

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13513

研究課題名(和文)イオンモデルに基づいた新奇なナトリウムイオン電池材料の開発

研究課題名(英文)Development of novel cathode materials for sodium-ion-secondary battery based on ionic model

研究代表者

小林 航 (KOBAYASHI, Wataru)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：70434313

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：ナトリウムイオン二次電池正極材料は2011年以降に有望な負極材料が発見されて以来精力的に研究されています。本研究ではイオンモデル(イオン化エネルギー、電子親和力、静電相互作用から物性を予測する考え方)を検証し、本モデルに基づいて高性能正極材料を開発することを研究目的としました。モデルの検証のために圧力下で層状酸化物 NaMO_2 (M:遷移金属)起電力を測定し、圧力下の結晶構造解析を行いました。イオンモデルを得られた高圧下の結晶構造に適用することで、圧力下の起電力の増大を再現することに成功しました。圧力下で酸素がナトリウムに接近することで起電力が増大することがわかりました。

研究成果の概要(英文)：Cathode materials for sodium-ion-secondary batteries (SIBs) have been extensively studied since the discovery of the hard carbon as an anode material for SIBs. We studied pressure (P) effects on battery voltage (V) and crystal structure of layered NaMO_2 (M=Cr, Fe, Co) to test the ionic model and to develop cathode materials with high value of V. We succeeded in measuring the battery voltage and crystal structure of NaMO_2 (M=Cr, Fe, Co) up to 2.0 GPa. With increasing P, V monotonically increases. Using the ionic model together with crystallographic data under high P, we reproduced the increase in V. Under high P, oxygen anions in NaMO_2 relatively get close to sodium cations, which strongly traps the sodium cation leading to the high V.

研究分野：物性物理学

キーワード：層状酸化物 ナトリウムイオン二次電池 圧力効果 EXAFS解析

1. 研究開始当初の背景

2011年に駒場らによってナトリウムイオン二次電池(SIBs)の負極材料が開発されて以来[S. Komaba *et al.*, Adv. Funct. Mater. 21, 3859, (2011).], SIBsの研究が実用化に向けて盛んになっています。SIBsは資源が豊富で安価かつ安全な元素を用いることから、自然エネルギー等を蓄電する大規模蓄電池としての応用が期待されています。層状岩塩型酸化物 NaMO_2 (M : 遷移金属)はSIBsの正極材料として有望視されている材料の1つです。このような電極の性能を決定するパラメータとして電圧(V)、容量、サイクル特性があげられます。電池の電位は材料系に限らず一般的に、系に含まれる遷移金属の原子番号が大きくなるにつれて大きくなる傾向があります。これは遷移金属の原子番号の増大とともにイオン化エネルギー(電子を電極から1つ引き抜くために必要なエネルギー)が増大するためです。この仮説に反して、 NaMO_2 においては $M=\text{Mn}$ 以降で電位の増大は見られていませんでした。本申請者らは、イオンモデル(イオン化エネルギー、電子親和力、静電エネルギーから物質の性能を予測する考え方)を用いて $M=\text{Mn}$ 以降では酸素から電子が引き抜かれるために電位の増大が見られないことを明らかにしました[W. Kobayashi, and Y. Moritomo, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 104712 (2014).].

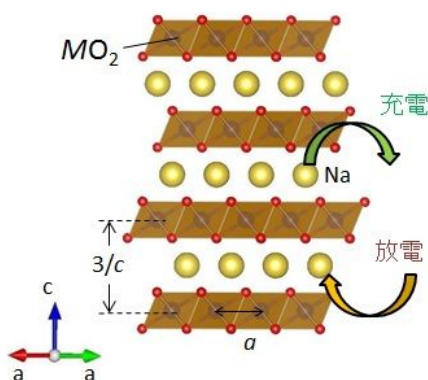


図1 NaMO_2 の結晶構造の模式図

2. 研究の目的

本研究の目的は、上記イオンモデルを実験的に検証することにあります。そのために(1)イオンモデルによって予測される高電位材料を水熱合成法など化学的手法を駆使して合成すること、(2)X線吸収分光測定によって、イオンモデルが予測する電子状態を検証することにあります。本研究により、電池の電圧と電子状態の相関が明らかになるため、電極材料を物性物理学の観点から研究することが可能となります。また従来の経験的な物質開発を超えて、新電極材料の開発の指針が明らか

