

イオンの拡散が電池容量を決める  
～電池容量が電流密度に依存するメカニズムを解明～

研究成果のポイント

1. ナトリウムイオン二次電池正極材料において、イオンの拡散が電池容量の大きさを決める主要因であることを発見しました。
2. 成膜条件の異なる薄膜電極を用いた精密実験により、電池容量が繰り込まれた電流密度に相関することを見出しました。
3. イオンの拡散係数を大きくすることにより、高電流密度二次電池の実現が期待されます。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 守友浩教授の研究グループは、成膜条件の異なる薄膜電極を用いた精密実験により、ナトリウムイオンの拡散がナトリウムイオン二次電池の容量の大きさを決める主な要因であることを発見しました。イオンの拡散係数(注1)を大きくすることにより、高電流密度二次電池の実現が期待されます。

実用化されている二次電池の電極では、イオンを出し入れする正極材料に加え、伝導性を高める炭素系導電材と Al 箔集電極に接合させる高分子バインダーが混合されています。そのため、電圧分布や界面状態が複雑となり、電池容量が電流密度に依存するメカニズムはよくわかっていませんでした。本研究グループは正極材料に焦点を当て、混合物を含まず、成膜条件の異なる薄膜電極を用いた精密実験を行いました。薄膜電極では、全ての正極材料粒子に電圧が印加されます。その結果、電池容量が繰り込まれた電流密度に相関することを見出しました。さらに、イオンの二次元拡散を仮定することにより、上記の経験則を定量的に再現できました。つまり、イオンの拡散が電池容量の支配要因、であることの実験的証拠を捉えました。

本研究成果は、アメリカ応用物理学会が発行する雑誌「APL Materials」のオンライン版に 10 月 19 日付けで公開されました。

研究の背景

リチウムイオン二次電池は、スマートフォン等の情報機器だけでなく、電気自動車の電源への応用が期待されています。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。安価な大型ナトリウムイオン二次電池が実現すれば、天候に左右されやすい風力発電や太陽光発電を安定に使用することができます。

実用化されている二次電池の電極では、イオンを出し入れする正極材料に加え、伝導性を高める炭素系導電材と Al 箔集電極に接合させる高分子バインダーが混合されています。そのため、電圧分布や界面状態が複雑になり、電池容量が電流密度に依存するメカニズムはよくわかっていませんでした。そこで、本研究グループは最も典型的な正極材料である  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  に焦点を当て、成膜条件(膜厚)の異なる薄膜電極を用いた精密実験を行いました。薄

膜電極では、全ての正極材料粒子に電圧が印加されます。その結果、イオンの拡散が電池容量の支配要因、であることの実験的証拠を捉えました。

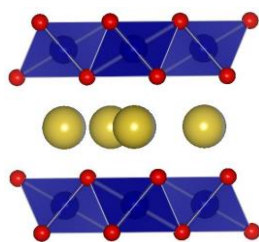


図1 正極材料  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の結晶構造。大きな球はナトリウムイオン、青丸と赤丸はそれぞれ遷移金属と酸素イオンを示す。

### 研究内容と成果

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  薄膜電極は、レーザー蒸着法(注 2)で金箔集電極の上に堆積し、バインダーなどの混合物を含めずに作成しました。堆積時間を 10 分、30 分、60 分、と変え、薄膜電極の膜厚と粒子半径を制御しました。膜厚は SEM または触式段差系で、粒子半径は SEM で決定しました。薄膜の面積は  $0.5\text{cm}^2$  です。放電曲線はピーカータイプの二極の電池セルで測定しました。正極は薄膜電極、負極はナトリウム、電解液は炭酸プロピレン、電解質は  $1\text{M NaClO}_4$  です。図2に、堆積時間 10 分の薄膜電極の放電曲線を示します。堆積時間 30 分と 60 分の薄膜電極についても、同様な実験を行いました。

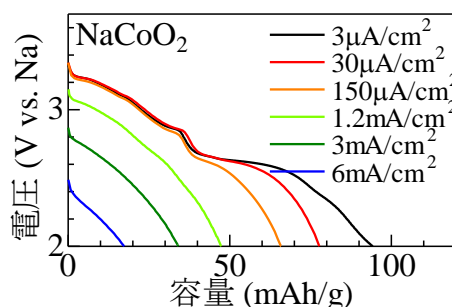


図2  $\text{NaCoO}_2$  薄膜電極の放電曲線の電流密度依存性の例。膜厚は80nm、粒子半径は 40nm。

実験データを整理するために、まず、電流密度を“繰り込まれた電流密度”に変換しました。“繰り込まれた電流密度”とは  $r^2/DT$  のことです。 $D(=10^{-12}\text{cm}^2/\text{s})$  はナトリウムイオン拡散係数の代表値、 $r$  は薄膜電極の粒子半径、 $T$  は容量低下がない場合に完充電に要する時間です。 $T$  は電流密度に比例します。また、容量は、電池抵抗による電圧降下によっても低下することが知られています。そこで、電圧降下による容量低下を補正し、電流密度が最も小さい条件での値で規格化しました。図3に、補正した容量を“繰り込まれた電流密度”に対してプロットしました。作成条件の異なる3つの薄膜のデータ点が一つの曲線を描くことが分かります。電流密度の増加に伴い、容量が低下します。

