

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750186

研究課題名(和文) リチウムとナトリウムをエネルギー貯蔵に利用する多機能マンガン層状材料に関する研究

研究課題名(英文) Multi-functional manganese-based electrode materials for rechargeable lithium and sodium batteries

研究代表者

藪内 直明 (Yabuuchi, Naoaki)

東京理科大学・総合研究機構・講師

研究者番号：80529488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：再生エネルギーを利用する持続可能社会の実現へと向けて内燃機関を持たない電気自動車や電力貯蔵を目的とする超大型の蓄電デバイスへのニーズが高まりつつある。リチウムイオン電池の高エネルギー密度だけではなく、元素戦略という観点から、資源として地球上に普遍的に存在するナトリウムイオンを利用する蓄電デバイスへの実現が期待されている。本研究課題ではリチウムイオン電池用の電極材料としてだけではなく、ナトリウムイオン電池用電極材料としても利用可能な多機能マンガン系電極材料の研究を行い、高容量と長寿命を両立する新規マンガン系材料の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：To realize sustainable energy development in the future, the demand for electric vehicles without internal combustion engines and large scale electrical energy storage is rapidly increasing throughout the world. High energy lithium batteries and cost-effective battery system (such as sodium batteries) are needed to realize these though challenges. In this study, we have developed multi-functional manganese-based electrode materials, which reversibly accommodate different alkali-metals of lithium and sodium ions. It is also found that this new multi-functional material can be used as high-capacity positive electrodes for both rechargeable lithium and sodium batteries.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：蓄電池 リチウム ナトリウム マンガン 層状材料

### 1. 研究開始当初の背景

原子力エネルギーに依存した大量エネルギー消費を前提にしていた人々の生活スタイルが東日本大震災を引き金として、今まさに変革期を迎えようとしている。これまで、安定した電力基盤を有する日本社会であったが、現実として逼迫する電力需要を目の当たりにした今、電力スマートグリッドシステムへの期待が高まるのは必然である。また、原子力エネルギーから太陽光、風力など自然エネルギーへのシフトもこれまで以上に加速する可能性がある。その電力スマートグリッドシステムや自然エネルギーの積極利用にあたり、共通した根幹技術の一つが電気エネルギーを一時的に蓄える「蓄電デバイス」であり、その高性能化、多機能化が求められていた。

### 2. 研究の目的

現状の蓄電デバイスを眺めた場合にはリチウムイオン蓄電池はエネルギー密度の観点からはスマートグリッドシステム向けの高性能蓄電デバイスとしての最有力候補であることに疑いはない。しかし、大型電池はレアメタルであるコバルトやニッケルをベースとした高エネルギー密度の正極材料は利用できないという制限を抱えることになる。小型電池ではレアメタルであるコバルトも用いられているが、電気自動車用などの大型電池では結果として資源的な制約と電極特性の観点からマンガン系材料 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) が利用されている。しかし、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は現状で理論エネルギー密度に近い容量の実現していることから、材料合成プロセスなどの改良ではこれ以上の高エネルギー密度化は事実上不可能である。既存技術の延長ではなく正極材料の本質的な革新、同時にそれは鉱物資源が乏しくないニッケルやコバルトを用いないという条件下で実現することが必要不可欠である。また、リチウム電池の基本構成要素であるリチウムに目を向けると、リチウムそのものが地殻中に 20ppm 程度しか存在しない元素であることから、余剰電力の蓄電目的 (~1,000 kWh クラス) などの場合にはリチウムの代替のイオン、資源の観点から言えばナトリウムイオンの利用が必要になると考えられる。本研究課題ではこのような蓄電池のニーズの多様化を踏まえ、正極材料としてリチウムイオンだけではなく、ナトリウムイオン両種のイオンで電荷貯蔵が可能な新規マンガン系の層状酸化物の探索を行い、大型蓄電池を用いた省エネルギー社会の構築の実現を最終目的として研究を行なう。

