



# ナトリウムイオン蓄電池への応用を目的とする 遷移金属酸化物正極材料の創製

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科

**駒場慎一**

共同研究者： 藪内直明

2013年1月28日 日本板硝子材料工学助成会16:25~17:00

# 「ポケット」から「移動体」へ



ハイブリッドカー：プリウスα



電気自動車



ハイブリッド気動車



電動アシスト自転車

低燃費旅客機



# 発表内容

1. **乾電池と東京理科大学**
2. **リチウムイオン蓄電池**
3. **次世代 ナトリウムイオン蓄電池**

# 100年以上前，理科大で発明された乾電池



屋井先蔵(1863~1927)  
やい さきぞう



屋井乾電池



明治時代の屋井乾電池  
販売部

1885年、東京物理学校(現・東京理科大学)で学び職工として働いていた  
屋井先蔵が、

ルクランシェ電池( $Zn//MnO_2$ )を改良し、**世界初の乾電池**を発明。  
日清戦争の勝利に貢献 (寒冷地でも凍らない電解液)

# 発表内容

1. 乾電池と東京理科大学
2. リチウムイオン蓄電池
3. 次世代 ナトリウムイオン蓄電池

# リチウムとは？

3

Li

リチウム  
Lithium  
6.941

- 元素の1つ
- 原子番号 3番 = 軽い（原子量が小さい）
- 最もイオンになりやすい金属（電圧が3V以上）
- リチウム金属は水や空気と激しく反応する

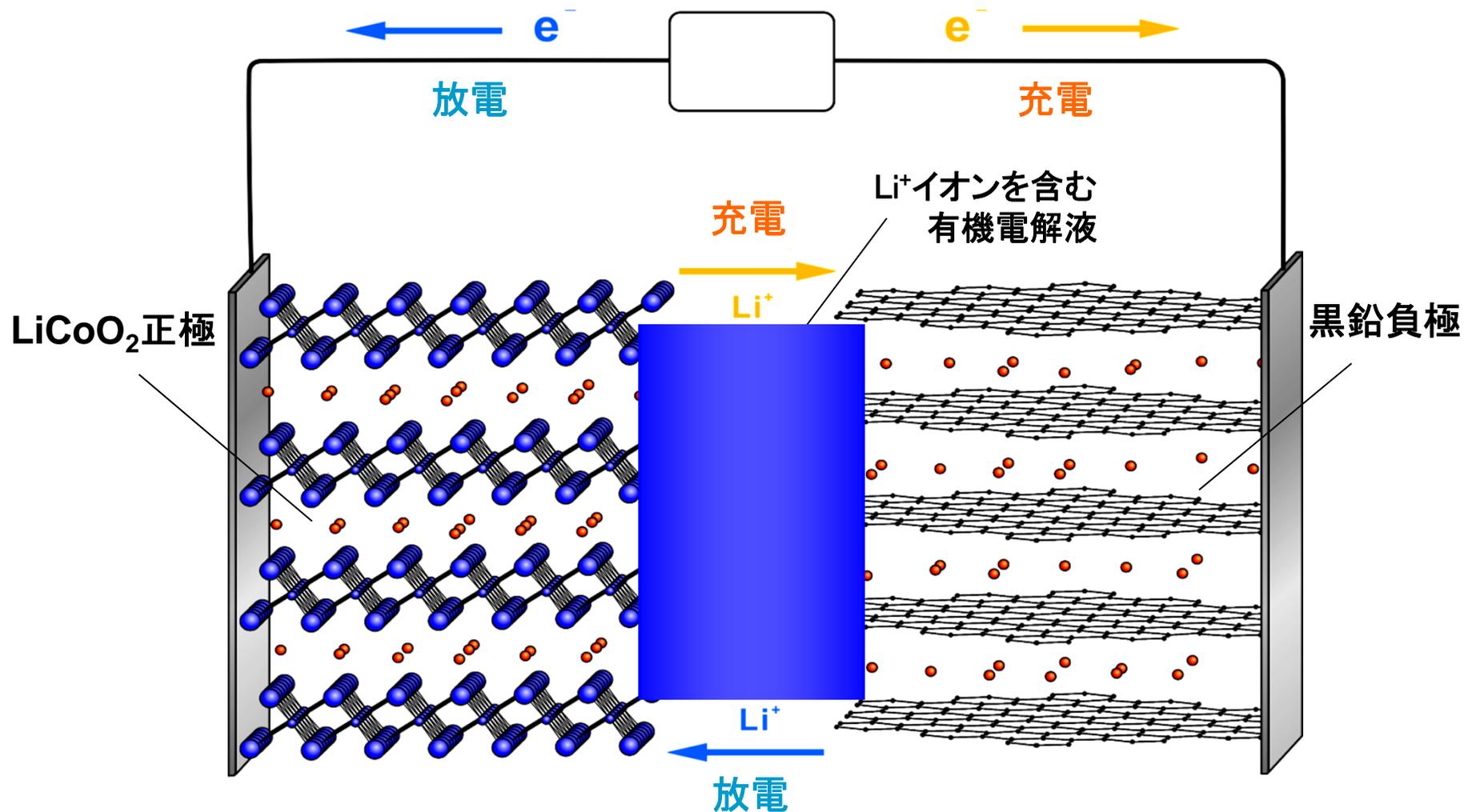
元素の周期表

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57~71 ランタノイド	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89~103 アクチノイド	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							

ランタノイド (57~71)	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
アクチノイド (89~103)	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

