

ナトリウムイオン二次電池の 開発

住友化学株式会社

筑波開発研究所

久世 智
影浦 淳一
松本 慎吾
中山 哲理
牧寺 雅巳*1
坂 舞子
山口 滝太郎
山本 武継*2
中根 堅次*3

Development of a Sodium Ion Secondary Battery

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Tsukuba Material Development Laboratory

Satoru KUZE
Jun-ichi KAGEURA
Shingo MATSUMOTO
Tetsuri NAKAYAMA
Masami MAKIDERA
Maiko SAKA
Takitaro YAMAGUCHI
Taketsugu YAMAMOTO
Kenji NAKANE

Recently, the demand for large storage batteries for electricity supply has been increasing remarkably. We have been developing a sodium ion secondary battery which has large storage capacity and which can work at ambient temperature without using rare elements.

In this paper, we introduce the trends in the development of the anode and cathode materials for sodium ion secondary batteries. Moreover we report on the electrical and safety properties of the sodium ion secondary batteries which contain our anode and cathode materials.

はじめに

リチウムイオン二次電池は携帯電話やノートパソコンなどの小型電源として既に実用化されている。また最近では電気自動車、ハイブリッド自動車等の自動車用電源や分散型電力貯蔵用電源等の大型電源としての需要も増大しつつある。エネルギー密度が最優先される10 kWh以下の小型電源領域では、携帯情報端末用途を中心にリチウムイオン二次電池の独壇場となって

きたが、材料費のウエイトが大きくなる大型電源では、エネルギー密度に代わり環境負荷とコストパフォーマンスが最優先される。そこで問題になるのは、電池内で電荷の運び手となるリチウムと充放電過程を通じ正極の電荷中性を維持する機能を担うレドックス対としてのコバルト等遷移金属の埋蔵量、年産量の制約であり、ポストリチウムイオン二次電池と称した次世代二次電池の研究開発の中で希少金属を用いない電池の検討が盛んに行われている。

このような大型電源の需要に対応する次世代二次電池の候補の一つとして、電荷担体としてリチウムの代わりにナトリウムを、レドックス対としてコバルトの代わりに鉄やマンガン等の遷移金属を用いるナトリウ

*1 現所属：先端材料探索研究所

*2 現所属：情報電子化学品研究所

*3 現所属：電池部材事業部

ムイオン二次電池が提案、検討されている^{1),2)}。ナトリウムイオン二次電池を実用化することができれば埋蔵量の制約が共に約3桁緩和され、環境負荷とコストを大幅に低減できると期待される。

一方、Table 1に示すようにナトリウムはリチウムに対し、標準電極電位が約0.3 V高く、またイオン体積にして2倍以上、原子量にして3倍以上大きい³⁾ため、リチウムイオン二次電池用電極活物質の探索指針をそのまま流用できない。例えば一般にリチウムイオン二次電池用負極材として用いられる黒鉛は、その結晶構造ゆえに理論的にも実際にもナトリウムイオンを吸蔵放出させることが不可能である^{4),5)}。2000年代初頭、乱れた構造をもつハードカーボン系の炭素材が電気化学的にナトリウムを吸蔵、放出可能なことが見出されたが⁶⁾、つい数年前まで十分な寿命をもった負極材料が見つかっていなかったことが、ナトリウムイオン電池の開発、実用化を阻んでおり、少数の研究者が検討していただいていた。

Table 1 Comparison with lithium and sodium³⁾

	lithium	sodium
ratio of reserves	1	1,000
cost (for carbonate)	\$ 5,000/t	\$ 150/t
atomic weight	6.9 g/mol	23 g/mol
ionic volume	1.84 Å ³	4.44 Å ³
theoretical capacity	3,829 mAh/g	1,165 mAh/g
normal electrode potential vs. SHE	-3.045 V	-2.714 V

我々は、乱れた構造をもつハードカーボン系の炭素材に注目し、ナトリウムイオン二次電池用として実用的な充放電容量と寿命を併せもつ負極材の開発を行ってきた。また同時に正極材についても容量とサイクル寿命のバランスに優れた層状酸化物の開発を行ってきた。本稿では、これら負極材、正極材について説明するとともに、それらとカーボネート系溶媒を用いた有機電解液を組み合わせた室温作動型のナトリウムイオン二次電池について実証試験を行った結果を報告する。

ナトリウムイオン二次電池用負極材

1. ナトリウムイオン二次電池の負極材候補

ナトリウムイオン二次電池の負極材の発展は、リチウムイオン二次電池の負極材の場合と似たような歴史を辿っている。1980年初頭より初期のナトリウムイオン二次電池の検討において、Delmasらは負極にNa金属を用い、層状酸化物のナトリウム二次電池としての特性評価を開始している⁷⁾。以来、Na金属はナトリウムイオン二次電池用部材の評価において最も一般的に用

いられる対極となっている。しかしNa金属は融点が約98℃と低いうえに活性が高く、とくに水と爆発的に反応するために、電池の安全性の観点から室温作動型のナトリウム二次電池の実用、市販化においてNa金属を用いることは、現在に至ってもなお困難であると思われる。βアルミナを固体電解質として用い、高温作動させることでNa金属を負極に用いることに成功した実用電池であるNAS電池は唯一の例外といえる。

そこでNa金属に替わり、安全でNaイオンの吸蔵放出量が多く、安価な負極材が求められてきた。その答えの一つであるNa合金については、1980年代末に昭和電工のグループから、負極材としてNaと鉛の合金を用いたナトリウムイオン二次電池が検討、開示されている⁸⁾。しかし重金属である鉛添加によるエネルギー密度の低下と毒性、環境負荷のため、以後Na鉛合金の検討例は見られない。その他の合金系負極としては、リチウムイオン二次電池においても様々な検討がなされている錫やゲルマニウム、ビスマスといった金属薄膜を負極材に用いたナトリウムイオン二次電池が、2000年代半ばに三洋電機のグループによって検討されている⁹⁾。最近、駒場らのグループによって錫のナノ粉末を用いた負極で、約500 mAh/gの大容量かつ良好なサイクル特性が得られることが見出されている¹⁰⁾。

合金化反応に伴う体積変化、微粉化の問題は、リチウム同様、ナトリウムでも共通の課題となるが、逆にいうとリチウムイオン二次電池で進んでいるバインダーの改良による合金負極実用化の動きはナトリウムイオン二次電池にも転用が効く可能性がある。