### 3. 研究の方法

新規層状材料として Na 前駆体である  $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-y}]\text{O}_2$  ( $2/3 < x < 1, 0 < y < 1/3$ ) の合成を行い、イオン交換法を用いた準安定相となる  $\text{Li}_x[\text{Li}_y\text{Mn}_{1-y}]\text{O}_2$  を得た。得られた前駆体

とイオン交換後の試料に関して、また、これらの試料のリチウムとナトリウムイオンの脱挿入機構に関する比較検討を行った。その構造化学的な解析手法として放射光 X 線回折、中性子回折、X 線吸収分光法を用いて行い、また、電気化学的な評価により電極特性を調査した。

### 4. 研究成果

Figure 1 に本研究課題により見出された新規材料である P2 型の構造に分類可能な  $\text{Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$  の結晶構造のモデル図と、ナトリウムとリチウムをイオン交換することで得られる O2 型の  $\text{Li}_x[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$  のモデル図も示す。イオン半径の大きなナトリウムは三角柱サイト (P サイト) を占有しているが、イオン交換後はナトリウムは同じサイトを占有できないために遷移金属層がずれ結果として八面体サイト (O サイト) を専有することになる。比較的大きなナトリウムは三角柱サイトに、小さなリチウムは八面体サイトにそれぞれ収容することにより、異なるアルカリ金属イオンのホスト構造として利用することが可能となっている。

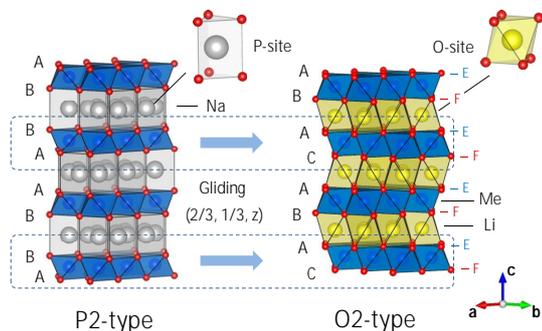


Fig. 1 P2 型  $\text{Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$  とイオン交換により得られる O2 型  $\text{Li}_x[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$  の結晶構造の比較、ナトリウムとリチウムはそれぞれ異なるサイトを占有している。

P2 型  $\text{Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$  の詳細な結晶構造解析を行なうためにナトリウムとリチウムの存在する結晶学的なサイトについて放射光 X 線、中性子回折を組み合わせた詳細な構造解析を行った。その結果、ナトリウムイオンは本来想定された三角柱サイトの中心を占有しているのではなく、中心サイトから広がった分布をもって存在することがリートベルト/MEM 解析により明らかとなった (Fig. 2)。これはナトリウムイオンの固体中の自己拡散が早いことを示唆する結果であり、電極材料として利用すると考えた場合にはナトリウムイオンの早い固相拡散、結果として優れたレート特性に繋がる可能性を示唆する結果である。また、イオンとしてのサイズの大きいナトリウムイオンを用いた場合でも適切なホスト構造の選択によって、電極特性の向上が可能であることを示唆する結果でもある。

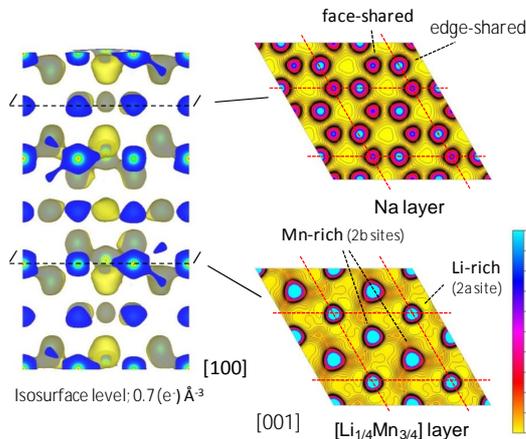


Fig. 2 P2 型  $\text{Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$  の電子密度分布、MEM 法により最適化された結果である。

そこで、実際に  $\text{Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$  及び、 $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  イオン交換を行った試料についてそれぞれ電極特性の評価を行った結果を Fig.3 に比較して示す。

