

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18242

研究課題名(和文) 遷移金属-酸素四面体を骨格構造とするナトリウム二次電池用正極材料の開発

研究課題名(英文) Development of positive electrode materials with tetrahedral framework structures for Na-ion batteries

研究代表者

久保田 圭 (Kubota, Kei)

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・講師

研究者番号：50709756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：電極材料面でのブレイクスルーを起こすべく、電池材料として一般的な遷移金属-酸素八面体を基本骨格とした層状岩塩型酸化物やリン酸塩とは異なる遷移金属-酸素四面体を骨格構造とするナトリウム酸化物正極材料の創製を目指した。FeO₄四面体骨格構造を有するbeta-NaFeO₂はナトリウム電池において電気化学活性不活性であるが、Na₄Mn₂O₅は可逆的にNa脱挿入可能であることを初めて明らかにした。また、5配位四角錐骨格を有するコバルト酸化物等のNa電池特性や、さらにLiおよびK電池での電気化学特性も調査し、骨格構造や電荷担体の違いによる電気化学特性への影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Layered transition-metal oxides and phosphates have been extensively studied as positive electrode materials for Li- and Na-ion batteries. The materials generally consist of MeO₆ (Me: transition metals) octahedra in the structure. In order to find new high-performance materials for batteries, alkali-metal containing transition-metal oxides with a MeO₄ tetrahedra and the related frameworks are synthesized, and their electrochemical properties are examined. Beta-NaFeO₂ shows electrochemically inactive in the Na electrochemical cell. Na₄Mn₂O₅, however, delivers reversible capacities in the Na cell. Furthermore, KCoO₂ which has a MeO₅ pyramid framework, was evaluated in Li, Na, K cells and amorphization during charge. These results reveal that the materials show obvious difference in voltage curves depending on the polyhedral framework structures as well as transition metals.

研究分野：無機固体化学

キーワード：ナトリウム遷移金属酸化物 正極材料 電池材料 ナトリウムイオン電池 カリウムイオン電池 二次電池 機能性セラミックス材料 固体イオニクス材料

1. 研究開始当初の背景

(1) なぜナトリウムイオン電池？

携帯電子機器の小型電源、電気自動車や電力貯蔵用電源等の大型電池として実用化されつつある蓄電池の中でも、最高のエネルギー密度を誇るリチウムイオン電池は、1991年に我が国で初めて実用化され、生活に欠かせない蓄電池となっている。しかし、リチウムイオン電池に必須な、リチウム、コバルトなどは稀少金属に分類され、特にリチウム資源は、南米大陸に偏在しているため、資源確保のリスクを抱える国が、我が国を始めとして多い。このような背景のもと、究極の元素戦略電池として注目を集めているのが「ナトリウムイオン電池」であり、国際リチウムイオン電池会議でも、「リチウムを用いていない」にも拘わらず多数の発表があり、2010年から世界中で研究開発が進められている。

(2) 正極材料に求められる条件

ナトリウムイオン電池の正極材料もリチウムイオン電池と同様に、図1左図に示すような層状岩塩型化合物 (NaMeO_2 (Me=遷移金属)) に代表される、遷移金属-酸素八面体を骨格構造とする酸化物(以降、八面体酸化物と記述)がほとんどである。既報材料の電極特性からは、作動電圧および容量の向上に限界が見えつつあり、実用化に向けた電池特性の大幅な向上には、八面体酸化物を前提とする材料設計から脱却し、材料開発方針を抜本的に見直す必要がある。

ここで、ナトリウムイオン電池の正極材料に求められる条件を以下に列挙する。

高電位化に対し、高酸化数または高生成エネルギー相の状態でも可逆的に酸化還元反応する。

高容量化に向けて、構造内に Na を占有できる結晶学的位置を多く有する。

充放電サイクルの長寿命化に対し、Na を脱挿入しても伴可逆的に相転移するホスト構造を有する。

高速充放電に向けて、 Na^+ イオンが容易に拡散できる経路を構造内に有する。

層状八面体酸化物では、上記の要件の、を満たすが、とに課題がある。特にナトリウムイオン電池では、リチウムイオン電池と比較して作動電位が低いいため、の高電位化が重要となる。そこで本研究では、図1右図に示す遷移金属-酸素四面体を骨格構造とする酸化物(以降、四面体酸化物と記述)に着目した。以下に四面体酸化物の特徴を示す。