またNa金属に替わる実用的な負極材として炭素材料も検討されている。しかしリチウムイオン二次電池において一般的に用いられる層状構造が発達した黒鉛は、ナトリウムを電気化学的に吸蔵、放出できないことが経験的に広く知られている。これはリチウムに比べナトリウムのイオン半径が大きいために黒鉛の層間に入りにくいこと、また炭素の六角網目構造面上でリチウムやカリウムは安定な位置を取りうるが、ナトリウムには安定位置が見出せない（コメンシュレート構造が形成できない）こと^{4),5)}などから裏付けられている。

Fig. 1に、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いて銅箔に塗布した黒鉛電極を作用極とし、対極にNa金属を、そしてエチレンカーボネート(EC)：ジメチルカーボネート(DMC)=1：1(体積比)の溶媒に電解質のNaClO₄を1mol/Lの濃度で溶解させた電解液(1M NaClO₄/EC-DMC)を用いたR2032型コインセルをAr雰囲気グローブボックス中で作製し、充放電実験を行った結果を示す³⁾。

初回の放電(Naを吸蔵する方向：以下、負極炭素材評価用ハーフセルについては同様に表記)時にわずかな容量が観測されたが、充電(Naを放出する方向)容

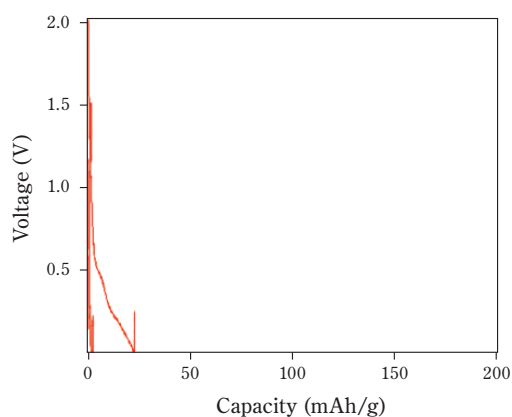


Fig. 1 Charge and discharge curves of graphite vs. Na metal³⁾

量が全く得られず、黒鉛はナトリウムイオン二次電池用負極材としてふさわしくないことが確認できた。

一方で2000年代初頭、乱れた構造をもつハードカーボン系の炭素材が電気化学的にナトリウムを吸蔵、放出可能なことが見出されはじめた。Dahnらのグループはグルコース由来のハードカーボンについてNa金属を対極に用いた評価を行い、初期の可逆容量として約300 mAh/gが得られたと報告している⁶⁾。しかし二次電池として実用的なサイクル特性を達成するといった課題はなお残されていた。2000年代半ばより、水酸基を伴った芳香環をもつ樹脂由来のハードカーボンがナトリウムイオン二次電池用負極材に好適なことが報告されている¹¹⁾。

2. 当社のハードカーボン

当社でも、前記のハードカーボン系の炭素材料に注目し、ナトリウムイオン二次電池用負極材として検討を開始した。その結果、とくにカリックスアレーン由来のハードカーボンにおいてFig. 2に示す³⁾ような約320 mAh/gの大きな充放電容量と良好なサイクル特性が両立できることがわかった^{12), 13)}。

これらのハードカーボンは合成時の炭化工程の後、改

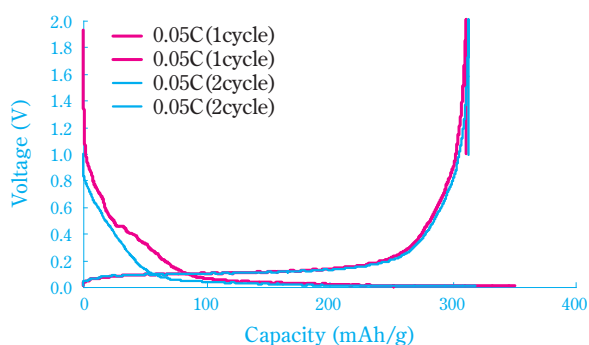


Fig. 2 Charge and discharge curves of the hard carbon heat-treated at 1600°C vs. Na metal³⁾

めて1500°Cから2000°Cで不活性ガスを流しながら高温処理することで容量が増大する。

(1) 擬似OCV測定

Naの吸蔵放出反応のポテンシャルを間接的にみるため、高温処理温度の異なるハードカーボンについてさまざまなNa吸蔵状態での開回路電位 (OCV) を擬似的に測定した。

擬似OCV測定は、各種ハードカーボンを用いて対極がNa金属、プロピレンカーボネート (PC) 溶媒に電解質のNaPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させた電解液 (1M NaPF₆/PC) という構成のコインセルを作製し、完全放電させた後に、0.05Cで充電させ、40分の充電毎に4時間の休止を与え、4時間後の電位を擬似開回路電位として記録するといった一連の操作 (Fig. 3 (a))³⁾を30回繰り返すことで実施した。

ここで0.05Cとは20時間かけて放電させるCレートと呼ばれる値で、電流値 (A) / 電池容量 (Ah) = Cレートという関係である。

擬似OCVのプロットにおいて、Na吸蔵量が多い (電位が低い) 状態における開回路電位 (Fig. 3 (b))³⁾は、ハードカーボンの高温処理の温度に依らず一定であったことから、低電位でのNa吸蔵機構は処理温度に依らず共通であると考えられる。

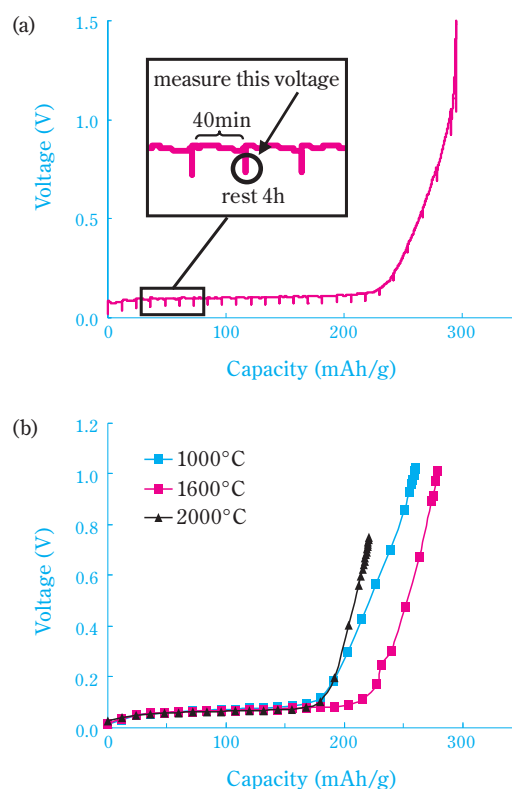


Fig. 3 (a) Measurement of quasi-open-circuit-voltage (QOCV) and (b) the QOCV plots of hard-carbons³⁾