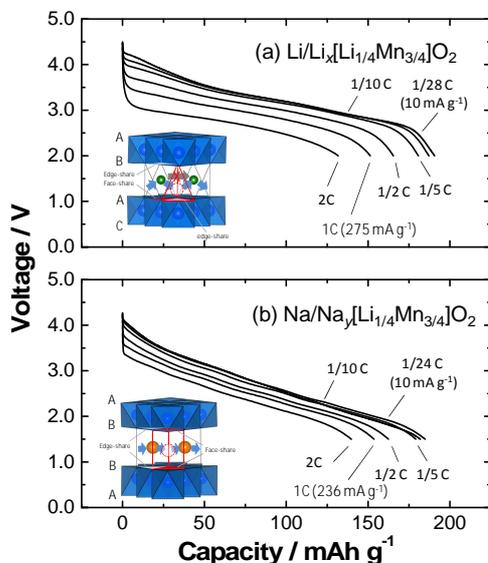


Fig.3 P2 型  $\text{Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$  と O2 型  $\text{Li}_2[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$  のレート特性 (急速放電特性) の比較。

両電極材料はレートが低い場合にはリチウム、ナトリウムセルで  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  と同程度の可逆容量を示し、マンガン系材料としては  $\text{Li}_2\text{MnO}_4$  の約 2 倍という大きな可逆容量、また、安定なサイクル特性を示すことが確認された。一方、電流密度を大きくした場合には明確な差が確認され、 $\text{Na}_{5/6}[\text{Li}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]\text{O}_2$  のほうが優れたレート特性を示すことが確認された。これは結晶構造解析の結果より予想とよい一致を示し、当該材料ではナトリウムの固相拡散が実際に早いことが確認された。

本研究では新しい高容量のマンガン系の電極材料の合成に成功し、リチウム、ナトリウム電池の両者で有用な電極材料となるこ

とを確認した。リチウム電池としては電気自動車用電池の高エネルギー密度化が期待できる電極材料であり、さらに、ナトリウムイオン電池用途としては大型電池への応用も期待できるという特徴を有する。また、当該材料に関する論文は *Advanced Energy Materials* 誌 (2012 年 IF: 10.043) の論文として正式に受理されている (N. Yabuuchi et al., DOI: 10.1002/aenm.201301453)。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

- Naoaki Yabuuchi**, Masaya Yano, Satoru Kuze, and Shinichi Komaba  
“Electrochemical Behavior and Structural Change of Spinel-type  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$  ( $x = 0$  and  $0.2$ ) in Sodium Cells”  
*Electrochimica Acta*, **82**, 296–301 (2012).
- Naoaki Yabuuchi**, Hiroaki Yoshida, and Shinichi Komaba  
“Crystal Structures and Electrode Performance of Alpha- $\text{NaFeO}_2$  for Rechargeable Sodium Batteries”  
*Electrochemistry*, **80**, 716-719 (2012).
- Naoaki Yabuuchi**, Kazuyo Yamamoto, Kazuhiro Yoshii, Izumi Nakai, Takeshi Nishizawa, Atsuo Omaru, Takehiro Toyooka, and Shinichi Komaba  
“Structural and Electrochemical Characterizations on  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiCoO}_2$ - $\text{LiCrO}_2$  System as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries”  
*Journal of The Electrochemical Society*, **160**, A39-A45 (2013).
- Naoaki Yabuuchi**, Masaya Yano, Hiroaki Yoshida, Satoru Kuze, and Shinichi Komaba  
“Synthesis and Electrode Performance of O3-Type  $\text{NaFeO}_2$ - $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  Solid Solution for Rechargeable Sodium Batteries”  
*Journal of The Electrochemical Society*, **160**, A3131-A3137 (2013).
- Hiroaki Yoshida, **Naoaki Yabuuchi**, Shinichi Komaba  
“ $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries”  
*Electrochemistry Communications*, **34**, 60–63 (2013).
- Naoaki Yabuuchi**, Yuta Kawamoto, Ryo Hara, Toru Ishigaki, Akinori Hoshikawa, Masao Yonemura, Takashi Kamiyama, and Shinichi Komaba  
“A Comparative Study on  $\text{LiCoO}_2$  Polymorphs: Structural and Electrochemical Characterization of O2, O3, and O4-type Phases”  
*Inorganic Chemistry*, **52**, 9131–9142 (2013).
- Hiroaki Yoshida, **Naoaki Yabuuchi**, Kei Kubota, Issei Ikeuchi, Arnd Garsuch, Martin Schulz-Dobrick, and Shinichi Komaba  
“P2-type  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  as a new positive electrode for higher energy Na-ion batteries”  
*Chemical Communications*, **50**, 3677-3680 (2014).

