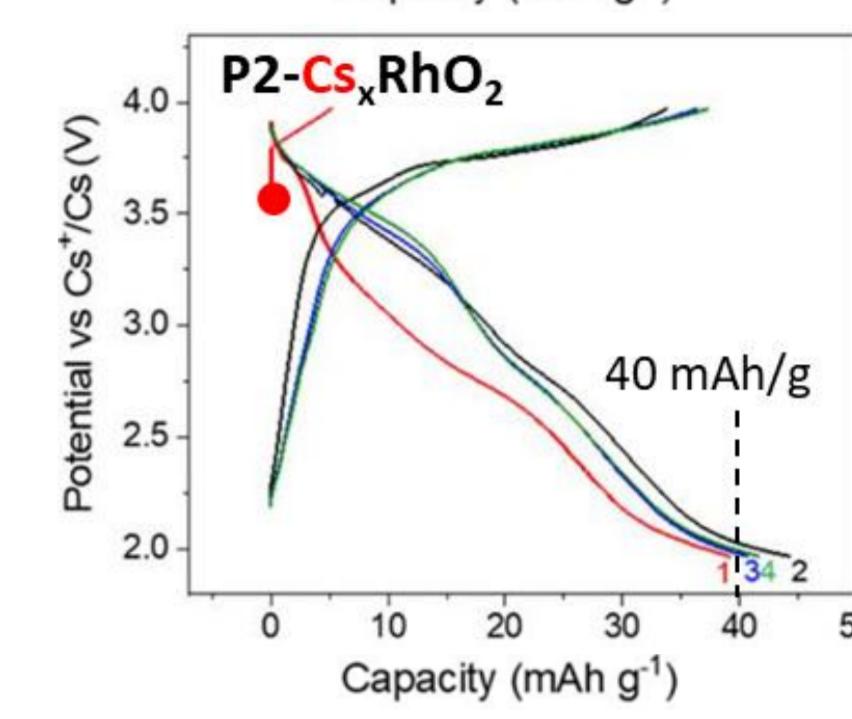
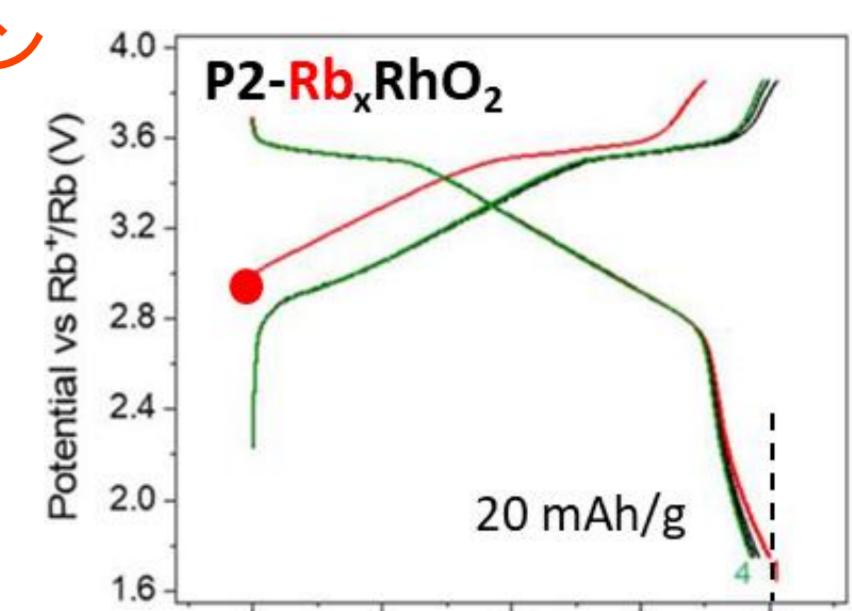
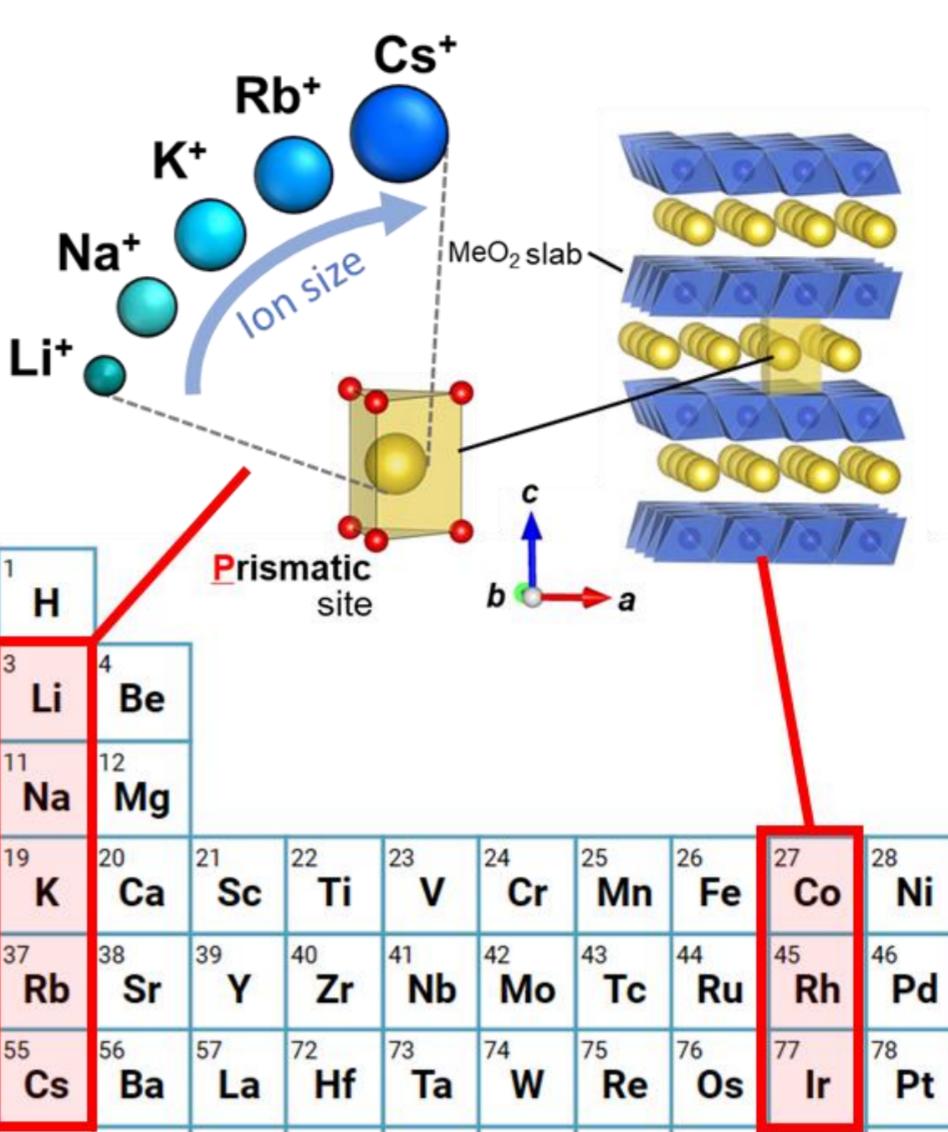
- 資源が希少かつ原子量も大きいため、実用二次電池のキャリアイオンとしては不向きと考えられている。
- 種々のアルカリ金属イオン脱挿入材料の設計指針を理解するために重要な元素。