になるため、蓄電池の研究開発の迅速化にも寄与すると期待されます。

3. 研究の方法

NaMO_2 ($M=\text{Cr, Fe, Co}$)を固相反応法により作成した。原料として Na_2CO_3 , Na_2O_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 を用いて化学量論比で混合を行った。その後混合粉末をガス雰囲気中550-900で12-24時間複数回加熱し合成を行った。また同様の方法で部分固溶した $\text{NaM}_{0.9}M'_{0.1}\text{O}_2$ ($M, M'=\text{Mn, Fe, Co}$)を合成した。

合成された粉末試料に導電助剤であるケッチェンブラック、ポリマーバインダー(PVDF)を8:1:1の重量比で混合し、厚さ20ミクロンのアルミ箔上に塗布したのち、100で12時間真空乾燥させ、ペースト型電極の作成を行った。

すべての試料のX線回折パターンは高エネ研フotonファクトリー-BL8Aにて測定した。また、 NaMO_2 ($M=\text{Cr, Fe, Co}$)の圧力下X線回折(XRD)実験も同ビームラインにて行われた。粉末試料の圧力印加にはキュレット直径が0.8mmのダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた。ガスケットには厚さ0.2mmのステンレス(SUS304)を用いた。また粉末を封じる穴の直径は0.5mmであった。圧力媒体にはダフニーオイル(7373)を用いた。印加圧力計測にはルビー蛍光法を用いた。圧力印加時のルビーの R_1 線の波長を圧力に換算した。最大印加圧力は2.02 GPaであった。用いたX線の波長は CeO_2 を用いて校正を行った($\lambda=0.68890 \text{ \AA}$)。結晶構造解析にはRIETAN-FPを用いた。

X線吸収データは高エネ研フotonファクトリー-BL9Cにて透過法により測定した。得られたデータはフリーソフトであるAthena、Artemisにより解析した。解析により遷移金属周りの $M\text{-O}$ 長、及び $M'\text{-O}$ 長を求めた。

4. 研究成果

常圧下DAC内粉末のXRD回折パターンが O_3 型構造(空間群 $R\bar{3}m$)で指数付けされた。また目立った不純物ピークは観測されなかった。常圧と約2.0GPaにおいて求められた NaMO_2 ($M=\text{Cr, Fe, Co}$)の格子定数と酸素の z 座標をそれぞれの試料について表1に示す。表1から

表1 NaMO_2 の格子定数と酸素座標

	圧力	a (Å)	c (Å)	z
NaCrO2	大気圧	2.9743	15.9642	0.23267
	1.98 GPa	2.96212	15.86048	0.23412
NaFeO2	大気圧	3.0249	16.0934	0.24242
	2.00 GPa	3.00992	15.97447	0.24407
NaCoO2	大気圧	2.88796	15.5993	0.23001
	2.02 GPa	2.87775	15.50016	0.23167

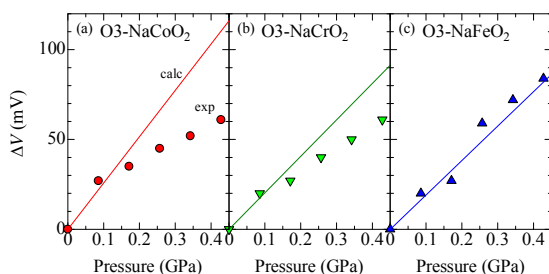


図2 起電力変化(ΔV)の圧力依存性(a)NaCrO₂, (b)NaFeO₂, (c)NaCoO₂。プロット：実験データ、実線：計算結果。

わかるように格子定数は圧力印加と共に減少し、酸素の z 座標は増大した。

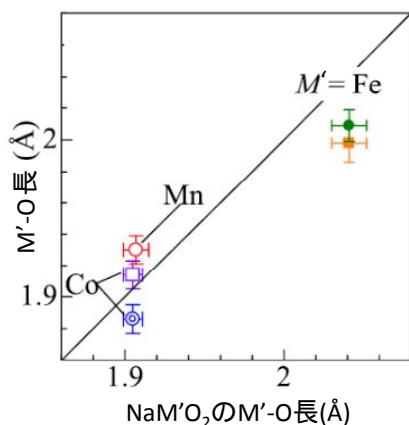
図2に(a)NaCrO₂, (b)NaFeO₂, (c)NaCoO₂の起電力変化(ΔV)の圧力(P)依存性を示す。プロットは実験データ、実線は計算結果を示す。すべての試料において圧力を印加すると起電力が増大することが明らかになった。