8. **Naoaki Yabuuchi**, Yuta Matsuura, Toru Ishikawa, Satoru Kuze, Jin-Young Son, Yi-Tao Cui, Hiroshi Oji, and Shinichi Komaba  
“Phosphorus Electrodes in Sodium Cells: Small Volume Expansion by Sodiation and the Surface-Stabilization Mechanism in Aprotic Solvent”  
*ChemElectroChem*, **1**, 580-589 (2014).
9. **Naoaki Yabuuchi**, Ryo Hara, Masataka Kajiyama, Kei Kubota, Toru Ishigaki, Akinori Hoshikawa, and Shinichi Komaba  
“New O<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>-type Li-Excess Layered Manganese Oxides as Promising Multi-Functional Electrode Materials for Rechargeable Li/Na Batteries”  
*Advanced Energy Materials*, (2014) in-press.  
DOI: 10.1002/aenm.201301453

[学会発表] (計 19件)

1. **藪内直明**, 駒場慎一 (依頼講演)  
Li 過剰マンガン系正極材料の電極特性に影響する各種の因子の検討  
第 41 回先端科学セミナー - Li 過剰層状正極材料の最先端 -, 東京, 2012.6.7
2. **藪内直明**, 青木良憲, 吉井一洋, 吉川武徳, 孫珍永, 崔芸涛, 陰地宏, 駒場慎一  
“硬 X 線光電子分光法と X 線吸収分光法を用いた Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 系正極材料の反応機構の解析”  
第 14 回 化学電池材料研究会ミーティング, 化学会館, 東京, 1-09, 2012.6.12-6.13
3. **藪内直明** (依頼講演)  
“レアメタルフリー構成を実現する蓄電池, ナトリウムイオン電池”  
第 8 回固体イオニクスセミナー, 信貴山 玉蔵院, 奈良, 2012.9.2-9.4
4. 原 諒, **藪内直明**, 梶山正貴, 青木良憲, 駒場慎一  
“P<sub>2</sub> 型 Na<sub>x</sub>[Li<sub>y</sub>Mn<sub>1-y</sub>]O<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> 型 Li<sub>z</sub>[Li<sub>y</sub>Mn<sub>1-y</sub>]O<sub>2</sub> の結晶構造と電極特性”  
第 53 回 電池討論会, ヒルトン福岡シーホーク, 福岡, 1B22, 2012.11.14-11.16
5. **藪内直明**, 梶山正貴, 矢野雅也, 吉田紘章, 山田康洋, 駒場慎一  
“層状 Na 含有鉄・マンガン系酸化物の結晶構造と電気化学特性”  
第 53 回 電池討論会, ヒルトン福岡シーホーク, 福岡, 1E29, 2012.11.14-11.16
6. 青木良憲, **藪内直明**, 駒場慎一  
“Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 系正極材料の電極特性に影響する各種因子の検討”  
第 53 回 電池討論会, ヒルトン福岡シーホーク, 福岡, 2C06, 2012.11.14-11.16
7. **藪内直明**, 青木良憲, 駒場慎一  
“Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 系高容量正極材料の電極特性に与える粒子形態の影響”  
第 38 回固体イオニクス討論会, 京都テルサ, 京都, 1A11, 2012.12.3-12.5
8. (受賞講演) **藪内直明**  
“機能性インサージョン材料の探索とその個体電気化学反応に関する研究”  
電気化学会第 80 回大会, 東北大学, 仙台, 受 1A11, 2013. 3.29-3.31
9. **藪内直明**, 原諒, 梶山正貴, 駒場慎一  
“Li/Na 含有マンガン系層状材料の結晶構造と電気化学特性”  
電気化学会第 80 回大会, 東北大学, 仙台, 3E21, 2013. 3.29-3.31
10. (invited) **Naoaki Yabuuchi**, Masataka Kajiyama, Masaya Yano, Ryo Hara, Hiroaki Yoshida, and Shinichi Komaba  
“IRON/MANGANESE-BASED ELECTRODE MATERIALS FOR RECHARGEABLE SODIUM BATTERIES”  