# リチウムイオン電池の充放電

電池内では、正極と負極の間をリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) が行ったり来たりする

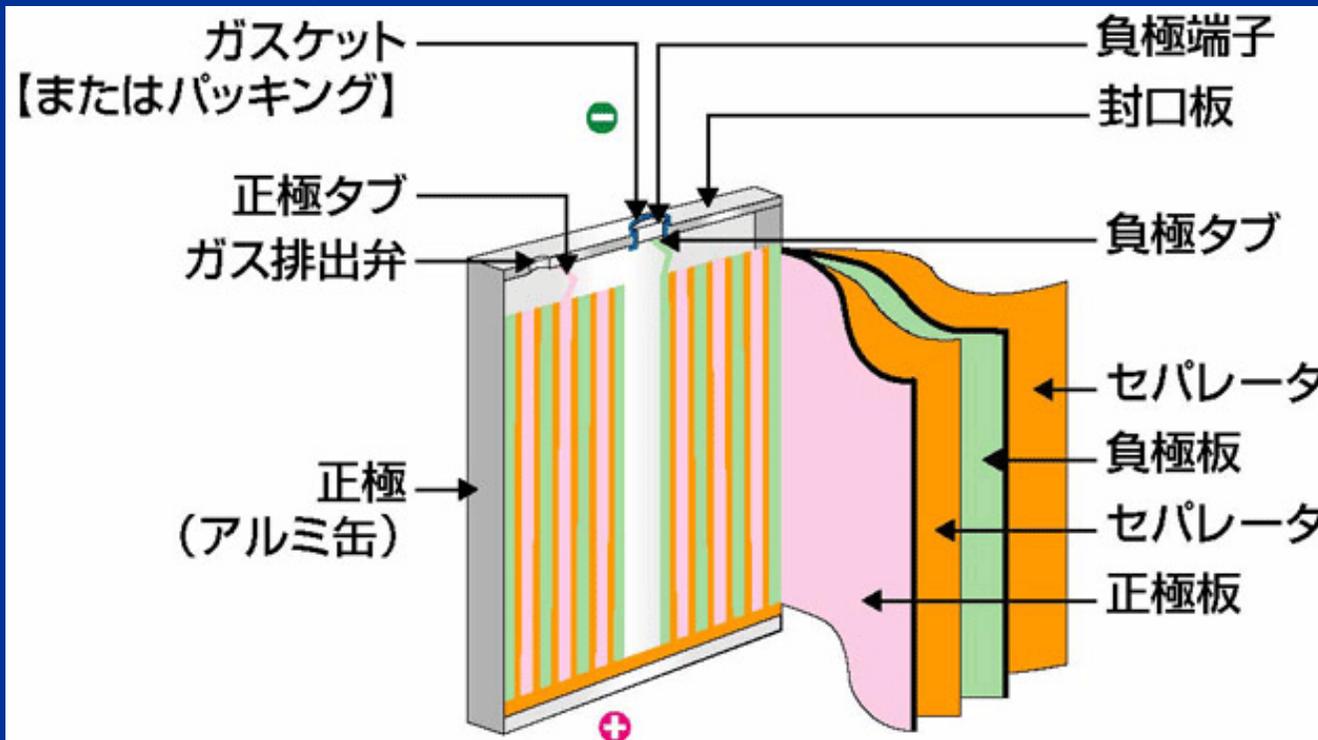


# リチウムイオン電池 (3.7 V)

1991年にソニーが実用化。日本が圧倒的な技術をシェアを有している。