このような学術的興味からRb<sup>+</sup>イオン脱挿入材料の研究を行っています。

## Rb正極材料

Eun Jeong Kim, Shinichi Komaba et al., *J. Electrochem. Soc.*, **171** 030533 (2024)

カリウムよりもさらにイオン半径の大きいルビジウムやセシウムを正極材料として用いられないか、という挑戦的な目標のもと探索的な材料研究を行っています。実際にとても大きなRb<sup>+</sup>やCs<sup>+</sup>イオンを可逆的に脱挿入可能な層状酸化物を見出すごとにできました。

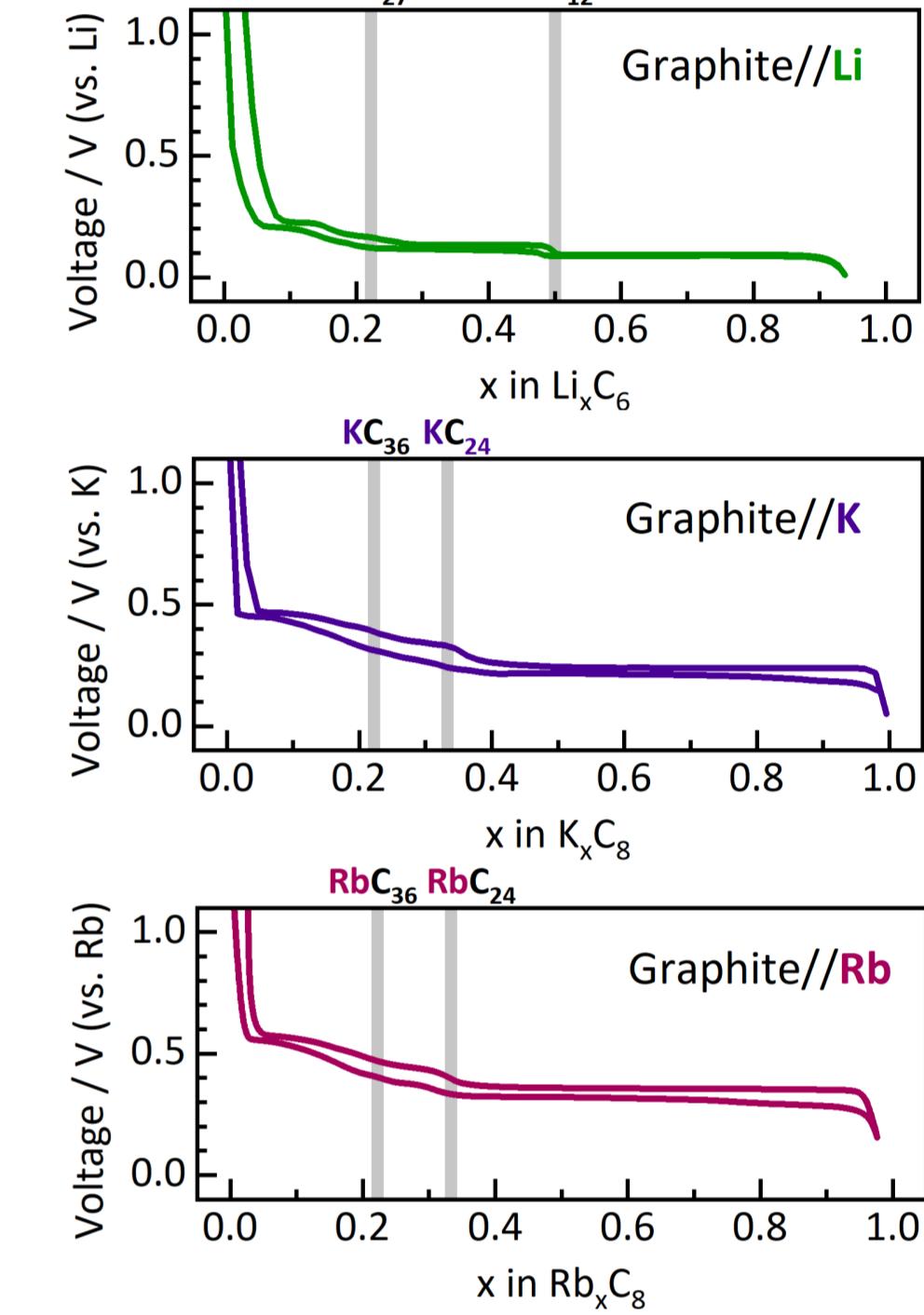
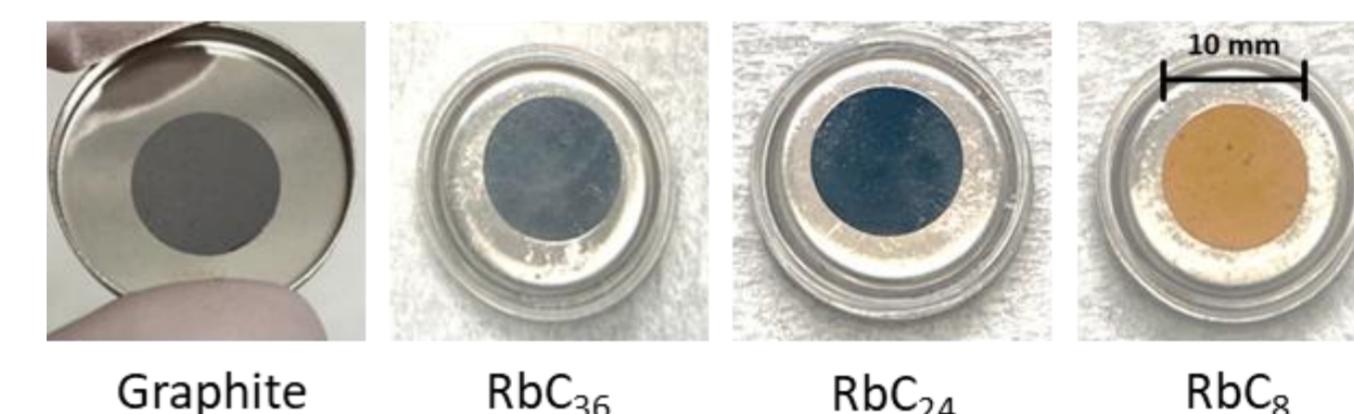