(2) NMR測定

さらにハードカーボン中でのNaの吸蔵状態について核磁気共鳴 (NMR) を用いて解析するため、対極をNa金属としたコインセルを作製して放電する手法を用いて、ナトリウムイオンの吸蔵量の異なる炭素負極材料を準備し ^{23}Na -NMR測定を行った。

準備したナトリウム吸蔵ハードカーボンは、Fig. 4に示す①約20 mAh/g (= 0.6 V)、②約40 mAh/g (= 0.3 V)、③約70 mAh/g (= 0.1 V)、④200 mAh/gおよび⑤約300 mAh/gの5点であり³⁾、測定装置としてBruker Avance300 WB (7 T)を用いて、試料回転数4 kHzの条件で ^{23}Na -NMR測定を行った。Naイオンの標準試料 (0 ppm) としてはNaCl水溶液とブランクも測定し、測定結果の処理に用いた。

Fig. 5に示す ^{23}Na -NMR測定結果からは1000 ppm付近にピークは見られず³⁾、Naはイオン状態で炭素中に存在していることが確認できた。またNa吸蔵量の違いによる主なピークのシフトは観測されなかった。特に④、⑤のピーク形状が同様であることから、低電位で

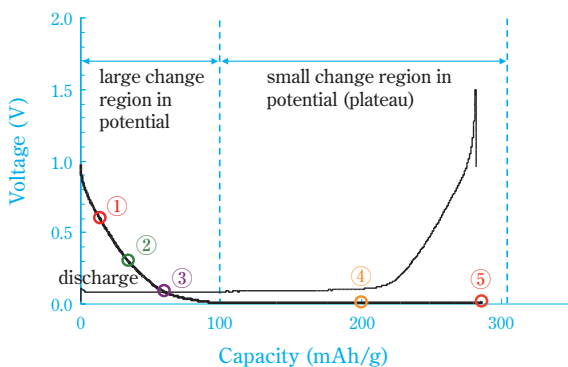


Fig. 4 The measurement points of ^{23}Na -NMR for hard-carbon³⁾

は擬似OCV測定の結果と同様にNa吸蔵機構が単一であると考えられた。

(3) DSC測定

Naを吸蔵させた状態のハードカーボンの熱安定性、反応性を明らかにすべくDSC評価を行った。

ハードカーボンとNa金属を用いたコインセルを作製して放電を行い、ハードカーボンにナトリウムイオンを吸蔵させた。これらのコインセルを分解して、ナトリウムイオンが吸蔵されたハードカーボン電極から電極合材を回収し、電解液と併せてDSC測定を行って発熱挙動を観察した。その結果と、リチウムを吸蔵した黒鉛のDSC測定についての文献の記載¹⁴⁾を併せ、Fig. 6に示す³⁾。

DSC測定の結果より、リチウムを吸蔵した黒鉛と比較して、ナトリウムを吸蔵したハードカーボンの発熱

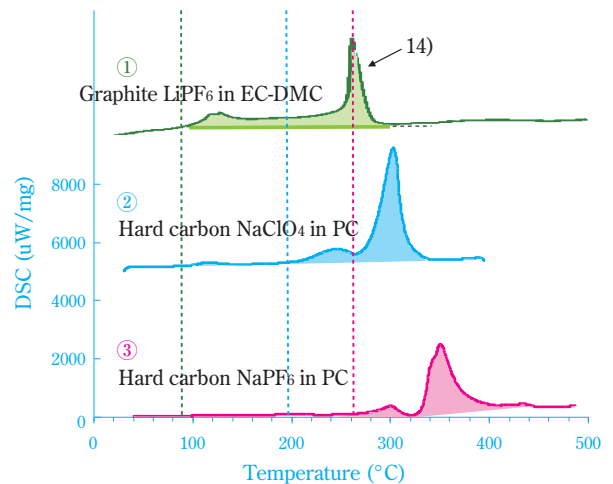


Fig. 6 DSC profile of carbons stored Li and Na respectively³⁾

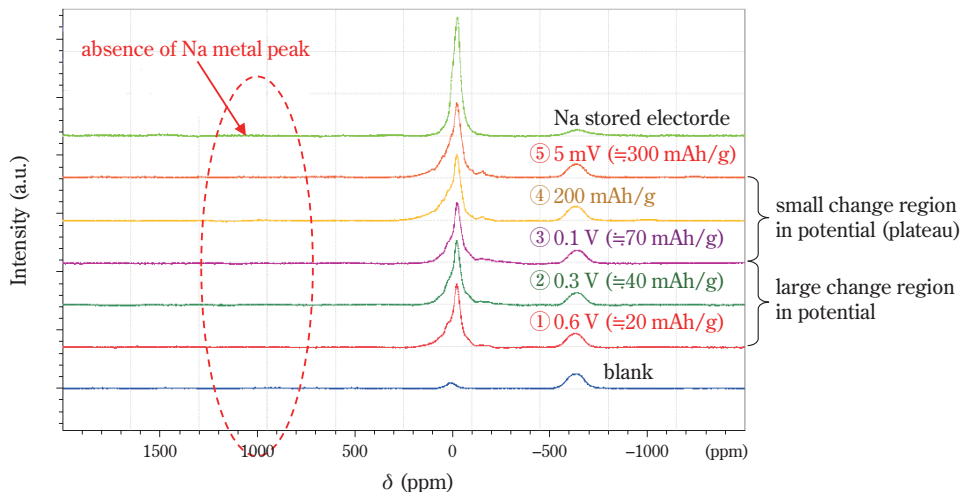


Fig. 5 ^{23}Na -NMR profile of various discharged hard-carbons³⁾

開始温度の方が高いことがわかる。このためナトリウムを吸蔵したハードカーボンは熱安定性に優れ、ナトリウムイオン二次電池は充電状態においても安全性が高い可能性がある。また同じ溶媒を用いた場合に、過塩素酸塩の NaClO_4 よりも NaPF_6 を用いた場合の方が発熱開始温度が高い傾向がみられた。

