

平成 29 年 10 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18240

研究課題名(和文) リチウム資源問題を解決する常温作動型ナトリウム二次電池の開発

研究課題名(英文) Development of lithium-free sodium ion battery working at room temperature

研究代表者

片岡 理樹 (Riki, Kataoka)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・研究員

研究者番号：20737994

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)：リチウムを用いず、資源豊富なナトリウムを電荷担体として用いるナトリウム二次電池において、現行のリチウム二次電池用正極材料に匹敵する高性能正極材料の開発に取り組んだ。本研究では、電池充電反応を利用して材料合成を行う in situ 合成法を用いた。特に、Na-Mn-O系においては、これまでイオン交換プロセスを用いた煩雑なプロセスで合成が可能であったNa過剰正極と呼ばれる高容量正極材料の直接合成に成功した。得られた正極材料は、現行のLi正極のエネルギー密度と同等の初期性能550Wh/kgを示した。

研究成果の概要(英文)：A Sodium ion battery (SIB) is one of the candidates as alternative of a lithium ion battery (LIB) due to the abundance of sodium resources. In this study, we challenged to develop a high capacity positive electrode material for SIB comparable to that of LIB. Positive electrode active materials for the rechargeable sodium ion battery are in-situ synthesized during initial charge process in an electrochemical cell from precursor composites of Na and Mn oxides. By this approach, we directly synthesized a high capacity sodium-rich manganese oxide material for the first time, which have only been prepared by ion-exchange method so far. In addition, its initial gravimetric energy density, 550 Wh/kg, is comparable to that of a conventional material for LIB.

研究分野：電池技術

キーワード：ナトリウム二次電池 無機合成 酸化物 正極材料

## 1. 研究開始当初の背景

自動車や電力貯蔵等の大型用途向けの二次電池の需要増加により、2020年頃には世界の二次電池市場は10兆円規模となり、生産量は現状の5倍以上に拡大すると予想されている。特に原料が南米や中国に95%も偏在する資源を用いるリチウム二次電池は、各国政府のエネルギー・産業戦略とも関わっており、価格や、安定供給が国際情勢に影響されやすい。そこで申請者は、わが国にも豊富に存在するナトリウムをリチウムに代替して利用することに着目し、リチウム資源問題を解決しうる高性能ナトリウム二次電池の実用化への可能性を検討している。ナトリウム二次電池の作動原理自体はリチウム二次電池と同じであるが、リチウムと比べて原子量が3倍大きく、酸化還元電位が0.3V程度高いため、リチウム二次電池のような大きなエネルギー密度を得る事が難しい。骨格中に挿入脱離されるゲストイオンが、リチウムからナトリウムに代わると、体積変化が大きくなり、その結果、サイクルを繰り返したときに元の構造を維持できず、十分な寿命特性を得られない。そのため、骨格構造の安定化が必要であり、これまでの先行研究で、骨格構成元素の適正化による安定化が検討されていたが{参考文献:i-iii}、実用性能を満たす材料は得られていない。ブレークスルーのための革新的な材料が求められている。

## 2. 研究の目的

資源的制約のあるリチウムを使用せず、かつ常温でも作動するナトリウム二次電池を開発する。急拡大が予想される電力貯蔵用大型電源市場において、資源偏在性のあるリチウムを、我が国にも豊富に存在するナトリウムで置き換える事が、資源戦略上不可欠である。ナトリウム二次電池の実用化における最大の壁は、イオンサイズの大きなナトリウムを十分安定に出し入れでき、かつ高容量・高電位で作動する正極材料が存在しない事で

ある。申請者は、独自に考案した「電気化学的イオン交換法」が、ナトリウムを安定に出し入れできる正極材料の作製技術として有力である事を見出した。現行リチウム正極材料の性能に匹敵するナトリウム正極材料を探索・合成し、ナトリウム二次電池デバイスを組上げ性能実証し、産業化への道筋をつける事を目的とする。