## 黒鉛負極材料

D. Igarashi et al., *Chem. Sci.*, **14**, 11056, (2023)

アルカリ金属が関与する電気化学の基礎研究として、黒鉛への電気化学的なRb挿入反応を始めて実証しました。

LiからRbやCsまでのアルカリ金属のイオンサイズが電気化学特性に与える影響を系統的に調査することで、ナトリウム/カリウムイオン電池の電極反応の本質を明らかにする研究を進めています。

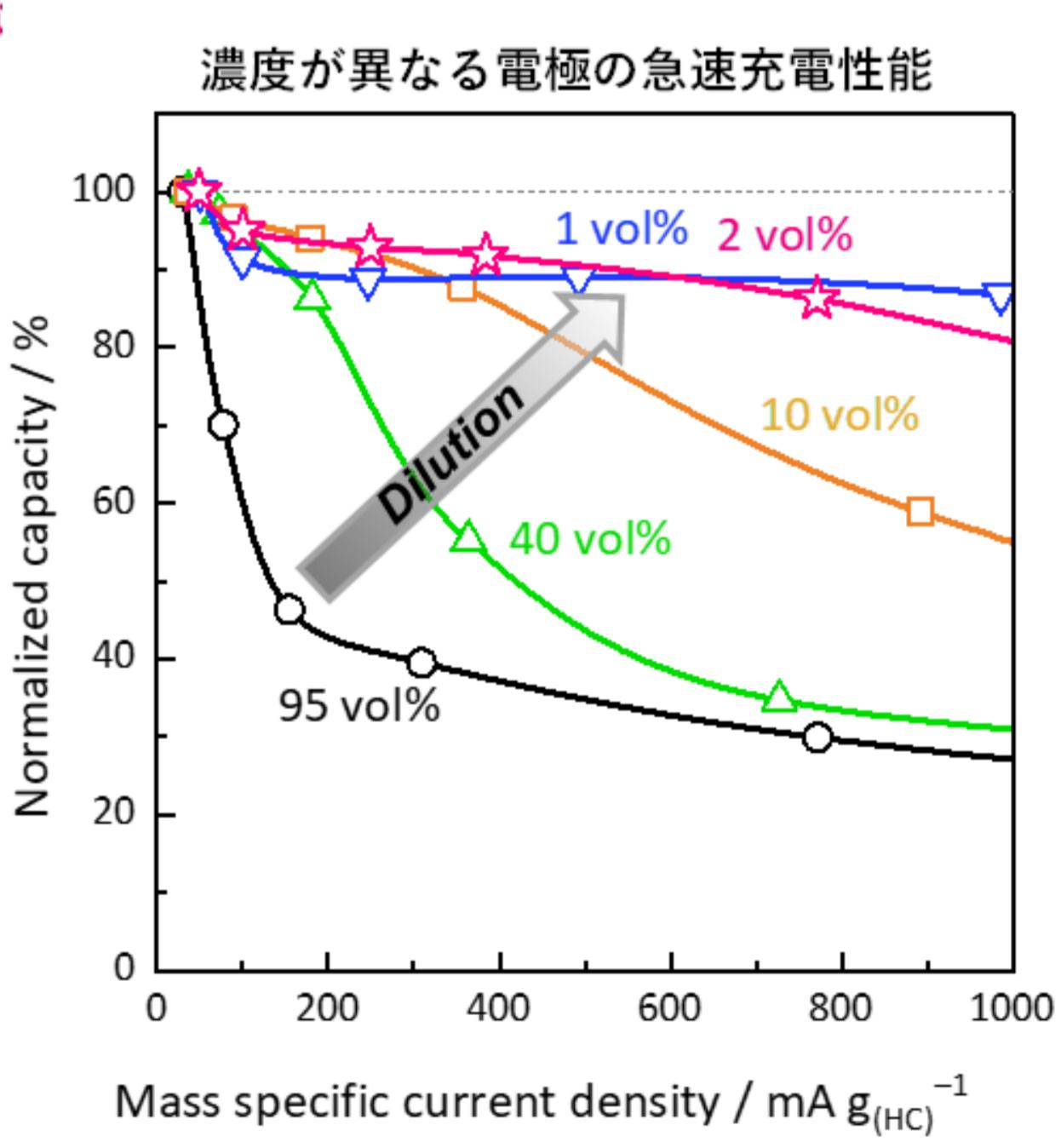
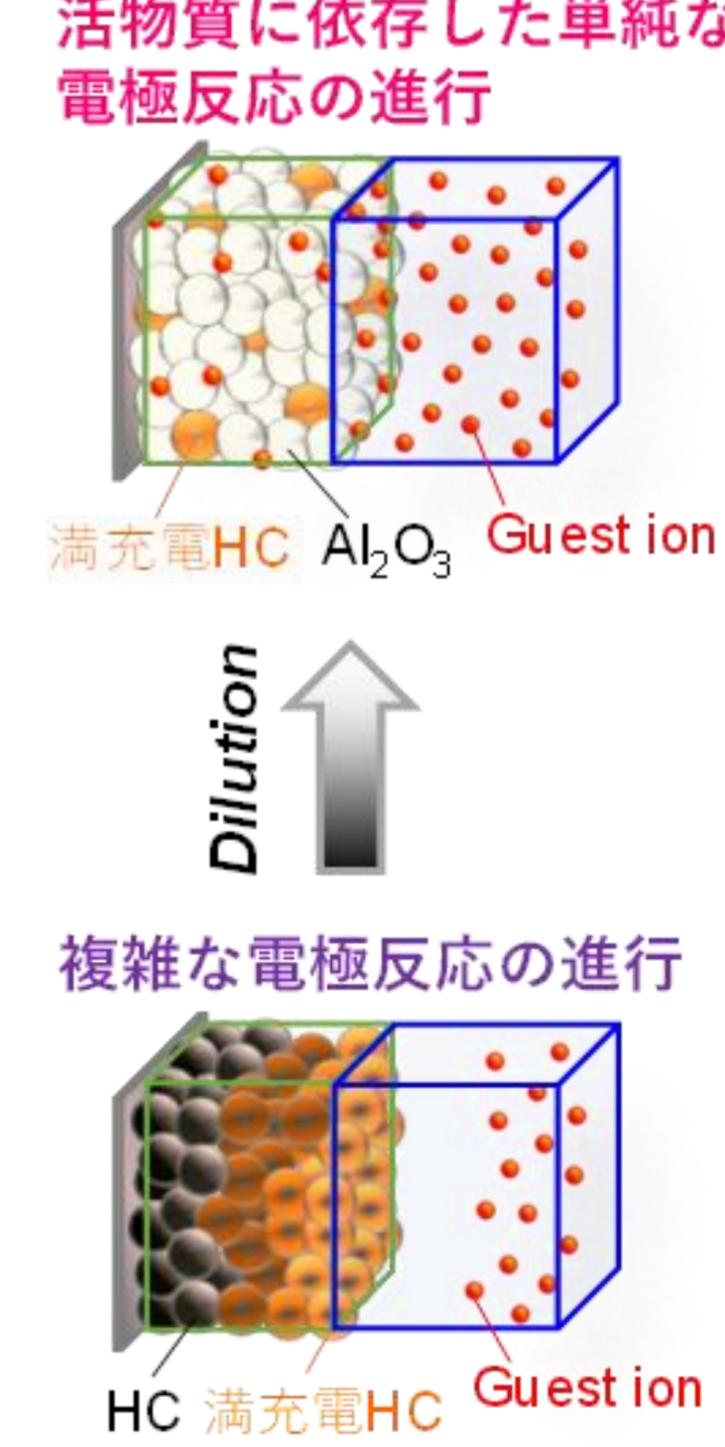