ナトリウムイオン二次電池用正極材

1. ナトリウムイオン二次電池の正極材候補

ナトリウムイオン二次電池用正極材の検討の歴史は古く、1980年代初頭からDelmasらのグループによって NaCoO_2 をはじめ NaMnO_2 、 $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ といった層状酸化物について、Na金属を対極としたナトリウム二次電池が作製され、その電気化学特性が報告されている^{7), 15)~17)}。しかし、ナトリウムはリチウムに対し、同じ反応電子数であるにもかかわらずイオン体積にして2倍以上、原子量にして3倍以上大きいことから、ナトリウム系材料はリチウム系材料に対してエネルギー密度の観点で本質的に不利であることから、2000年代半ば頃までわずかしら検討例が見られなかった。近年、注目を集め始めたナトリウムイオン二次電池用正極材としては、一般にリチウムイオン二次電池用正極材として検討されてきた物質のリチウムをナトリウムに置換した物質が候補として検討されている。

(1) 酸化物系正極材

層状岩塩型の結晶構造をもつ LiCoO_2 のリチウムをナトリウムに置換した NaCoO_2 の検討に始まり、前記のように NaMO_2 (M: 遷移金属) という組成の層状酸化物は一貫してナトリウムイオン二次電池用正極材の有力候補として検討されている^{18), 19)}。これは電荷担体のナトリウムとレドックス対としての遷移金属を1:1で含み、あとは最低限の酸素2個で構成されるために質量が小さく、エネルギー密度が高いためである。一方、リチウムイオン二次電池の層状酸化物正極材で懸念される充電状態 (リチウムイオンが脱離した状態) での酸素放出など酸化剤としての作用については、ナトリウム系の層状酸化物でも同様と考えられている。

一方、リチウムイオン二次電池に用いられているスピネル構造をもつ酸化物、 LiMn_2O_4 等は、ナトリウムイオン二次電池に用いることができうる量のナトリウムで置換した物質が存在しないために候補とならない。これはスピネル構造中でリチウムが占める酸素四面体席に対して、ナトリウムのイオン半径が大きすぎて置換が不可能なためである。

(2) リン酸塩系正極材

リチウムイオン二次電池で用いられているオリ

ビン型の結晶構造をもつ LiFePO_4 や、その他のリン酸塩系の正極材のリチウムをナトリウムで置換した材料 NaFePO_4 ²⁰⁾、 NaVPO_4 ²¹⁾、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ^{22), 23)}、 $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ ²⁴⁾、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ²⁵⁾などの検討が進められている。

この材料群は、リンと酸素の結合が強固であることから、充電状態での酸素放出の懸念が無く安全性が高いと期待できる。一方、電荷担体のナトリウムとレドックス対としての遷移金属の他に、多くの元素を含むために質量が大きく (かつ体積も大きく)、エネルギー密度の観点では不利な材料である。

(3) 硫化物系正極材

TiS_2 はリチウム二次電池において一番最初に市販された歴史的な正極材であり、ナトリウムイオン電池の正極材としても、極めて良好な可逆充放電プロファイルを示す^{26), 27)}。対Li金属負極に対する充放電プロファイルは平坦性がよく、その平均放電電圧は約2.2 Vなのに対し、対Na金属負極に対する充放電プロファイルは二段のステップが存在し、その放電平均電圧は1.8 Vと約0.4 V程度低い値となる。この電位の差はリチウムとナトリウムの標準電極電位の差を反映したものである。

(4) 有機材料系正極材

リチウムイオン二次電池では、嵩高すぎて比容積エネルギー密度が低いという課題のある有機材料系正極材についても、オキソカーボン酸のナトリウム塩やプルシアンブルーなどいくつかの検討例がみられる^{28), 29)}。

有機材料系正極材は、ただ単に嵩高だけでなく、大きなナトリウムが吸蔵されることで分子系全体のマクロな結晶性が損なわれても、個々の有機分子単体自体が壊れない限り可逆なホストゲスト機能が維持できる。また複数のナトリウムを電池反応に供することもでき、分子量の小さい材料であれば大容量の正極材となる可能性がある。

2. 当社の層状酸化物

当社ではエネルギー密度の観点で有望と思われる層状酸化物に注目して検討を開始した。当初、周期表の4周期目の遷移金属の中で最も資源的に豊富な鉄を用いた層状岩塩型構造の NaFeO_2 についてナトリウムイオン二次電池用正極材としての特性評価を行ったが、放電電圧が約3.5 Vと比較的高く、平坦な放電曲線を描く挙動を示す³⁰⁾ものの、抵抗が高く耐水性に課題のある材料であることが判った。次に NaFeO_2 と同様の構造をもつ NaMnO_2 やNaが欠損し対称性が低下した層状構造をもつ $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ といったマンガンを用いた層状酸化物について検討を行ったが、マンガンを用いた材料は放電電圧が約3~2.5 Vと低いことが判った。また

ニッケルを用いた層状酸化物、 NaNiO_2 は放電電圧が高くなる傾向があるが、比較的高価なニッケルを多用することはナトリウムイオン二次電池の開発目的に対してふさわしくないと言える。念のためコバルトを用いた層状酸化物、 NaCoO_2 についても評価したが、リチウムの場合と異なりナトリウムでは放電容量が小さく良好な特性が得られなかった。これらの知見をもとに $\text{Na}(\text{Fe}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c)\text{O}_2$: $a + b + c = 1$ で表せる層状酸化物について、ナトリウムイオン二次電池の開発目的をふまえ、できるだけ鉄が多くニッケルが少なくなるようなa、b、cの組み合わせで良好な電池特性が得られる組成探索を進めた。

(1) XAFS測定

組成探索において、層状酸化物中で各遷移元素がどのような価数なのかを調べるため、XAFS測定を行った。その結果、鉄は3価、ニッケルは2価、マンガンは4価であることが判った。また充電状態の層状酸化物についての結果では、鉄は3価と4価の混合状態、ニッケルは4価、マンガンは4価であった。すなわち充放電に伴って主にニッケルがレドックスし、次いで鉄もレドックスすることが判った。

材料設計するにあたりナトリウムが1価、酸素が2価であることから、 NaMO_2 で表せる層状酸化物の遷移金属Mは3価であることが合理的なため、鉄、ニッケル、マンガンを組み合わせた三元系正極材においては2価のニッケルと4価マンガンの比が1:1の(つまり平均すると3価になっている)材料が、無理の無い組成であると思われた。さらに層状酸化物として代表的な層状岩塩型の結晶構造は三方晶系で積層方向に3回対称軸をもつことから、結晶中で遷移金属の位置がなんらかの秩序をもつならば1/3ずつ含まれる方が自然であろうと考え、 $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ を中心に鉄の量xを変化させた $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1/2-x/2}\text{Ni}_{1/2-x/2}\text{O}_2$ について検討を進めた^{31), 32)}。

