

令和元年6月18日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04225

研究課題名（和文）4ボルト級ナトリウムイオン電池を実現する層状マンガン系酸化物の研究

研究課題名（英文）Study on manganese based layer oxides for 4-volt sodium-ion batteries

研究代表者

駒場 慎一（KOMABA, Shinichi）

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・教授

研究者番号：20302052

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000円

研究成果の概要（和文）：ナトリウムイオン電池の大容量かつ4ボルト作動をめざし、層状マンガン酸化物および関連する電池材料の研究を行った。化学組成が NaMnO_2 の酸化物の各種結晶構造、およびNaが欠損した組成での結晶構造とその合成条件を詳細に調べた。なかでも、ニッケル、アルミニウム、チタンによる部分置換の効果が電池性能特性の鍵を握ることを明らかにした。さらにマンガンのヤーンテラー歪みによる構造変化と電気化学特性を調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高性能リチウムイオン電池は、レアメタルであるリチウムが必要で、リチウム資源は輸入に依存している。そこで非リチウムで、低コストマンガン酸化物に着目して、4ボルト作動を目指した材料開発を行った。得られた成果は、低コスト高性能蓄電池の実現に資するもので、次世代の環境・エネルギー技術としての意義だけでなく、マンガン酸化物の結晶構造と化学組成、電気化学特性の相関を解明する学術研究として意義がある。

研究成果の概要（英文）：To realize high capacity and 4 volt operation of sodium-ion batteries, we investigated the correlation between crystal structures and chemical composition of layer sodium manganese oxides. We found that the partial doping with nickel, aluminium, and titanium are efficient to enhance the battery performance.

研究分野：電気化学，材料化学

キーワード：蓄電池 酸化物 レドックス インターカレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

蓄電池は、携帯型電子機器の電源から、電気自動車等の電源、太陽光発電と組み合わせた据置型蓄電設備として応用分野が拡大しており、地球規模のエネルギー・環境問題を解決するグリーンテクノロジーとして期待されている。既存の鉛蓄電池や Ni-Cd 蓄電池は毒性元素である鉛やカドミウムが、Ni-MH 蓄電池では La 等の希土類元素が必要である。実用電池の中で最高性能を示すのがリチウムイオン電池だが、リチウム資源は南米に偏在するレアメタルであり、我が国はリチウム資源の全量を輸入に依存しているため、地政学リスクが避けられない。従って、毒性元素や高コストな元素を用いない高性能蓄電池の開発が強く求められていた。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、我々は 2005 年に脱リチウムの新型蓄電池の研究に着手した。数々の困難を克服し、2009 年には 3 ボルト級ナトリウムイオン電池の安定作動で世界初の成果を発表した。ナトリウムは毒性もなく、資源は無尽蔵である。当時、負極に適する Na インサーション材料は未発見であったため、我々の成果は世界中で注目された。ナトリウムイオン電池が、蓄エネルギー密度でリチウムイオン電池に肩を並べるには、その作動電圧が 3 ボルトと低いことが課題であることが分かった。本研究では、資源が豊富で低コスト化が可能な 4 ボルト級マンガン系層状酸化物正極材料を創製し、その高電圧作動機構を解明して、その後の材料設計指針を明示することを目的とする。

3. 研究の方法

すでにナトリウムイオン電池の評価、実験に関する方法は独自に確立しており[1]、本研究では、様々なマンガン系層状酸化物を化学合成によって様々な組成や異なる条件で合成した。マンガン酸化物だけでなく、実際の 4 ボルト作動を検討するために、比較として各種の遷移帰属酸化物や合剤電極用バインダー、負極に用いる難黒鉛化性炭素なども合成を行った上で、電池としての評価実験を進めることで研究を実施した。得られた電極材料は、すでに確立した常法によって、炭酸エステル系有機電解液を用いたコイン型ナトリウムハーフセルで常温にて電池特性を評価した。

4. 研究成果

(1) P2 型で結晶化したニッケル・マンガン複合層状酸化物で 4 ボルト作動を実証しているが、充放電寿命が短いことが問題であった。そこで、寿命を改善するために、ニッケルサイトの一部を銅や亜鉛で置換した。その結果、ナトリウム脱晶入時の結晶構造変化が安定化されて、寿命が改善できることが分かった。この材料の詳細な電気化学特性と構造変化の相関を解明した上で、さらに電池特性の向上を図るために、ニッケルサイトの一部をアルミニウムやチタンで部分置換した。その結果、電池充放電中の結晶構造の体積変化が抑制されて、電池寿命を改善することに成功した。