## 3. 研究の方法

ナトリウム正極材料では、ナトリウムの挿入脱離時の骨格構造の変化や大きな体積変化による容量劣化が最大の課題となっている。申請者は、骨格そのものの安定化ではなく、骨格に挿入脱離されるゲストイオンに着目し、ナトリウムを他の元素で一部置換する事によって骨格の安定性を向上できるのではと発想した。しかし、一般的な試料合成プロセスでは、イオンサイズや価数の違いから骨格の隙間のゲストイオンを複合化するのは難しく殆ど例が無い。そこで申請者は、電池の充放電反応が「骨格構造を変化する事なく、容易に骨格中のゲストイオンを挿入脱離できる場合がある事」に着目し、これを応用した「電気化学的イオン交換法」(図1参照)を考案した。この手法により層状酸化物正極中のナトリウムイオンを20%程度リチウムイオンと複合化する事で骨格が安定化して、従来より50%高容量で優れた寿命特性を示すナトリウム正極材料の開発に成功し、電気化学的イオン交換法が新規材料の作製法として非常に有力な技術であることを実証した[研究成果:2]。本研究では、この手法を用いて、リチウム二次電池用正極材料として最も高容量を示すことが知られている $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ に着目し、この電気化学的イオン交換法を適用することで、高容量ナトリウム正極材料の可能性を調査した。

## 4. 研究成果

(1) 電気化学的イオン交換法によるナトリウ

## ム過剰正極の合成

Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> へ電気化学的イオン交換法を適用することにより、高容量ナトリウム二次電池正極材料の可能性を調査した。図1にLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> から電気化学的にLiを引き抜いた(赤点線)後、Liを再挿入した(赤実線)とNaを挿入した場合(青実線)のプロファイルを示す。

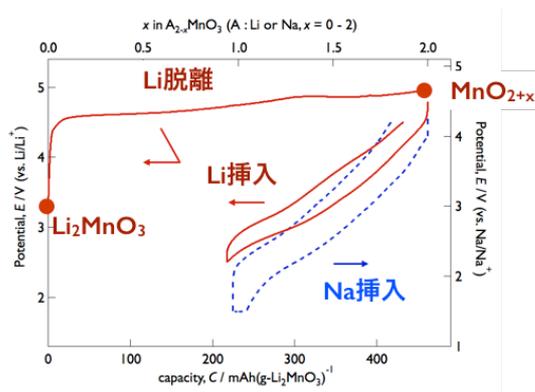


図1 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>のLi、Na挿入脱離プロファイル

Li と比べると Na の挿入量は少ないが、Li<sub>2-x</sub>MnO<sub>3</sub> 組成に対して1mol以上の挿入が確認され、ナトリウム過剰系正極の存在が示唆された。また充放電前後の結晶構造変化の割合がリチウムの挿入脱離と比べると小さいことが構造解析の結果明らかになった。その結果、リチウムと比べ、ナトリウム挿入脱離時の方がサイクル安定性に優れていることがわかった。[発表論文1]

## (2)電気化学的 in situ 合成によるナトリウム過剰正極の直接合成

高容量電極材料をより簡便な方法で合成するプロセスとして、電気化学的 in situ 合成法を考案した。通常電極材料に用いられるナトリウム含有化合物は、焼成プロセス等により原料を反応させることにより作製し、得られた材料を用いて電極を作製する。本方法では、原料を混合・複合化した後、焼成プロセスを経ず、そのまま電極作製し、初期充電過程で生じる電気エネルギーを利用してナ

トリウム正極材料を合成する方法である。

ナトリウム過酸化物和マンガ氧化物の混合物を電極化し、充電を行った結果得られた材料の充放電曲線(青)と(1)の電気化学的イオン交換法で得られたナトリウム過剰正極の充放電曲線(赤)を図2に示す。

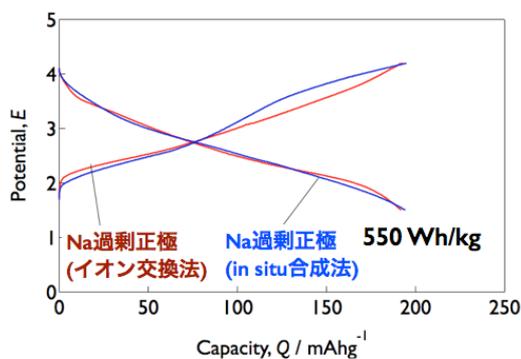


図2 電気化学的イオン交換法および in situ 合成法で作製した Na 過剰正極の充放電プロファイル

それぞれの充放電曲線は同様のプロファイルを示すことがわかる。また、in situ 合成後の材料はイオン交換により作製した材料と同じ結晶構造を有していることがわかった。このことから in situ 合成法を用いることで、ナトリウム過剰正極が直接合成可能となることが明らかになった。さらに、この材料を用いて、負極に炭素系材料を用いたナトリウムイオン電池を組み動作の確認を行った[発表論文2]。