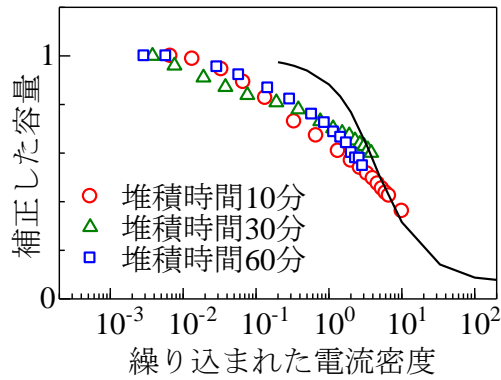


図3 容量と繰り込まれた電流密度との関係。曲線は、イオンの二次元拡散を仮定した計算の結果。

図4に電流密度とイオン拡散との関係を模式的に示します。イオンが電極粒子に進入する頻度は電流密度に比例します。電流密度が小さい(イオンが粒子に進入する頻度が小さい)場合は、イオンが粒子の内側に拡散する時間が充分にあります。次のイオンは空いたスペースから粒子内に侵入できるので、容量が大きく保たれます。他方、電流密度が大きい(イオンが粒子に進入する頻度が大きい)場合は、イオンが粒子の内側に拡散する時間がありません。つまり、イオンは粒子の表面に留まり、次のイオンの侵入をブロックしてしまいます。このため、著しい容量の低下が生じます。

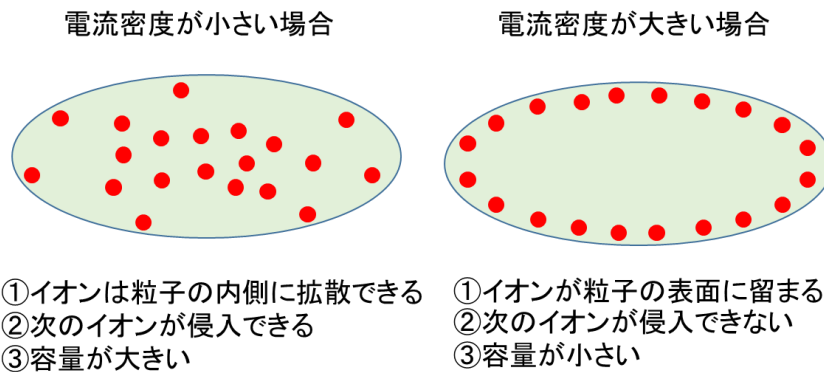


図4 電流密度とイオン拡散との関係。赤丸がイオン。電流密度が小さい場合には、イオンが電極粒子の内側に拡散する時間が充分にある。電流密度が大きい場合には、イオンが電極粒子の内側に拡散する時間がない。

我々は、上記の状況を二次元拡散方程式で数値的にシミュレートしました。表面付近に残留したイオンが後続のイオンをブロックすると、計算を終了し、正極材料内に侵入したイオン数から容量を評価します。図3の曲線が計算結果です。拡散方程式が実験を定量的に再現していることが分かります。特に、シミュレーションは容量が半分になる“繰り込まれた電流密度”(～3)を再現しています。なお、本シミュレーションは現象論的なパラメータを含みません。これらより、イオンの拡散が電池容量の大きさを決める主な要因であること、が分かります。

#### 今後の展開

成膜条件の異なる薄膜電極を用いた精密実験を行うことにより、イオンの拡散がナトリウムイオン二次電池容量の支配要因、とあることの実験的証拠を捉えました。今後、イオン拡散係数の大きな電池材料を開発し、高電流密度二次電池の実現を目指します。

## 用語解説

注1) 拡散係数

正極材中のイオンの動きやすさ、を表す物理量。

注2) レーザー蒸着法

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

## 掲載論文

題名: Scaling relation between renormalized discharge rate and capacity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  films

(和訳)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  薄膜電極における容量と繰り込まれた電流密度との間の相関

著者: Ayumu Yanagita (柳田歩), Takayuki Shibata (柴田恭幸), Wataru Kobayashi (小林航), Yutaka Moritomo(守友浩)

掲載誌: APL Materials

発行日: 2015年10月19日

## 問い合わせ先

【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 数理物質融合科学センター 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

Fax: 029-853-2014

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp