

高速充放電可能なナトリウムイオン電池用材料の設計指針を発見  
～層状化合物の面間距離がイオン拡散係数に影響する～

研究成果のポイント

1. リチウムイオン電池に代わるナトリウムイオン電池の電極材料  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  において、リチウムイオンに匹敵する拡散係数を持つ組成を発見しました。
2. この材料は薄膜電極として高い放電レート(130 C)を実現します。
3. サイズの大きなナトリウムイオンでも高い拡散係数を得るための材料設計の指針が得られました。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 柴田恭幸研究員、小林航助教、守友浩教授の研究グループは、層状マンガン酸化物  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  薄膜(厚さ 220 ナノメートル)を作成し、その電気化学特性を評価しました。その結果、同薄膜が 130C の高い放電レート(\*1)と大きな拡散係数(\*2)を示すことが明らかになりました。この研究成果は、ナトリウムイオン電池においても高速充放電が可能であることを示しており、高性能ナトリウムイオン二次電池の開発が期待されます。

ナトリウムイオン二次電池は、豊富で安価な元素であるナトリウムを用いることから、ポスト・リチウム二次電池として、特に、自然エネルギーを蓄える大規模蓄電池への応用が期待されています。しかしながら、ナトリウムイオンのイオン半径はリチウムイオンのそれに比べて大きいいため、リチウムイオンに匹敵する放電レートを得ることは困難であると考えられていました。

本研究グループは、層状酸化物  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  薄膜電極を作成し、ナトリウムイオン拡散係数が  $1.2 \times 10^{-10}$  平方センチメートル毎秒であることを見出しました。この値は、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  のナトリウムイオン拡散係数(=  $0.3 \times 10^{-10}$  平方センチメートル毎秒)に比べて 4 倍程度大きく、実用化されている  $\text{LiCoO}_2$  の拡散係数と同程度です。これは、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  のナトリウムイオンの伝導パスが  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  のそれよりも広いためであると考えられます。こうした高いナトリウムイオン拡散係数を反映して、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  薄膜電極は 130C の放電レートを示します。本研究により、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  の材料としてのレート性能は実用レベルに達していることが分かりました。

本研究成果は、日本応用物理学会が発行する雑誌「Applied Physics Express」のオンライン版に 5 月 27 日付けで公開されます。

## 研究の背景

リチウムイオン電池は、ノートPC や携帯機器の電源として広く使われています。また、電気自動車の電源応用へ向けて高容量化が期待されています。現在実用化されているリチウムイオン電池の正極材料は $\text{LiCoO}_2$ で、1グラム当たり、140 ミリアンペア時の電気を蓄えることができます。しかしながら、リチウムは希少元素であり、海外(チリ、中国、ロシア、アメリカ)からの輸入に頼っています。そのため、豊富で安価なナトリウムに置き換えたナトリウムイオン電池の開発が進められています。これが実現すれば、風力発電や太陽光発電で得られた自然エネルギーを安価な大型蓄電池で蓄えることが可能となります。

筑波大学の研究グループはこれまで、層状酸化物  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $M$ : 遷移金属元素)(図1)に着目し、遷移元素  $M$  の種類やナトリウム量  $x$  を変化させて構造物性の研究を系統的に進めてきました。 $\text{Na}_x\text{MO}_2$  のナトリウムイオンダイナミクスを構造物性の観点から理解するためには、材料の本来の性能を抽出できる薄膜におけるデータ測定が必須となります。そこで  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  薄膜を作成し、拡散係数と放電レート特性の測定を試みました。

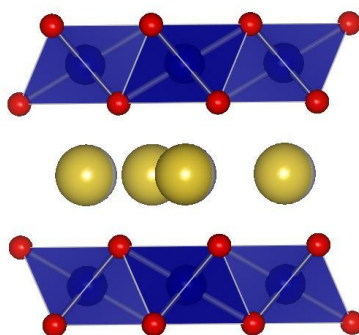


図1 層状酸化物  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  の結晶構造。大きな球はナトリウムイオン、青丸と赤丸はそれぞれ遷移金属と酸素イオンを示す。

## 研究内容と成果

材料が本来有する特性を計測するためには、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  (「活物質」)と電気を取り出す金属(「集電極」)との電氣的接触をよくする必要があります。そこで、「集電極」上に直接「活物質」をレーザーアブレーション(\*3)によって堆積させた薄膜を作成し、それを正極としました。具体的には、1cm角の $\text{MgO}(111)$ 基板上に金を50ナノメートルの暑さで堆積させ集電体とし、その上に活物質を厚さ220ナノメートルで堆積させたものを薄膜電極として測定に用いました。負極にはナトリウム金属を、電解液には $\text{NaClO}_4$ を1mol/lの濃度で溶かした炭酸プロピレン溶液を用いました。制限電圧は1.5V-3.8V、充電レートは0.52C( $4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )で固定し、各電流量で放電レート特性を計測しました。また電気化学インピーダンス法によって拡散係数を求めました。これらの試験はピーカー型電池セルを用いて行いました。