電圧が3.7Vと、ニッケル水素電池などの約3倍の電圧で、軽くて大きな電力を持ち、実用二次電池で、最もエネルギー密度が高い。

携帯電話、ノートパソコン、ビデオカメラ、デジタルカメラなど、モバイル機器になくてはならない最先端の電池。メモリー効果が殆どない。



## 正極材料

$\text{LiCoO}_2$

## 電解液

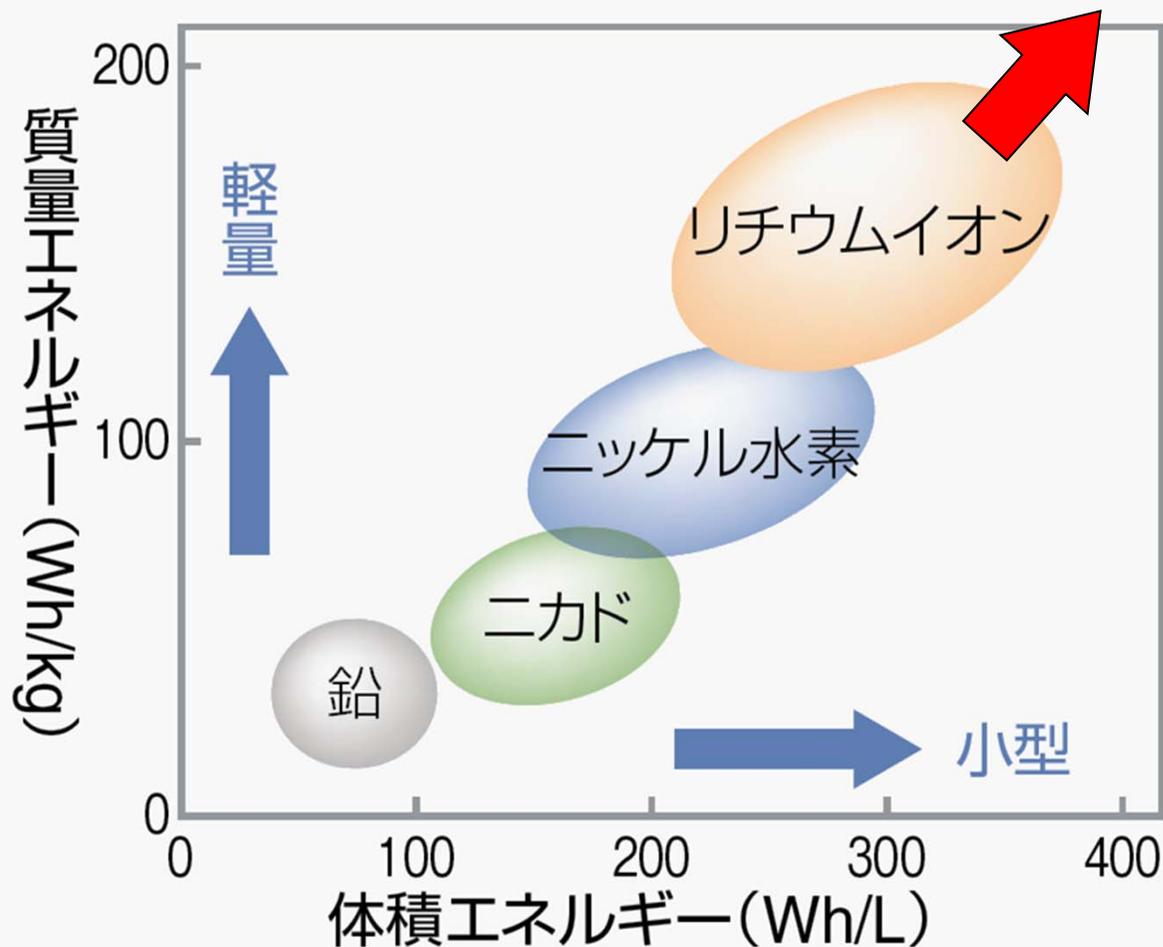
$\text{Li}^+$ イオンが溶けた有機溶媒

## 負極材料

黒鉛

(炭素の層状結晶)