(2) 正極材組成の決定

$\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1/2-x/2}\text{Ni}_{1/2-x/2}\text{O}_2$ は、各遷移金属の塩化物を溶解させた水溶液へ NaOH 水溶液を加える共沈法により得た $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1/2-x/2}\text{Ni}_{1/2-x/2}(\text{OH})_2$ 前駆体と NaOH を混合し、750℃から900℃の温度範囲で12時間、窒素雰囲気中で焼成することにより合成した。

$\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1/2-x/2}\text{Ni}_{1/2-x/2}\text{O}_2$ の粉末X線回折測定から、xが0.2、0.33および0.4のいずれの場合でも単相が得られることがわかった。これらと導電材としてアセチレンブラック、バインダーとしてPVdFを用い、n-メチルピロリドン (NMP) を溶媒とした合剤ペーストを調製し、アルミ箔上に塗工した電極を作製した。この電極と対極としてNa金属、電解液として1M NaPF_6/PC を

組み合わせたコインセルを作製し、層状酸化物の電池特性評価を行った。その結果得られた放電曲線をFig. 7に、Na金属に対して1.5~4.0Vの範囲で充放電させた容量などの値をTable 2に示す。

$\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1/2-x/2}\text{Ni}_{1/2-x/2}\text{O}_2$ で表される層状酸化物の、xが0.2、0.33および0.4の各組成の特性に大きな差異はみられなかったことから、資源的に豊富な鉄を最も多く含むxが0.4の $\text{NaFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 組成が、ナトリウムイオン二次電池用正極材として最もふさわしいと思われた。

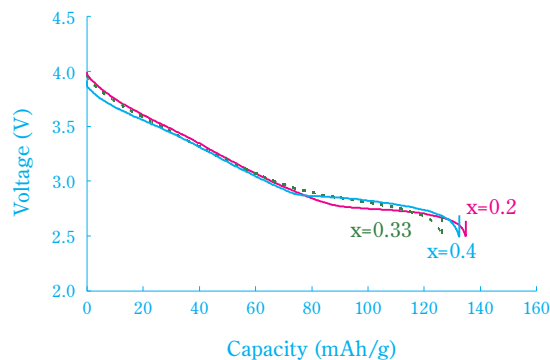


Fig. 7 Discharge curves of $\text{NaFe}_x\text{Mn}_{1/2-x/2}\text{Ni}_{1/2-x/2}\text{O}_2$ vs. Na

Table 2 Capacity of layered oxide cathode materials in the range of 1.5-4.0V vs. Na metal

	theoretical capacity [mAh/g]	1st charge capacity [mAh/g]	1st discharge capacity [mAh/g]
$\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$	182.09	67.0	167.3
NaFeO_2	241.82	103.6	60.8
$\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$	153.55	84.6	63.1
$\text{NaFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$	240.13	151.4	134.8
$\text{NaFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$	240.54	153.1	126.6
$\text{NaFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$	240.55	157.4	132.5

(3) DSC測定

Naを脱離させた充電状態の層状酸化物、 $\text{Na}_{1-y}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ の熱安定性、反応性を明らかにすべくDSC評価を行った。

$\text{NaFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ とNa金属を用いたコインセルを作製して4.0Vまでの充電を行い、 $\text{NaFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ からナトリウムイオンを脱離(およそ $\text{Na}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ という状態)させた。これらのコインセルを分解して、ナトリウムイオンが脱離した層状酸化物正極から電極合材を回収し、電解液と併せてDSC測定を行って発熱挙動を観察した。その結果をFig. 8に示す。

DSC測定の結果、200℃以下では発熱挙動は見られないことから、ナトリウムが脱離した層状酸化物は

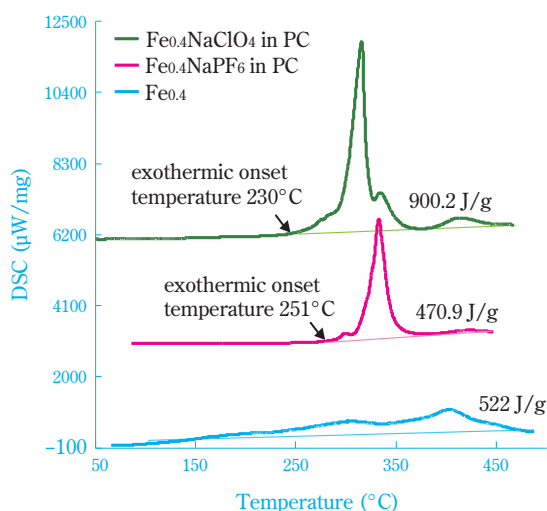


Fig. 8 DSC profile of charged $\text{Na}_{1-y}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$

熱安定性に優れており、ナトリウムイオン二次電池は充電状態においても安全性が高い可能性がある。また同じ溶媒を用いた場合に、過塩素酸塩の NaClO_4 よりも NaPF_6 を用いた場合の方が発熱開始温度が高い傾向がみられた。

ナトリウムイオン二次電池

1. コイン電池

これまで対極にNa金属やNa合金を用いたナトリウム二次電池に関する記述は少なからず見られたが、2000年代半ばになるまで二次電池としてのサイクル安定性に優れ、かつ十分な可逆容量をもつ負極材が見出せなかったことから、Na金属やNa合金を用いずに構成されたナトリウムイオン二次電池に関する実測データを目にするには困難だった。

当社では、前記のハードカーボンを負極材に用い、層状型の結晶構造をもつ酸化物を正極材に用いた構成の室温作動型のナトリウムイオン二次電池について、2007年末頃よりコインセルでの充放電実験を開始し、二次電池として有望な充放電特性が得られることを確認している^{1), 33)}。また最近では駒場らのグループから層状酸化物正極とハードカーボン負極から構成されるナトリウムイオン二次電池の報告がなされている²⁾。

当社での検討において、鉄、マンガン、ニッケルを用いた三元系正極活物質 $\text{NaFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ とハードカーボン負極、1M NaPF_6/PC 電解液およびポリエチレン (PE) セパレータから構成される直径2cmのR2032型コイン電池を作製して評価したところ、Fig. 9に示す³⁾ように電圧範囲1.5–4.0 V、0.1Cレートでの定電流定電圧充電、定電流放電において、正極活物質の重量に対し約120 mAh/gの放電容量が得られた³²⁾。