(2) さらに、P2 型の $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ の結晶歪みと化学組成を詳細に調べた結果、六方晶と斜方晶型の類型化合物を単一相で作分けすることに初めて成功した。この作り分けは、中温域における焼成中の酸化物イオンの取り込み挙動の違いを利用して、マンガンサイトの欠損を誘発することを利用している。この欠損の有無によって、三価のマンガニオンが協同ヤーンテラー効果によって結晶構造が歪んで安定構造となり、電気化学的な反応活性が改善されることを初めて見出した。この成果を発展させて、ジグザグ層状構造のヤーンテラー歪みと異種元素による部分置換の関係について調査を進めている。これら材料の詳細な電気化学特性と構造変化の相関を解明した上で、さらなる材料の最適化を進めるために、マンガンだけでなく、一連の 3 d 元素を対象として合成および電気化学測定も行い、各種ナトリウム・マンガン層状酸化物との比較検討を行って総説論文を発表した。

(3) また、4 ボルト以上の高電圧領域では、正極表面の状態に加えて、表面修飾機能を有する高分子バインダーが果たす役割が重要であることに着眼した。ナトリウムイオン電池に適用可能な正極材料の多くが耐水性が不十分で、水溶性のバインダーの適用が困難であった。しかし、P2 型のニッケル・マンガン層状酸化物が十分な耐水性を有することを突き止めた上で、電極の機械的強度を格段に高めることができる水溶性カルボン酸ポリマーをバインダーとして表面修飾の効果を調査した。その結果、ポリグルタミン酸バインダーがもっとも適したバインダーであることを見出した。

以上を統括して、4 ボルト級の標記電池の安定作動を実現する層状マンガン系酸化物材料の研究から、炭素材料や機能性バインダーの役割と重要性を合わせて示した。今後も、標記材料の研究を発展させつつ、関連する電池材料、さらにはイオンキャリアをカリウムに置き換えた新奇な電池、また実用化されているリチウムイオン電池の高性能化研究に展開する予定である。

引用文献

[1] N. Yabuuchi, S. Komaba, et al., *Chem. Rev.*, **113**, 11636 (2014). Citation **2148 times**

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 17 件)