図2に、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  薄膜電極の放電曲線を示します。低レート(0.13C)ではリチウムイオン電池に匹敵する高い容量(145mAh/g)を示しています。また放電レートを上げると容量が下がりますが、200Cでも0.13Cの容量の約50%が維持されていることがわかります。

図3にナトリウムイオン拡散係数の  $x$  依存性を示します。測定したすべての  $x$  の範囲において、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  の拡散係数は、すでに詳細な研究がなされている  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  に比べて4倍程度大きいことがわかりました。大型放射光施設(SPring-8)のBL02B2ビームラインで実施したX線回折による構造解析から、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  の面間距離は  $x=0.71$  において5.54Åであり、 $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$  の面間距離は5.44Åです。つまり、 $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  はナトリウムイオンの伝導パスが  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  よりも広いいため、拡散係数が大きくなると考えられます。

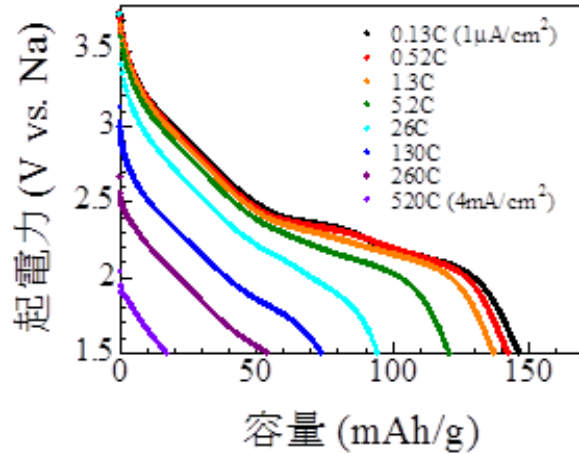


図 2  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  薄膜電極の放電曲線。130 C でも 0.1C の容量の約 50 % を維持していることがわかる。

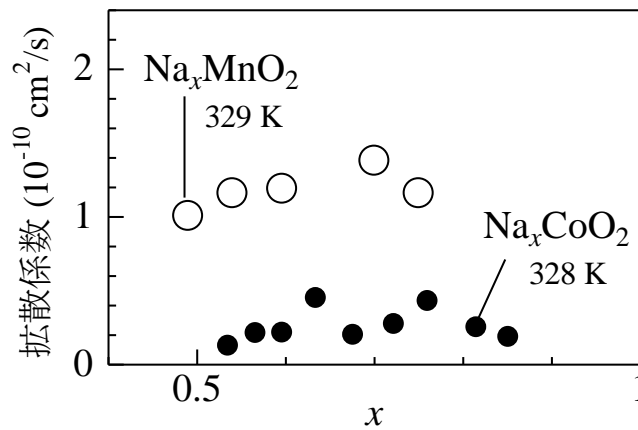


図 3 ナトリウムイオン拡散係数の Na 濃度依存性

#### 今後の展開

本研究により、層状酸化物  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  において大きな拡散係数を得るためにはナトリウムイオンの伝導パスを広げる必要があることが分かりました。今後、この指針に基づき物質設計を行い、高い放電レート特性をもつ正極材料を開発します。

本研究成果は、文部科学省科学研究費補助金若手研究(A)「リチウムイオンポリマー電池素子を用いた遷移金属酸化物の物性制御」(研究代表者:小林 航)の研究テーマによるものです。

#### 掲載論文

題名: Sodium ion diffusion in layered  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ : Comparison with  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

(和訳) 層状酸化物  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  におけるナトリウムイオン拡散:  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  との比較

著者: Takayuki Shibata(柴田 恭幸), Wataru Kobayashi(小林 航), Yutaka Moritomo(守友 浩),

掲載誌: Applied Physics Express

発行日: 2014年5月27日

## 用語解説

### ※1 放電レート

二次電池がフル充電状態から放電状態へ変化する時間の逆数。130C は 28 秒で放電が完了することを意味している。この数値が大きいほど、二次電池から大きな電流(パワー)を取り出すことができる。

### ※2 拡散係数

正極材中のイオンの動きやすさ。イオンが動きやすいほど、大きな電流を取り出すことができる。

### ※3 レーザーアブレーション法

パルスレーザー光照射により、固体表面の物質は原子、分子またはプラズマ状態(プルーム)となって放出される。このプルームを温度調整した基板上に堆積させることにより薄膜を作成する方法。

## 問合わせ先

### 【研究に関すること】

守友 浩(モリトモ ユタカ)

国立大学法人 筑波大学 数理物質系 教授

### 【取材・報道に関すること】

国立大学法人 筑波大学 広報室

Tel: 029-853-2039