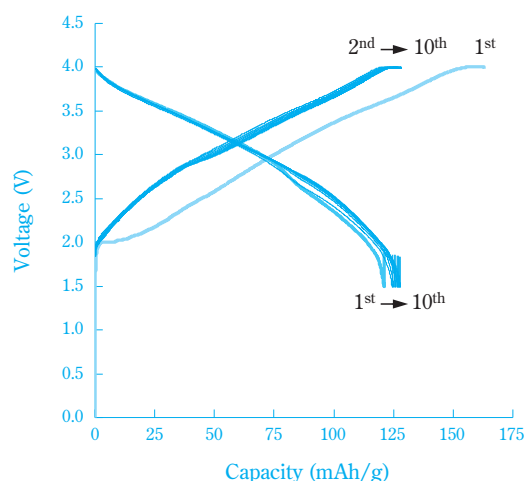


Fig. 9 Charge and discharge curves of the sodium ion battery consisting of $\text{NaFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ and hard-carbon³⁾

(1) サイクル (寿命) 特性

前記のナトリウムイオン二次電池について10倍の電流密度での加速試験を行った結果、約500サイクルでの放電容量維持率は約90%であった。(加速試験は初期10サイクルを0.1Cレートで充放電した後に10倍の電流密度に加速し、20サイクル毎に0.1Cレートで充放電して容量を確認した。) Fig. 10に0.1Cレートでの放電時の放電容量のプロットを示す³⁾。この電池についてさらに3000サイクルまでの加速試験を継続したところ、3000サイクル後の放電容量維持率は50%であった。このように前記のナトリウムイオン二次電池は寿命特性に優れていた。

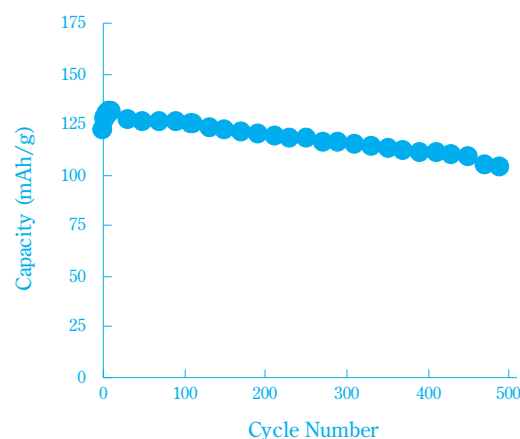


Fig. 10 Discharge capacity of the sodium ion battery consisting of $\text{NaFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ and hard carbon at a rate of 0.1C³⁾

(2) レート特性

また、放電時の電流密度を大きくした時の容量変化を測定したところ、2Cレートでの放電容量は0.1Cに対

して76%を維持しており、一般的なリチウムイオン二次電池と遜色無いレート特性であった。

(3) 低温充放電特性

-40℃における0.1Cレートでの放電容量は、25℃における0.1Cに対して52%を維持していた。この理由としては電解液の溶媒に、融点の低いPCを用いていることが挙げられ、一般的なエチレンカーボネート (EC) 系電解液を用いるリチウムイオン二次電池よりも優れた結果であると思われる。

(4) 過放電特性

前記の充放電特性評価に用いたのと同様のナトリウムイオン二次電池を作製し、2.0~4.0 Vの範囲での数回の充放電で挙動に異常が無いことを確認した後、4.0 Vまで充電した後0 Vまで放電させ、ふたたび2.0~4.0 Vの範囲での充放電を行う過放電試験を行った。その結果、ナトリウムイオン二次電池は0 Vまで放電させても、ふたたび充電すれば元通りの放電容量を維持することが判った。

この理由としてリチウムイオン二次電池では、ある電圧以下まで放電させるとリチウムと正極集電体のアルミの合金化反応や負極集電体の銅の溶解などが生じ、大幅な劣化が生じる。一方、ナトリウムイオン二次電池では、ナトリウムとアルミが合金を生じないことや正極も負極も電位変化が大きく銅の溶解電位に至らないため、本質的に過放電に強いと言える。

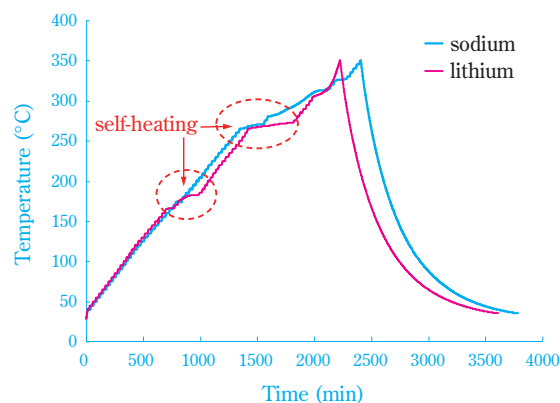
(5) 自己発熱挙動

セパレータをPEからポリプロピレン (PP) に替えた他は前記の充放電特性評価に用いたのと同様のナトリウムイオン二次電池と、対照実験として一般的な構成のリチウムイオン二次電池のコイン電池を作製し、それぞれ満充電させた後、断熱容器内で徐々に加熱していく暴走反応熱量計 (ARC) を用いて自己発熱挙動を測定した (Fig. 11)。

その結果リチウムイオン二次電池は、150℃付近と165℃付近で自己発熱挙動が見られたが、ナトリウムイオン二次電池は260℃付近まで自己発熱挙動が観測されなかった。このことからナトリウムイオン二次電池は熱安定性に優れた電池である可能性がある。

2. ラミネート電池

前記のコイン電池は市販のリチウムイオン二次電池の構成などと比較すると、電池容器に対して活物質等の部材の割合が小さく、また活物質に対して電解液が大過剰であるため、より実用的な特性を検討するため、より大きなラミネート電池型のナトリウムイオン二次電池を作製し、初期特性と安全性について評価した。



	sodium	lithium
cathode	NFMN	LNCM
anode	HC	Graphite
electrolyte	1M-NaPF ₆ / PC	1M-LiPF ₆ / EC : DMC : EMC (16/10/74)
separator	PP	PP

Fig. 11 Accelerated-reaction-calorimetry (ARC) profile of charged coin cell for sodium and lithium ion secondary battery respectively