## 希薄電極法

1) Y. Fujii, R. Tatara, S. Komaba et al., *Electrochemistry*, **91**(7), 077002 (2023).

希薄電極法は様々な活物質濃度で“希釈した”合剤電極を用いることで電極の本質的な反応速度に迫ろうとするユニークな電気化学評価手法です。<sup>1)</sup>通常の電極では合剤層内のイオン拡散と活物質粒子のゲストイオン吸蔵／放出のどちらが律速段階となるかが充放電条件等によって異なり複雑です。

しかしゲストイオン(Na<sup>+</sup>やLi<sup>+</sup>)を電気化学的に吸蔵／放出しない希釈剤粒子を混ぜて電極を十分に希釈すると、個々の活物質粒子に十分量のゲストイオンが供給されるため、活物質粒子における反応が律速段階となります。したがって、異なる希釈率の電極特性を比較すれば、電極構造が入出力特性に与える影響と、組成や粒子形状等で決まる活物質の本質的な充放電速度をそれぞれ評価できます。



## 新電池開発に向けて

乾電池が125年前に本大学出身の屋井先藏によって世界で初めて実用化されて以来、東京理科大学では次世代電池の研究を積極的に行ってきました。二次電池は正極材料/電解液/負極材料の三つの要素から構成されており、酸化還元反応によって充放電反応が進行します。

実電池ではこれら三つの主要材料のほかに、導電剤や接着剤、添加剤等を加えるため極めて複雑な反応が起こります。従って、電気化学・無機化学・物理化学・高分子化学等の幅広い知識を活かして、電池材料の研究開発を推進するとともに、二次電池をトータルで理解するための研究に取り組んでいます。

1892- Yai's Mn dry @TUS



20xx - ?  
ポスト "Li-ion"  
Advanced Li-ion