・八面体酸化物よりも高い酸化還元電位を示す[1](*Chem. Rev.*, **104**, 4513 (2004))。

・格子内にナトリウムを多量に含有する組成 (Na_3MnO_4 , Na_2MnO_4 など) が存在する。

・八面体酸化物よりも高酸化状態の四面体酸化物が存在するため、高原子価までの酸化還元反応を活かした高容量化の可能性。

これらの特徴は、正極材料に求められる条件を全て満たしており、四面体酸化物が高性能電極材料になり得る可能性を示している。

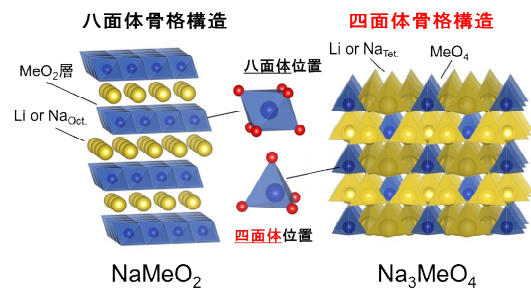


図1 八面体および四面体骨格構造

2. 研究の目的

ナトリウムイオン電池材料として、遷移金属-酸素四面体を骨格構造とするナトリウム含有酸化物(四面体酸化物)に焦点を当て、新奇ナトリウム電池正極材料群の創製を目指す。安価で埋蔵量の多いマンガン、鉄をベースとして、既報のおよび新奇な四面体酸化物の探索および合成条件を最適化し、電極として最適な組成および結晶構造を見出す。八面体や四面体といった骨格構造の違いによる電極特性への影響を理解する。

3. 研究の方法

(1) 材料探索とその設計、(2) 合成条件の最適化、(3) 電極特性評価、(4) 材料の結晶構造および電子状態の調査に大別して、本研究を遂行した。

既報の四面体酸化物の組成、結晶構造および合成条件を踏まえて、初年度に(1), (2), (3)の既報材料および新奇材料の物質探索、合成条件を検討し、得られた材料の電池特性を評価した。2年目では初年度に見出した材料の(4) 結晶構造および電子状態変化等の反応機構の解明を目指した。

4. 研究成果

文献を参考にして合成条件を検討し、鉄系酸化物である層状八面体酸化物 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ および四面体酸化物 $\beta\text{-NaFeO}_2$ を合成した。図2にこれらの結晶構造と充放電曲線を示す。層状八面体酸化物は3.3 V付近に電位平坦部を示し、 100 mAh g^{-1} 程度の可逆容量を示した。一方、四面体酸化物は初回充電曲線の3.86 Vに電位平坦部が見られるが、その充電容量は

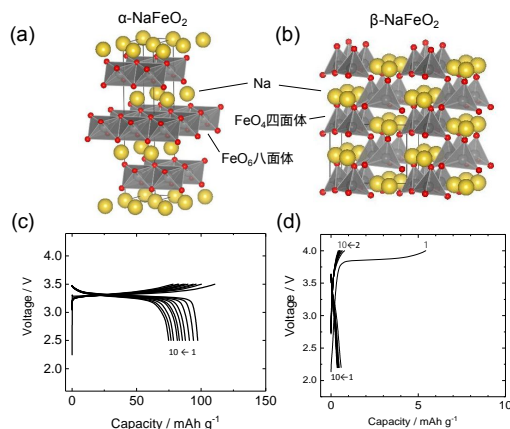


図2 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ および $\beta\text{-NaFeO}_2$ の結晶構造と充放電曲線 (a), (c): $\alpha\text{-NaFeO}_2$, (b), (d): $\beta\text{-NaFeO}_2$