# 「リチウムイオン」が最高の性能



高性能化  
優先の研究

コスト？

資源？

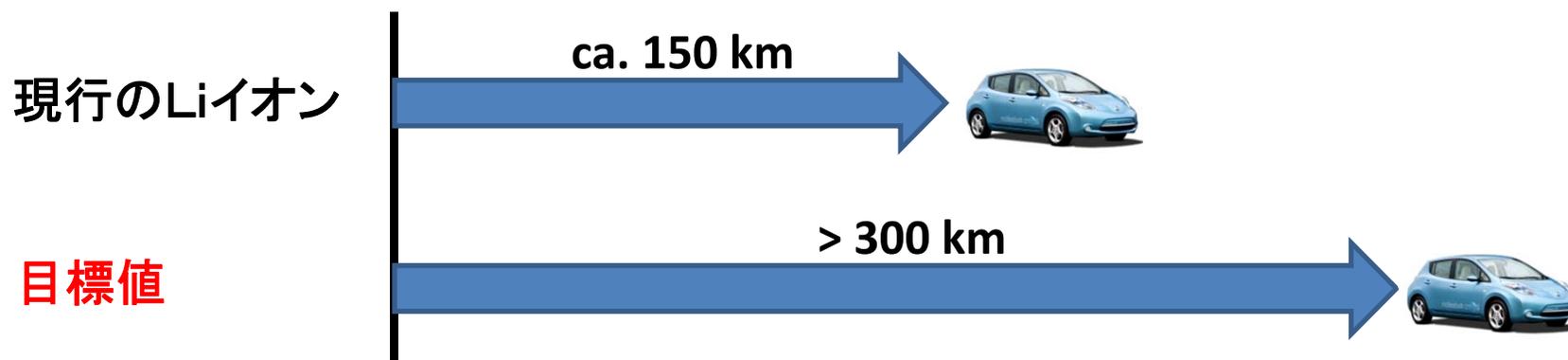
安全性？

〈図3〉 実用2次電池のエネルギー密度の比較

# 一充電あたり走行距離



Electric vehicle (EV) is equipped with Li-ion batteries.



# これからの蓄電池 ～ 車載用大型電源

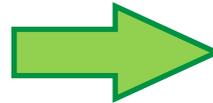
1991 -

携帯型電子機器



Cell Phone – Laptop Computer

2 – 20 Wh



2009 -

プラグイン・ハイブリッド車  
電気自動車



<http://www.mitsubishi-motors.com/>



i-MiEV用バッテリー

160 キロ走行に **16,000 Wh**

1,000 倍の電気容量が必要.

# リチウムイオン電池の安全性は十分か？

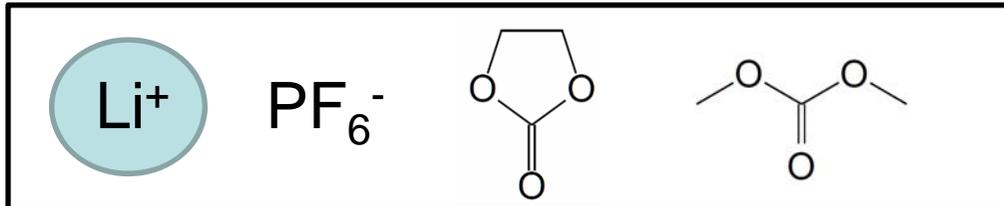


<http://www.mynetcity.com/blog/2006/tips-to-prevent-laptop-battery-explosion/>

- 電池内の**可燃性の有機電解液**に引火し、発火.
- もし、自動車で1000倍のサイズの電池が発火したら...
- エンジンは一モーターで、ガソリンは電池で置き換えるため、**電池の危険性は、ガソリンと同等！！**

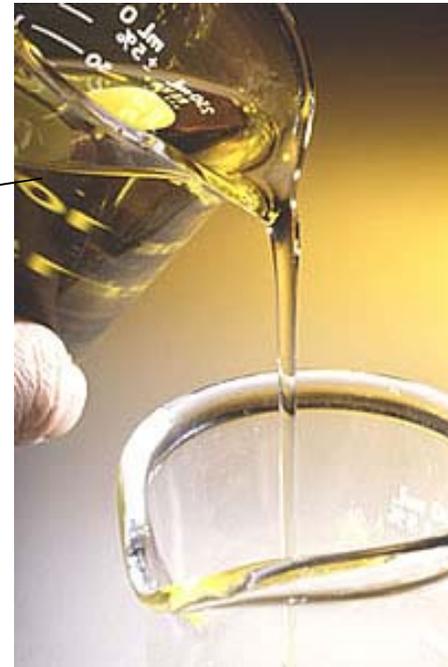
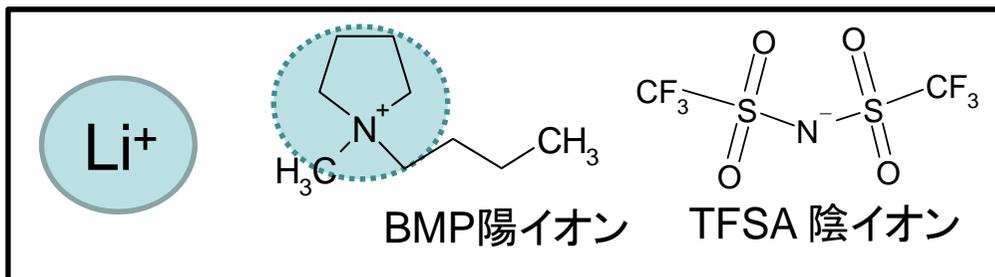
# 難燃性電解液 “イオン液体 (IL)”

一般的な有機電解液～可燃性



イオン液体 (不燃性)

1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide\*



問題点: 有機陽イオン(BMP<sup>+</sup>)が, リチウムイオン(Li<sup>+</sup>)の電池反応を妨害

有機陽イオンの妨害を抑制するための, 電極材料を開発

Ref.) Our group, *Adv. Energy Mater.* (2011), *JACS* (2011).