The 19<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, Tue-A1-02, Jun. 2-7, 2013.
11. **Naoaki Yabuuchi**, Ryo Hara, Masataka Kajiyama, and Shinichi Komaba  
“P<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-type Li-excess Layered Manganese Oxides for Rechargeable Batteries”  
LIBD2013 Lithium Batteries Discussions, Arcachon, France, Jun. 16-21, 2013.
12. (invited) **Naoaki Yabuuchi** and Shinichi Komaba  
“IRON/MANGANESE-BASED SODIUM INSERTION MATERIALS FOR RECHARGEABLE NA BATTERIES”  
XXII International Materials Research Congress (IMRC) 2013, S3C-O014, August 11-15, 2013 Cancun, Mexico
13. Kei Kubota, Takafumi Kaneko, **Naoaki Yabuuchi**, Ryo Hara, and Shinichi Komaba  
“Electrode Performance of Lithium Containing Layered Sodium Iron Manganese Oxides for Rechargeable Na-Ion Batteries”  
224th ECS Meeting, Hilton San Francisco, 363, San Francisco, USA, October27-November1, 2013.
14. **Naoaki Yabuuchi**, Issei Ikeuchi, Kei Kubota, and Shinichi Komaba  
“Thermal Stability of NaCrO<sub>2</sub> for Rechargeable Sodium Batteries : Studies By Differential Scanning Calorimetry, and High-Temperature X-Ray Diffraction”  
224th ECS Meeting, Hilton San Francisco, 398 San Francisco, USA, October27-November1, 2013.
15. **Naoaki Yabuuchi**, Mitsue Takeuchi, Daisuke Endo, Tetsuya Ozaki, Tokuo Inamasu, Jin-Young Son, Yi-Tao Cui, Hiroshi Oji, and Shinichi Komaba  
“Synthesis, Electrochemical Properties, and Reaction Mechanisms of new Lithium-Excess Transition Metal Oxides With Cation Disordered Rock-Salt-Type Structure”  
224th ECS Meeting, Hilton San Francisco, 874, San Francisco, USA, October27-November1, 2013.
16. (招待講演) **藪内直明**, 駒場慎一  
“鉄・マンガン系層状ナトリウムインサージョン材料の充放電反応機構”  
日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 名古屋, 2F5-25, 2014, 3. 27-30
17. 原 諒, **藪内直明**, 久保田 圭, 梶山正貴, 駒場慎一  
P<sub>2</sub> 型 Na 含有マンガン系層状酸化物の結晶構造と充放電特性  
第 54 回電池討論会, 大阪国際会議場, (大阪), 2F14, 2013.10.7-9
18. 吉田紘章, **藪内直明**, 池内一成, 久保田圭, A. Garsuch, M. Schulz-Dobrick, 駒場慎一

「高作動電圧を示す $\text{NaxMeO}_2$ 正極の合成と電気化学特性」

第54回電池討論会、大阪国際会議場、大阪、  
2F15, 2013.10.7-9

19. 金子貴史, **藪内直明**, 久保田 圭, 原 諒, 梶山正貴, 佐藤智洋, 駒場慎一

「Li を含有する層状 Fe, Mn 系酸化物の合成とナトリウム電池用電極特性」

第 54 回電池討論会、大阪国際会議場、大阪、  
2F16, 2013.10.7-9

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

藪内 直明 (Naoaki Yabuuchi)

東京理科大学 総合研究機構 講師

研究者番号: 80529488