部材構成はコイン電池と同様とし、各電極シートとセパレータを約5cm四方に切り出し、これらの正極、セパレータおよび負極の組をひとつの層として、1層、10層および20層のナトリウムイオン二次電池 (スマートフォンの電池とほぼ同じ外寸) を作製し、充放電などの特性評価を行った³⁴⁾。

(1) ラミネート電池の初期特性

25℃で、電圧範囲2.0~4.0V、電流0.1Cの定電流定電圧充電、定電流放電において、いずれも正極活物質の重量に対して約120 mAh/gの放電容量を示した。それぞれ電池としての容量は、1層あたり約30 mAhで

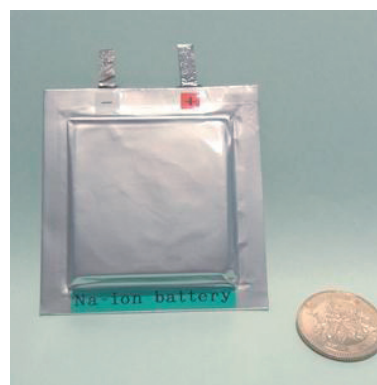


Fig. 12 Photo of the 20 layered sodium ion secondary battery with 500yen coin for the comparison

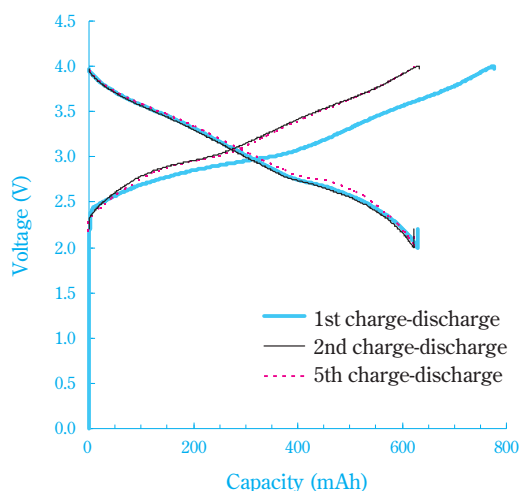


Fig. 13 Charge-discharge curves of the 20 layered sodium ion secondary battery

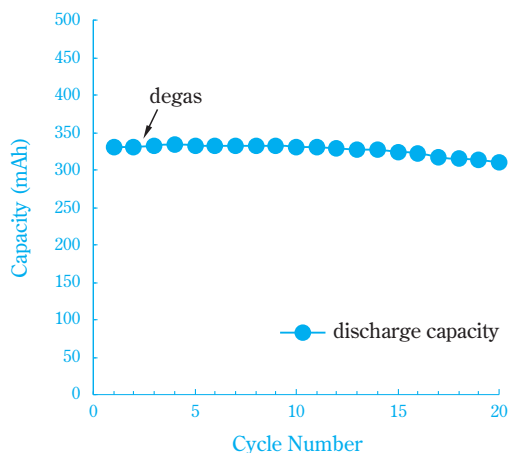


Fig. 14 Cycle behavior of the 10 layered sodium ion secondary battery

あった。20層の電池の写真をFig. 12に、充放電曲線をFig. 13に示す。

いずれの電池も初期の充放電において、わずかなガス発生がみられたため、2サイクル目終了後にガス抜き操作を行った。発生したガスは、質量分析からCOが37%、CO₂が62%であった。脱ガス後は安定したサイクル挙動を示した (Fig. 14)。

(2) 加熱試験

4.0Vまで充電した状態の20層の電池 (600 mAh) について、室温から5K/minで昇温させ、150°Cで1時間保持した。その結果、電池の表面温度が75°Cを上回ったところから電圧の低下が始まり、130°C付近から電池の膨張がみられたが、破裂や発火は生じなかった (Fig. 15)。

(3) 過充電試験

25°Cにおいて20層の電池について放電状態から通常

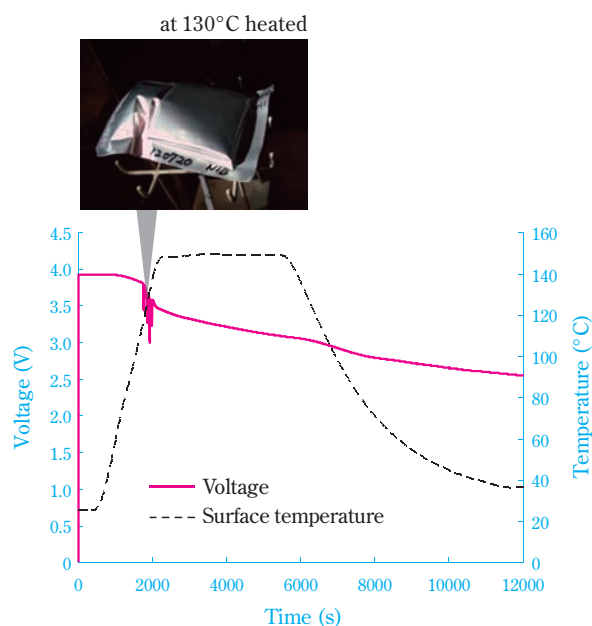


Fig. 15 Heating test profile of the charged 20 layered sodium ion secondary battery

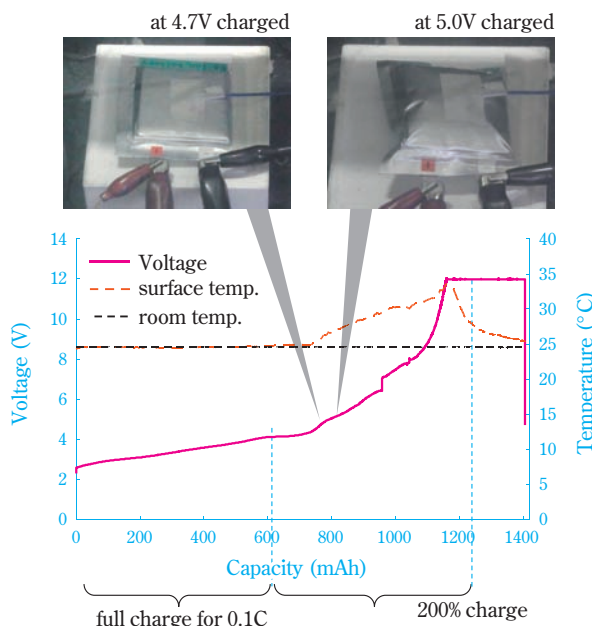


Fig. 16 Over-charging test profile of the 20 layered sodium ion secondary battery