- 1 Mika Fukunishi, Tatsuo Horiba, Maoud Dahbi, Kei Kubota, Sathoshi Yasuno, and **Shinichi Komaba**
“Optimizing Micrometer-Sized Sn Powder Composite Electrodes for Sodium-Ion Batteries”
Electrochemistry, **87** (1), 70 – 77 (2019).
DOI: 10.5796/electrochemistry.18-00069
- 2 Maxim Shishkin, Shinichi Kumakura, Syuhei Sato, Kei Kubota, **Shinichi Komaba**, and Hirofumi Sato
“Unraveling the role of doping in selective stabilization of NaMnO₂ polymorphs: combined theoretical and experimental study”
Chem. Mater., **30**, 1257–1264 (2018).
DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04394
- 3 Kei Kubota, Mouad Dahbi, Tomooki Hosaka, Shinichi Kumakura, and **Shinichi Komaba**
“Towards K-ion and Na-ion batteries as “beyond Li-ion””
Chem. Rec., **18**, 459 – 479 (2018).
DOI: 10.1002/tcr.201700057
- 4 Yusuke Yoda, Kei Kubota, Hayata Isozumi, Tatsuo Horiba, and **Shinichi Komaba**
“Poly- γ -glutamate Binder to Enhance Electrode Performances of P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ for Na-ion Batteries”
ACS Appl. Mater. Interfaces, **10**, 10986–10997 (2018).
DOI: 10.1021/acsami.8b01362
- 5 Kei Kubota, Shinichi Kumakura, Yusuke Yoda, Kazutoshi Kuroki, and **Shinichi Komaba**
“Electrochemistry and Solid-State Chemistry of NaMeO₂ (Me = 3d Transition Metals)”
Adv. Energy Mater., **8**, 1703415 (40 pages) (2018).
DOI: 10.1002/aenm.201703415
- 6 Akihiro Katogi, Kei Kubota, Kuniko Chihara, Koji Miyamoto, Tatsuya Hasegawa, and **Shinichi Komaba**
“Synthesis and Electrochemical Performance of C-Base-Centered Lepidocrocite-like Titanates for Na-Ion Batteries”
ACS Appl. Energy Mater., **1**, pp. 3630 – 3635 (2018).
DOI: 10.1021/acsaem.8b00345
- 7 Hijiri Yamamoto, Shotaro Muratsubaki, Kei Kubota, Mika Fukunishi, Hiromu Watanabe, Jungmin Kim, and **Shinichi Komaba**
“Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na- and K-ion batteries”
J. Mater. Chem. A, **6**, 16844 - 16848 (2018).
DOI: 10.1039/c8ta05203d
- 8 Yuya Hironaka, Kei Kubota, and **Shinichi Komaba**
“P2- and P3-K_xCoO₂ as Electrochemical Potassium Intercalation Host”
Chem. Commun., **53**, 3693-3696 (2017).
DOI: 10.1039/c7cc00806f
- 9 Mouad Dahbi, Manami Kiso, Kei Kubota, Tatsuo Horiba, Tarik Chafik, Kazuo Hida, Takashi Matsuyama, and **Shinichi Komaba**
“Synthesis of Hard Carbons from Argan Shell for Na-Ion Batteries”
J. Mater. Chem. A, **5**, 9917-9928 (2017).
DOI: 10.1039/C7TA01394A
- 10 Mouad Dahbi, Mika Fukunishi, Tatsuo Horiba, Naoaki Yabuuchi, Satoshi Yasuno, and **Shinichi Komaba**
“High performance red phosphorus electrode in ionic liquid-based electrolyte for Na-ion Batteries”
J. Power Sources, **363**, 404 – 412 (2017).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.089
- 11 Kei Kubota, Yusuke Yoda, and **Shinichi Komaba**
“Origin of enhanced capacity retention of P2-type Na_{2/3}Ni_{1/3-x}Mn_{2/3}Cu_xO₂ for Na-ion batteries”
J. Electrochem. Soc., **164** (No. 12), A2368-A2373 (2017).
DOI: 10.1149/2.0311712jes
- 12 Shinichi Kumakura, Yoshiyuki Tahara, Syuhei Sato, Kei Kubota, and **Shinichi Komaba**
“P2-Na_{2/3}Mn_{0.9}Me_{0.1}O₂ (Me = Mg, Ti, Co, Ni, Cu, and Zn): Correlation between Orthorhombic Distortion and Electrochemical Property”
Chem. Mater., **29** (21), 8958–8962 (2017).
DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02772
- 13 熊倉真一, 久保田圭, 駒場慎一
「次世代のバッテリー - 希少・有害元素からの脱却を目指して」
化学, **72** (5月号), pp 33-38 (2017).

- 14 Wanjie Zhang, Mouad Dahbi, and **Shinichi Komaba**
 “Polymer Binder: A Key Component in Negative Electrodes for High-Energy Na-ion Batteries”
Current Opinion in Chem. Engineering, **13**, 36–44 (2016).
 DOI: 10.1016/j.coche.2016.08.001
- 15 Shinichi Kumakura, Yoshiyuki Tahara, Kei Kubota, Kuniko Chihara, and **Shinichi Komaba**
 “Sodium and Manganese Stoichiometry of P2-Type $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ ”
Angew. Chem. Int. Ed., **55**, 12760–12763 (2016).
 DOI: 10.1002/anie.201606415 and 10.1002/ange.201606415
- 16 Mouad Dahbi, Takeshi Nakano, Naoaki Yabuuchi, Shun Fujimura, Kuniko Chihara, Kei Kubota, Jin-Young Son, Yi-Tao Cui, Hiroshi Oji, and **Shinichi Komaba**
 “Effect of Hexafluorophosphate and Fluoroethylene Carbonate on Electrochemical Performance and Surface Layer of Hard Carbon for Sodium-Ion Batteries”
ChemElectroChem, **3** (No. 11), 1856-1867 (2016).
 DOI: 10.1002/celec.201600365
- 17 Naoaki Yabuuchi, Issei Ikeuchi, Kei Kubota, and **Shinichi Komaba**
 “Thermal Stability of Na_xCrO_2 for Rechargeable Sodium Batteries; Studies by High-Temperature Synchrotron X-Ray Diffraction”
ACS Appl. Mater. Interfaces, **8**, 32292–32299 (2016).
 DOI: 10.1021/acsami.6b09280

[学会発表](計 15 件)