# 発表内容

1. 乾電池と東京理科大学
2. リチウムイオン蓄電池
3. 次世代 ナトリウムイオン蓄電池

# 新型電池の基礎研究

1980年 **(30年前)**

テキサス大 Goodenough教授らが、リチウムイオン電池の材料を発見  
当時は学会で全く注目されない  
「4 Vの電池は、電解液の分解が起こり実用化が不可能」,

2009年～

リチウムイオン電池が携帯電子機器電源として普及,  
自動車電源としての量産が始まる

・  
・  
・

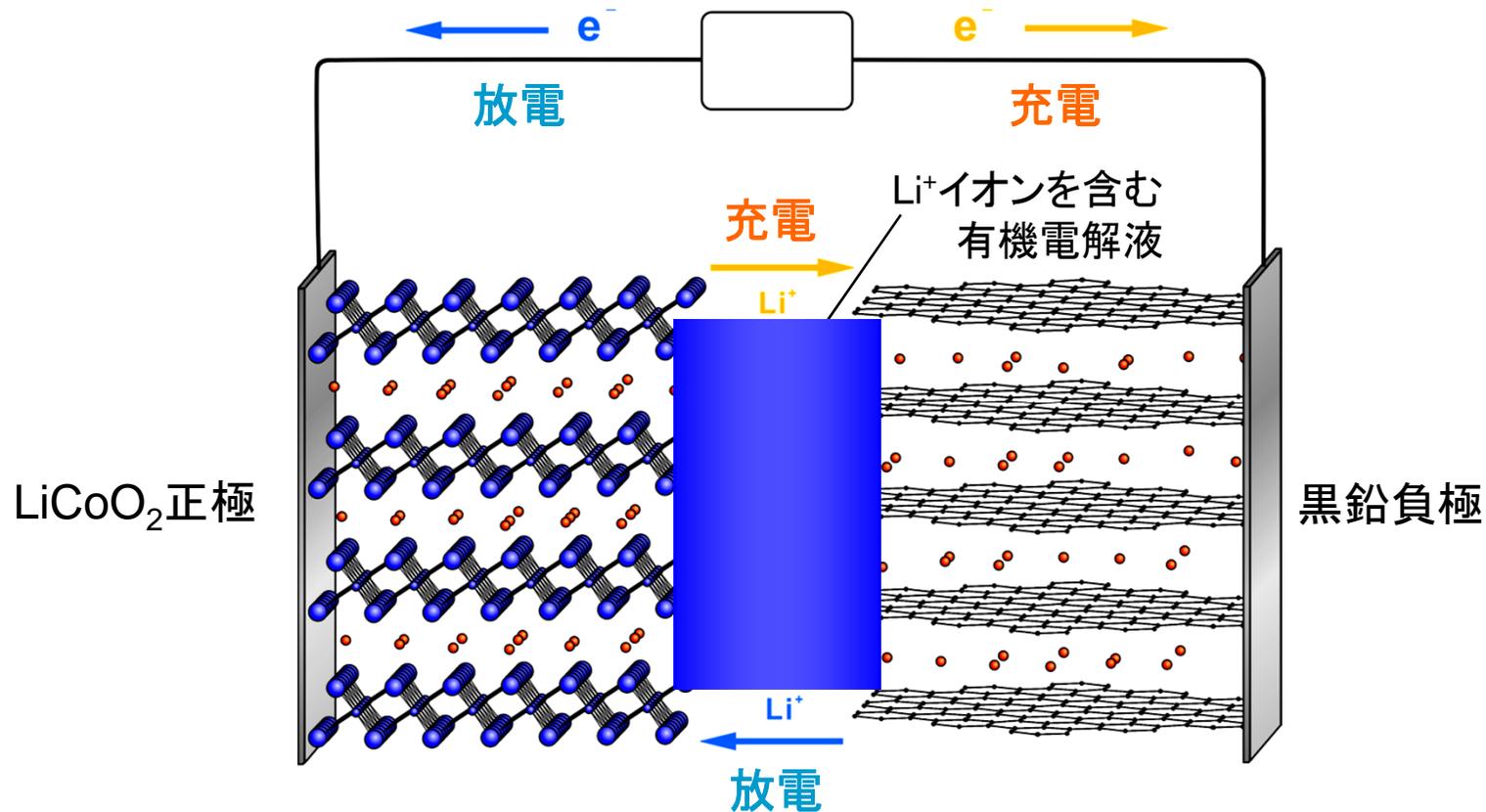
2009年

XXXX 大学 YYYYY研究グループが、ZZZZ電池の材料を発見  
学会では全く注目されない, 「Naは原子量が大い、安全性が低いはず」

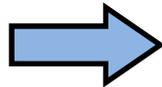
20xx年 **(30年後)**

新型電池誕生? 普及? 30年前の不可能が可能となる技術?