の3倍の電流レートでの充電を行った。その結果、電池電圧が5Vを上回ったところから発熱と電池の膨張がみられたが、容量の200%を超えて充電させ、12Vに達しても破裂や発火は生じなかった (Fig. 16)。

おわりに

本稿では、ナトリウムイオン二次電池の電極活物質と実用電池としての初期特性を紹介した。

我々がナトリウムイオン二次電池の検討を開始した当初、業界内でも「ナトリウムなど動くのか?」といった声も聞こえてくるほどの状況であったが、有望な負極材が見いだされたことで当社を含めいくつかの研究グループによる実証データが積み上がりつつあり、昨今の学会や学術誌ではナトリウムイオン二次電池材料の報告が飛躍的に増加している。冒頭で紹介したりチウムに対する数々のナトリウムの欠点は、必ずしも克服可能なことばかりではないが、ナトリウムイオン二次電池ならではの特徴も見出せつつある。また、これまでの検討でナトリウムイオン二次電池が「動く」ことは判ったが、まだ解明されていないことも多数ある。

今後、我々はナトリウムイオン二次電池の各部材や電池反応について基礎的な各種評価、解析を進めるとともに、大型電源の市場を意識した検討、とくに実際に大きな電池を作製しての実証を行い、早期の市場投入を目指した開発を進めていきたい。

なお、本稿は、文部科学省 産学官連携型 元素戦略プロジェクト「エコフレンドリーポストリチウムイオン二次電池の創製」の成果を含む。

引用文献

- 黒田 雄太, 岡田 重人, 小林 栄次, 山木 準一, 山本 武継, 久世 智, 牧寺 雅巳, 第51回電池討論会, 3G12 (2010).
- S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh and K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, **21** (20), 3859 (2011).
- 岡田 重人, 智原 久仁子, 中根 堅次, 久世 智, “レアメタルフリー二次電池の最新技術動向”, 企画監修: 境 哲男, シーエムシー出版 (2013), p.1.
- E. Zhecheva, R. Stoyanova, J. M. Jiménez-Mateos, R. Alcántara, P. Lavela and J. L. Tirado, *Carbon*, **40**, 2301 (2002).
- M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.*, **30** (2), 139 (1981).
- D. A. Stevens and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (4), 1271 (2000).
- J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **15** (12), 1797 (1980).
- 昭和電工(株), 特開平1-134854 (1989).
- 三洋電機(株), 特開2006-244976 (2006).
- S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata and S. Kuze, *Electrochem. Comm.*, **21**, 65 (2012).
- R. Alcántara, P. Lavela, G. F. Ortiz, and J. L. Tirado, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (4), A222 (2005).
- 住友化学(株), 特開2009-135074 (2009).
- 松本 慎吾, 久世 智, 中根 堅次, 電気化学会 第79回大会講演要旨集, 3D29 (2012).
- 山木 準一, 熱測定, **30** (1), 3 (2003).
- C. Delmas, J. Braconnier, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, **3-4**, 165 (1981).
- A. Mendiboure, C. Delmas and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chemistry*, **57** (3), 323 (1985).
- I. Saadoun, A. Maazaz, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Solid State Chemistry*, **122** (1), 111 (1996).
- S. Okada and J. Yamaki, “Lithium Ion Rechargeable Batteries”, K. Ozawa Editor, WILEY-VCH, Weinheim (2009), p.57.
- S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata and N. Yabuuchi, *Electrochemistry Communications*, **12** (3), 355 (2010).
- 住友化学(株), 特開2010-018472 (2010).
- J. Barker, M. Saidi and J. Swoyer, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6** (1) A1 (2003).
- N. Recham, J. Chotard, L. Dupont, K. Djellab, M. Armand and J. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A993, (2009).
- Y. Kawabe, N. Yabuuchi, M. Kajiyama, N. Fukuhara, T. Inamasu, R. Okuyama, I. Nakai and S. Komaba, *Electrochem. Commun.*, **13**, 1225, (2011).
- K. Trad, D. Carlier, L. Croguennec, A. Wattiaux, B. Lajmi, M. Amara and C. Delmas, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 10034, (2010).
- 智原 久仁子, 中本 康介, I. Gocheva, 岡田 重人, 山木 準一, 第52回電池討論会, 4E16 (2011).
- G. H. Newman and L. P. Klemann, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2097 (1980).
- K. M. Abraham, *Solid State Ionics*, **7**, 199 (1982).
- 中條 伸仁, 喜多條 鮎子, 小林 栄次, 智原 久仁子, 岡田 重人, 山木 準一, 電気化学会第79回大会, 3D27 (2012).
- 箕輪 浩伸, 由井 悠基, 小野 陽子, 林 政彦, 林 克也, 小林 隆一, 第53回電池討論会, 2E09 (2012).
- 高橋 祐典, 木藪 敏康, 岡田 重人, 山木 準一, 中根 堅次, 第45回電池討論会, 3B23 (2004).
- 住友化学(株), 特開2009-209038 (2009).
- 久世 智, 松本 慎吾, 中根 堅次, 電気化学会第79回大会, 3D33 (2012).
- 住友化学(株), 特開2009-244320 (2009).
- 久世 智, 松本 慎吾, 山口 滝太郎, 第53回電池討論会, 2E03 (2012).



久世 智
Satoru KUZE

住友化学株式会社
筑波開発研究所
主任研究員
博士 (理学)



坂 舞子
Maiko SAKA

住友化学株式会社
筑波開発研究所
研究員



影浦 淳一
Jun-ichi KAGEURA

住友化学株式会社
筑波開発研究所
研究員



山口 滝太郎
Takitaro YAMAGUCHI

住友化学株式会社
筑波開発研究所
主席研究員



松本 慎吾
Shingo MATSUMOTO

住友化学株式会社
筑波開発研究所
研究員



山本 武継
Taketsugu YAMAMOTO

住友化学株式会社
筑波開発研究所
主席研究員
(現所属：情報電子化学品研究所)



中山 哲理
Tetsuri NAKAYAMA

住友化学株式会社
筑波開発研究所
研究員



中根 堅次
Kenji NAKANE

住友化学株式会社
筑波開発研究所
上席研究員 グループマネージャー
(現所属：電池部材事業部)



牧寺 雅巳
Masami MAKIDERA

住友化学株式会社
筑波開発研究所
研究員
(現所属：先端材料探索研究所)