さらに、in situ 合成の際に、原料でナトリウム過酸化物和マンガ氧化物に加えて、可逆的にナトリウムを挿入脱離可能な酸化物(Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>, Mは遷移金属)を第三成分として加えた複合体がさらに良好な特性を示すことを見出した。特に、Na<sub>2/3</sub>(Mn<sub>5/6</sub>Co<sub>1/6</sub>Ni<sub>1/6</sub>)O<sub>2</sub>の化学組成の酸化物を第三成分として点焼した場合、可逆容量が230mAh/g、電極材料の重量あたりのエネルギー密度が670Wh/kgを示し、現行のナトリウム正極材料としては非常に高性能であることを見出した。

以上、研究開始当初着目した電気化学的イオン交換法により、従来以上の高性能を示すナトリウム正極材料の開発に成功した。加えて産業上より優位な in situ 合成法を考案し、イオン交換と同様の性能を示す材料合成にも成功し、当初の目的は達成することができたと考えられる。

#### 引用文献

- (i) N. Yabuuchi et al., *Nature Mater.* 11 (2012) 512、
- (ii) X. Ma et al., *J. Electrochem. Soc.*, 12 (2011) A1307、
- (iii) M. Sathiya et al., *Chem. Mater.* 24 (2012) 1486

#### 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 2 件)

1. R. Kataoka, M. Kitta, H. Ozaki, N. Takeichi, T. Kiyobayashi, *Electrochim. Acta*, 212(2016) 458-464.

2. R. Kataoka, M. Kitta, H. Ozaki, N. Takeichi, T. Kiyobayashi, *J. Electrochem. Soc.*, 164(2017) A226-A230.

#### [学会発表] (計 3 件)

1. R. Kataoka, T. Kiyobayashi, 227<sup>th</sup> Electrochemical Society meeting, 2015 年 5 月 24 日～5 月 28 日, 米国 シカゴ.

2. 片岡理樹、清林哲、竹市信彦、電気化学会第 83 大会、2016 年 3 月 29 日～3 月 31 日、大阪

3. R. Kataoka, T. Kiyobayashi, PRIME2016、2016 年 10 月 2 日～10 月 7 日、米国、ハワイ.

#### [図書] (計 2 件)

1. ナトリウムイオン二次電池の開発と二次電池の市場展望, 第 6 章, 片岡 理樹、向井 孝志、境 哲 男, シーエムシー出版、2015 年 1 月 26 日.

2. 表面・界面技術ハンドブック～材料創製・分析・評価の最新技術から先端産業への適用～, レアメタルフリー二次電池を目指した研究開発, 八尾 勝、片岡 理樹、妹尾 博, 株式会社エヌ・ティー・エス、2016 年 04 月 19 日.

#### [産業財産権]

#### ○出願状況 (計 3 件)

名称：非水電解質二次電池用の正極材料およびその製造方法

発明者：片岡理樹、清林哲、竹市信彦

権利者：片岡理樹、清林哲、竹市信彦

種類：特許

番号：PCT/JP2016/059070

出願年月日：2016 年 3 月 22 日

国内外の別： 国外

名称：非水電解質二次電池用の正極材料およびその製造方法

発明者：片岡理樹、清林哲、竹市信彦

権利者：片岡理樹、清林哲、竹市信彦

種類：特許

番号：PCT/JP2016/077335

出願年月日：2016 年 9 月 16 日

国内外の別： 国外

名称：非水電解質二次電池用の正極材料およびその製造方法

発明者：片岡理樹、清林哲、竹市信彦

権利者：片岡理樹、清林哲、竹市信彦

種類：特許

番号：特願 2017-183850

出願年月日：2017年9月25日

国内外の別： 国外

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

片岡 理樹 (Riki Kataoka)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・研究員

研究者番号：20737994