# リチウム を ナトリウム に置き換えた電池



Li<sup>+</sup>をNa<sup>+</sup>に置き換えたのが  
**ナトリウムイオン二次電池**



アイデアは単純だが、蓄電容量と寿命を  
両立することが従来まで不可能であった

**例えば、黒鉛にNa<sup>+</sup>は挿入されない。  
NaCoO<sub>2</sub>の蓄電容量はLiCoO<sub>2</sub>の場合の半分。**

# リチウムの次は？ 周期表を見ると...

水素イオン電池  
(ニッケル水素電池)



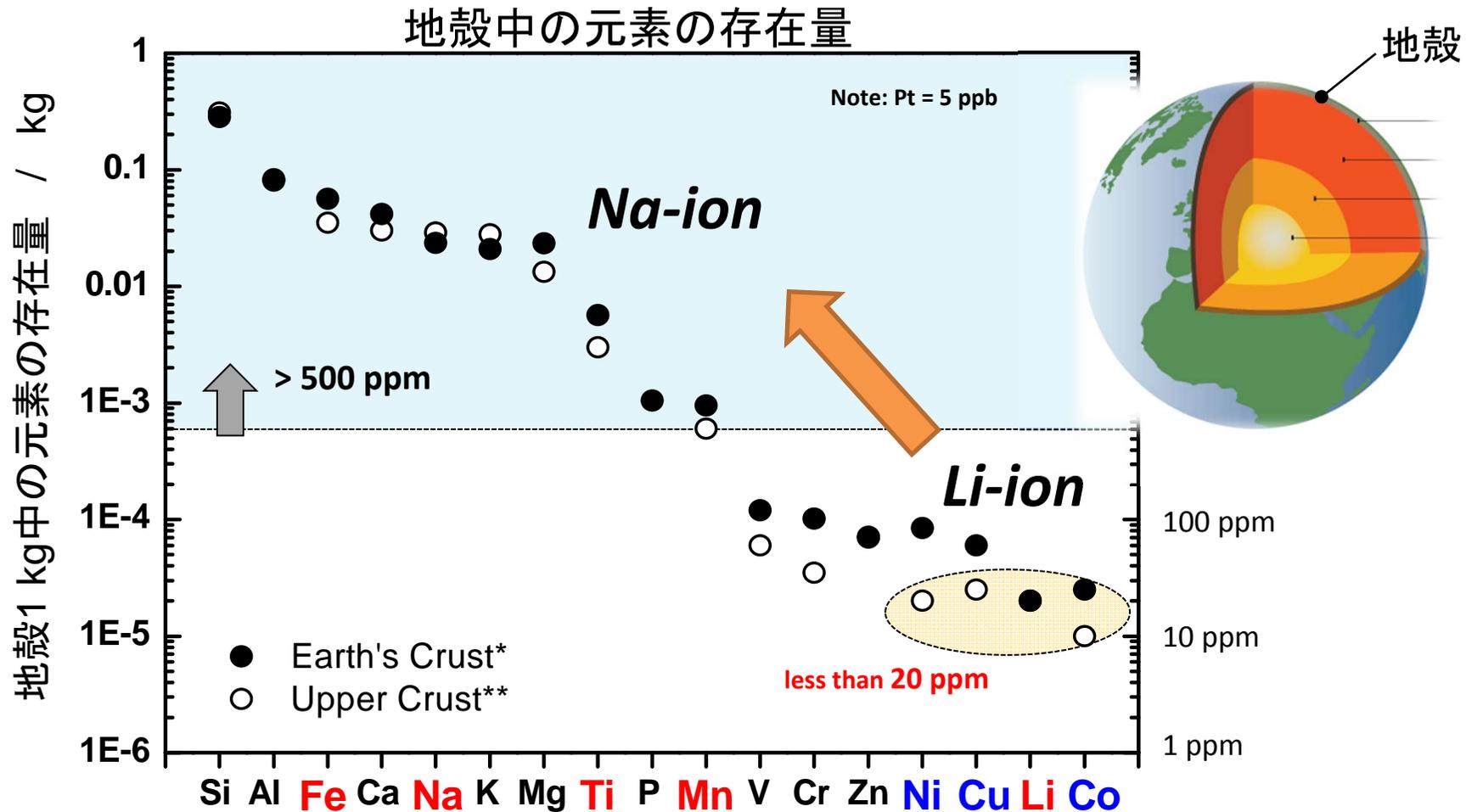
リチウムイオン電池



ナトリウムイオン電池

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1 H							
2	3 Li	4 Be						
3	11 Na	12 Mg						
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru
6	55 Cs	56 Ba	57~71 ランタノイド	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os
7	87 Fr	88 Ra	89-103 アクチノイド	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs

# リチウム, コバルトはレアメタル

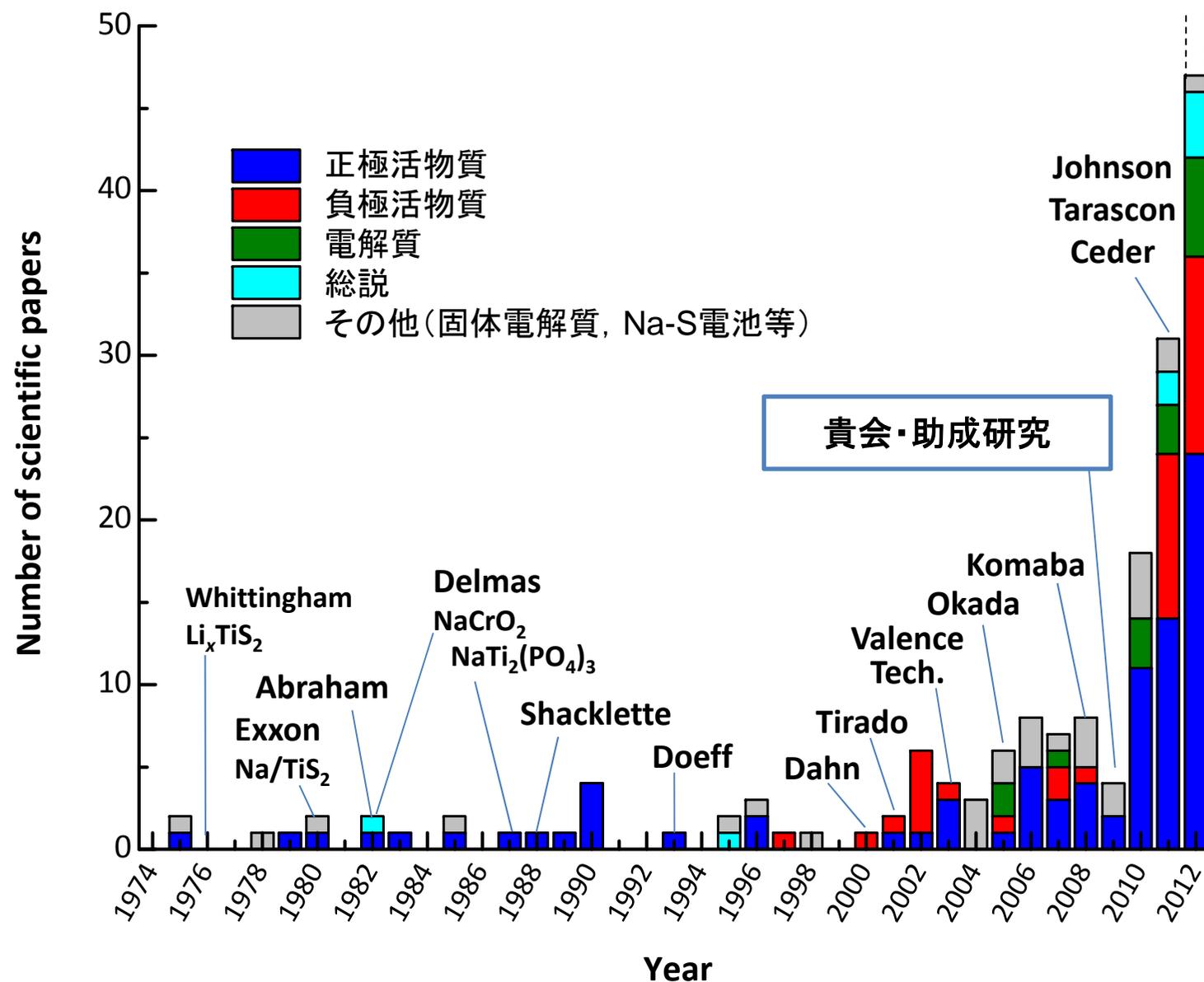


リチウム, コバルト, 銅, ニッケルはリチウムイオン電池に必要

\*CRC Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals, CRC Press, Boca Raton, FL, (1989).