6 mAh g⁻¹で、放電容量は 1 mAh g⁻¹以下と、非常に小さな容量を示した。3.86 V の電位平坦部は層状八面体酸化物 (3.3 V) よりも高電位で作動する可能性を示唆しているが、Na 脱離後の結晶構造の安定性に課題があると予想される。

次に、マンガン系酸化物について述べる。マンガン系ナトリウム四面体酸化物は Na₄MnO₄、Na₅MnO₄ 等が報告されているが[2, 3]、合成条件を詳細に検討しても主相として得ることはできなかった。これはどちらの相も不安定で、Na₂O と Na₂MnO₃ または Na₄Mn₂O₅ に分解することが第一原理計算からも予測される[4]。また、四面体酸化物 Na₂Mn₂O₃ 結晶粉末を合成することができたが、その電気化学特性には非晶質もしくは低結晶性マンガン酸化物の不純物による影響が大きいことがわかった。そこで、Na₅MnO₄ の分解生成物としても予測される Na₄Mn₂O₅ を合成し、その電気化学特性を調査した。図 3 にその結晶構造とその充放電曲線を示す。90 mAh g⁻¹ 程度の容量が可逆的に得られた。当該試料も不純物として MnCO₃ を一部含んでおり、Na₄Mn₂O₅ 単相は高容量を示すと期待される。また、Na₄Mn₂O₅ の結晶構造は図 3(a) に示した通り、MnO₅ 四角錐を骨格構造とする酸化物 (以降、四角錐酸化物と記述) である。電解液の分解電位の都合上、4.3 V を上限として充放電試験を行ったが、充電曲線は 4.3 V 付近でも平坦状に伸びている。したがって、高電位まで酸化耐性のある電解液の開発によって更なる高容量化・高作動電位が期待できる。また、層状 NaMnO₂ 八面体酸化物よりも電位変化が緩やかであり、電位変化の可逆性も高い。既報のマンガン系八面体酸化物は、層状 LiMnO₂ は充放電中の Mn の不可逆的な移動によってスピネル型 LiMn₂O₄ 様相へ不可逆的に相転移し、層状 NaMnO₂ でも Mn の不可逆的な移動が示唆されており、充放電曲線が充放電を重ねるにつれて変化し、容量劣化につながる事が知られている。当該材料の可逆性は高く、トンネル型 Na_{0.44}MnO₂ 八面体酸化物よりも高容量かつ顕著な電位平坦部を有しており、ナトリウムマンガン酸化物としては最も優れたナトリウム電池特性を示す可能性が高い。

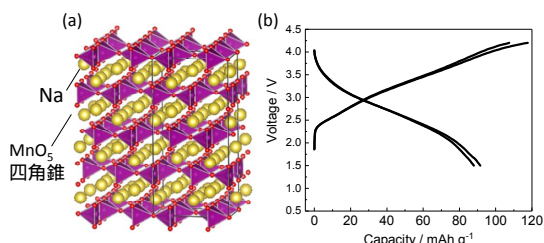


図3 Na₄Mn₂O₅の(a)結晶構造と(b)充放電曲線

上述したマンガン系四角錐酸化物と比較するため、コバルト系四角錐酸化物 KCoO₂ を合成した。図 4 にその結晶構造とナトリウム電池特性を示す。Na₄Mn₂O₅ と同じく CoO₅ 四角錐を骨格構造とするが、層状構造を有している。その Na 電池特性は乏しく、40 mAh g⁻¹

程度の可逆容量しか得られなかった。また、初回充電曲線 (図 4 中の赤線) が 2 サイクル目以降の曲線とは異なっており、初回充電過程における不可逆的な反応が示唆される。