- 1 (Invited talk) Shinichi KOMABA
 “Towards Na-ion and K-ion Batteries”
 18th International Meeting on Lithium Batteries, #44 Chicago Illinois, USA, 2016.6.19-24
- 2 (Plenary Lecture) Shinichi Komaba
 ”Materials Chemistry of Rechargeable Li-, Na-, and K-Ion Batteries”
 APEnergy 2016, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, 2016.9.4-8
- 3 (Invited talk) Shinichi Komaba
 ”Hard carbons for Li-, Na-, and K-ion batteries”
 11th JAPAN-FRANCE JOINT SEMINAR ON BATTERIES, Nantes, France, 2016.9.20-22
- 4 (Invited talk) Shinichi Komaba
 ”Alkali-metal ions for novel Rechargeable batteries and capacitors”
 University of Wollongong, Geelong Waterfront, Victoria, Australia, 2016.12.5
- 5 (Plenary Lecture) Shinichi Komaba
 ”Layered oxides for Na- and K-ion batteries”
 3rd International Conference on Sodium batteries, The Pier Geelong Waterfront, Victoria, Australia, 2106.12.7-9
- 6 (Invited talk) Shinichi Komaba
 ”Potassium Insertion Materials for High-Voltage Battery”
 2017 International Battery Association, Nara Kasugano International Forum(Nara), 2017.3.5-10
- 7 (Invited talk) Shinichi Komaba
 ”New Chemistry based on sodium and potassium”
 RÉUNION SEMESTRIELLE RS2E, France, 2017.3.14-15
- 8 (Invited talk) S.Komaba
 ”Surface Electrochemistry of Rechargeable Li-, Na- and K-ion Batteries”
 The Scientific International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS - 19) ,Miyakomesse Kyoto, 2017.5.11-12
- 9 (Invited talk) S. Komaba, H. Yamamoto, K. Kubota, S. Muratsubaki, M. Dahbi, A. Manivannan
 ”Hard Carbons Made from Cellulose for Na- and K-Ion Batteries”
 231st ECS MEETING, Hilton New Orleans Riverside (USA), #44, 2017. 5.28-6.1
- 10 S. Kumakura, Y. Tahara, S. Sato, K. Kubota, S. Komaba
 ”Jahn-Teller Distortion and Electrode Performance of P’2- $\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_2$ (Me = Mg, Ti, Co, Ni, Cu, and Zn) ”
 231st ECS MEETING, Hilton New Orleans Riverside (USA), #394, 2017. 5.28-6.1

- 11 (Invited talk) Shinichi Komaba, Shinichi Kumakura, Kei Kubota
"Layered Na-Mn oxides for high-capacity rechargeable battery"
13th International Conference on Materials Chemistry (MC13), RSC, Liverpool UK, K21,
2017.7.10-13
- 12 (Invited talk) Shinichi Komaba, Kei Kubota, Koichi Hashimoto
"O3-Type Na_x [Ni,Mn,Fe,Ti]O₂ for Na-ion Batteries"
THE 9TH ASIAN CONFERENCE ON ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES 2017,
HICO GYEONGJU KOREA, TuB1-2, 2017.8.20-23
- 13 駒場慎一、久保田圭
「ナトリウム、カリウムを可動イオンとする新規蓄電デバイス」
第 58 回電池討論会、福岡国際会議場、2B26、2017.11.14-16
- 14 (招待講演) 駒場慎一、久保田圭、村椿将太郎、小沼宏生
「リチウム・ナトリウム・カリウムイオン蓄電池用炭素負極材料」
第 44 回炭素材料学会、桐生市市民文化会館 (群馬) 2B07、2017.12.6-8
- 15 (Invited talk) Kei Kubota, Shinichi Komaba
"Advanced Na- and K-ion batteries as post Li-ion"
2018 MRS Spring Meeting & Exhibit, Phoenix Arizona (USA), EN20.01.01, 2018.4.2-6

〔図書〕(計 2 件)

1. 駒場慎一「12 章 12.1 節 電池」,理工系の基礎「教養化学」(教養化学 編集委員会編),丸善出版, pp. 225 – 232, 2016.8.20 発行
2. A. Shahul Hameed, Kei Kubota, and **Shinichi Komaba**, "Chaper 8: From Lithium to Sodium and Potassium Batteries" in *Future Lithium-ion Batteries*, Editor: Ali Eftekhari (Print ISBN: 978-1-78801-418-2, PDF ISBN: 978-1-78801-612-4), pp 181 - 219, the Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (March 29, 2019). DOI: 10.1039/9781788016124-00181

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/komaba/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

研究協力者氏名：久保田圭

ローマ字氏名：(KUBOTA, Kei)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。