この傾向を再現するためにイオンモデルを用いて $\Delta V(P)$ の計算を行った。計算に用いた式は以下の通りである。

$$\Delta V(P) = \Delta V_M^O(P) - \Delta V_M^{Na}(P) - \frac{e}{d_{O-Na}(P)} + \frac{e}{d_{O-Na}(0)}$$

ここで ΔV_M^O , ΔV_M^{Na} はそれぞれ酸素サイト、Na サイトのマードルングポテンシャル変化を表す。また e と d_{O-Na} はそれぞれ酸素とNaの再隣接距離と電荷素量を表す。 ΔV_M^O , ΔV_M^{Na} は圧力下の構造パラメータを基にVESTAを用いて計算した。

図2に示すように計算値は実験値とよく一致することがわかった。図5(a),(b)では0.2 GPa以上で実験値の計算値からのずれが観測された。一つの原因として、共有結合の存在によりNaイオンの化学ポテンシャルが電子の遮蔽効果により減少した可能性があげられる。また酸素の z 座標の増大は圧力増大とともに



NaM_{0.9}M'_{0.1}O₂ (M , M' =Mn, Fe, Co)[NaCo_{0.95}Fe_{0.05}O₂のみ組成比が異なる。]における M' -O 長の NaM'₂ における M' -O 長との相関図

酸素がNaに近づくことを示しているが、このような酸素の位置が起電力に与える影響が大きいことが今回の実験から明らかになった。

図3にNaM_{0.9}M'_{0.1}O₂ (M , M' =Mn, Fe, Co)[NaCo_{0.95}Fe_{0.05}O₂のみ組成比が異なる。]における M' -O 長の NaM'₂ における M' -O 長との相関図を示す。微量元素置換された M' -O 長はもとの NaM'₂ における M' -O 長に比べて顕著に変化している。一方で M -O 長は NaMO₂ における M -O 長とほぼ等しい。このことは微量置換された M' 周りの酸素が M の影響により変位していることを示している。K吸収端の変化より、 M' のイオン半径の変化と価数変化が対応していることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件、すべて査読有)

[1] S. Akama, W. Kobayashi, H. Niwa, T. Uchiyama, and Y. Moritomo, "Local distortion around the guest ion in perovskite oxides", Appl. Phys. Exp. 10, 051101 (2017). [10.7567/APEX.10.051101](https://doi.org/10.7567/APEX.10.051101)

[2] R. L. Magnnuson, M. Takachi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Electrochemical thermoelectric coefficient of Li_xCo[Fe(CN)₆]_y", AIP adv. 7, 045002 (2017). [10.1063/1.4979888](https://doi.org/10.1063/1.4979888)

[3] S. Akama, W. Kobayashi, K. Amaha, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, "Local structures around the substituted elements in mixed layered oxides", Sci. Rep. 7, 43791 (2017). [10.1038/srep43791](https://doi.org/10.1038/srep43791)

[4] K. Amaha, W. Kobayashi, S. Akama, K. Mitsuishi, and Y. Moritomo, "Interrelation between inhomogeneity and cyclability in O3-NaFe_{1/2}Co_{1/2}O₂", Physica Status Solidi (RRL) 11, 1600284 (2017). [10.1002/pssr.201600284](https://doi.org/10.1002/pssr.201600284)

[5] Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Size Dependent Ion Diffusion in Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃", Journal of Advances in Nanomaterial 1, 39 (2016). [10.22606/jan.2016.11005](https://doi.org/10.22606/jan.2016.11005)

〔学会発表〕(計 20 件)(抜粋)

[1] W. Kobayashi, S. Iouno, K. Amaha, S. Akama, and Y. Moritomo, "Pressure effect on battery voltage in layered NaMO₂", Gordon Research Conference, 2017/2, Ventura (アメリカ)

[2] 小林 航、伊王野慎司、天羽薫、赤間翔太、守友 浩、"層状酸化物 NaMO₂ における起電力の静水圧効果"、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016/9、朱鷺メッセ(新潟県新潟市)

[3] 天羽 薫、小林 航、守友 浩、“O3 型 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体の構造-電池特性相関”、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016/9、朱鷺メッセ（新潟県新潟市）

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小林 航 (KOBAYASHI, Wataru)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：70434313

(2)研究協力者

守友 浩 (MORITOMO, Yutaka)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：00283466

丹羽 秀治 (NIWA, Hideharu)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：50704566