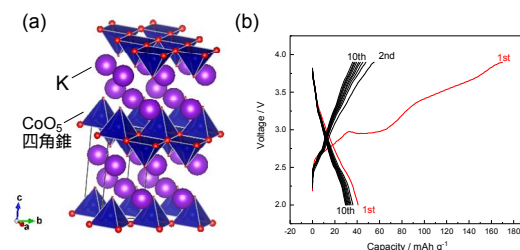


図4 KCoO₂の(a)結晶構造と(b)Na電池特性

また、図 5 に KCoO₂ の Li 電池および K 電池特性を示す。Li 電池の充放電曲線は他の電池系とは異なり、Li 電池では充放電反応が異なると予想されるが、初回充電曲線のみ 2 サイクル目以降と異なることは共通しており、充放電容量も非常に小さい。

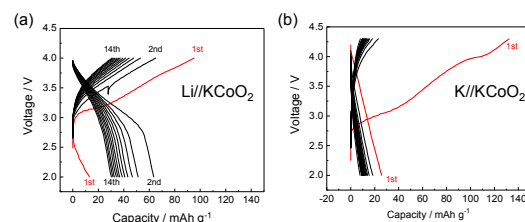


図5 KCoO₂の(a)Li電池および(b)K電池特性

そこで、粉末 X 回折測定を用いて、充電後の試料の結晶構造を調べると、回折線は見られなかった。これは KCoO₂ から K 脱離によって非晶質へと変化したことを示しており、KCoO₂ の結晶構造は K 脱離 (充電) に対して不安定であることがわかった。

このように、四面体酸化物だけではなく四角錐酸化物の Na 電池特性を調査することで、初回充電過程で不可逆的な構造変化を示す材料が多いこと、多面体は同一でも骨格構造や元素の違いによって電気化学特性が異なることを明らかにした。本研究で見出したマンガン系四角錐酸化物 Na₄Mn₂O₅ は充放電の可逆性が高く、層状酸化物系八面体酸化物材料とは異なる。合成条件の検討や耐高電圧電解液の開発によって更なる電池特性の向上が予想され、新規な正極材料系としての確立が期待できる。

参考文献

- 1) J. Reed and G. Ceder, *Chem. Rev.*, **104**, 4513 (2004).
- 2) R. Olazcuaga, J. M. Reau, M. Devalette, G. L. Flem and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **13**, 275 (1975).
- 3) G. Brachtel, N. Bukovec and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **515**, 101 (1984).
- 4) A. Jain, S.P. Ong, et al., The Materials Project, *APL Materials*, **1**(1), 011002 (2013).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Kei Kubota, Shinichi Kumakura, Yusuke Yoda, Kazutoshi Kuroki, Shinichi Komaba, Electrochemistry and Solid-State Chemistry of NaMeO_2 (Me = 3d Transition Metals), Advanced Energy Materials, 査読有、2018、印刷中、DOI: 10.1002/aenm.201703415

Kei Kubota, Mouad Dahbi, Tomooki Hosaka, Shinichi Kumakura, Shinichi Komaba, Towards K Ion and Na Ion Batteries as "Beyond Li Ion", The Chemical Record, 査読有, Vol. 18, No. 4, 2018, pp. 459-479, DOI: 10.1002/tcr.201700057

〔学会発表〕(計3件)

久保田 圭、駒場 慎一、ナトリウム・カリウムイオン電池の材料開発、分離技術会年会 2018、2018.5.25、日本大学(千葉県)

Kei Kubota, Shinichi Komaba, Advanced Na- and K-ion batteries as "post Li-ion", 2018 MRS Spring Meeting & Exhibit, 2018.4.3, フェニックス(アメリカ)

久保田 圭、駒場 慎一、ナトリウムおよびカリウムイオン電池の電極材料開発、分子研研究会「電池の分子科学：理論と実験のインタープレイ最前線」、2018.1.27、分子科学研究所(愛知県)

6. 研究組織

(1)研究代表者

久保田 圭 (KUBOTA, Kei)

東京理科大学・理学部第一部・応用化学科・講師

研究者番号：50709756