\*\*S.R. Taylor, S.M. McLennan, *The continental crust: Its composition and evolution*, Blackwell Sci. Publ., Oxford, 330 pp. (1985).

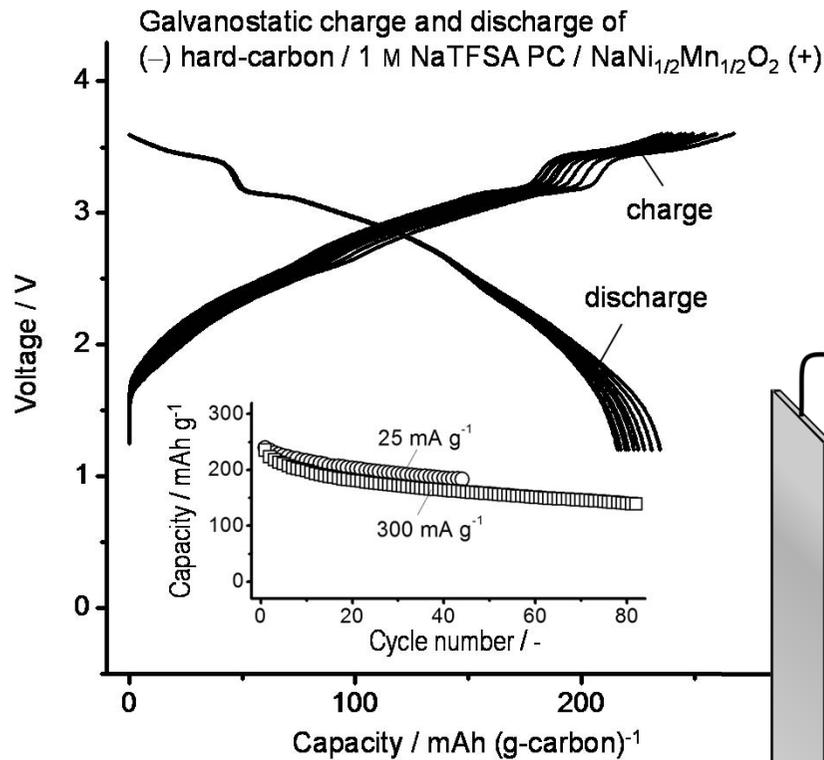
# Reports on Na battery materials



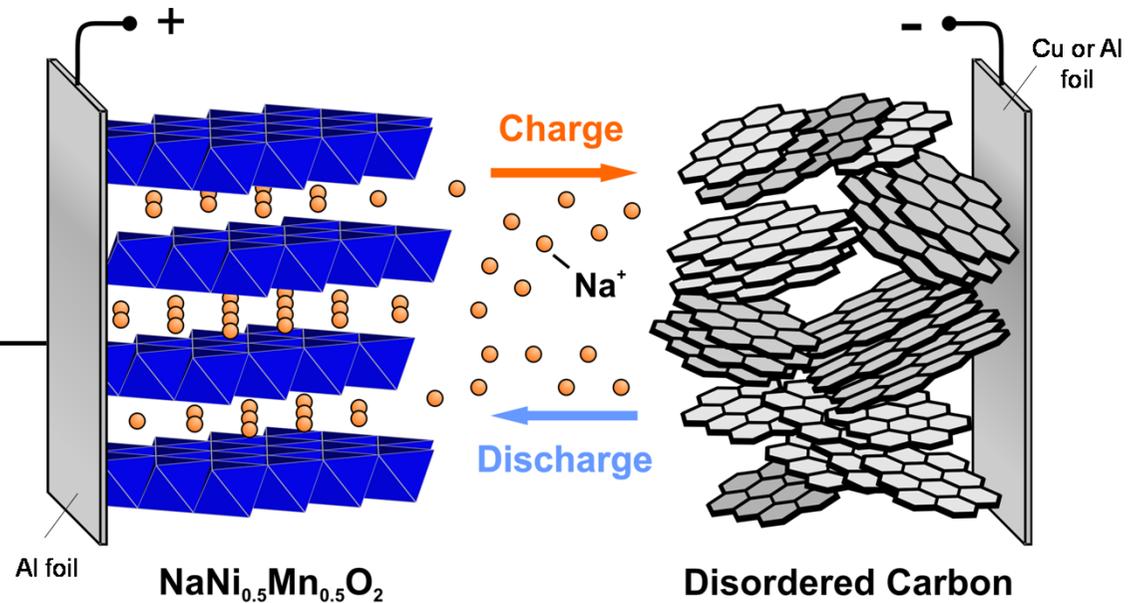
Note: Data are based on Web of Knowledge on Oct. 3 2012 and summarized by Mr. H. Yoshida.

# 理大発： 新型ナトリウムイオン電池

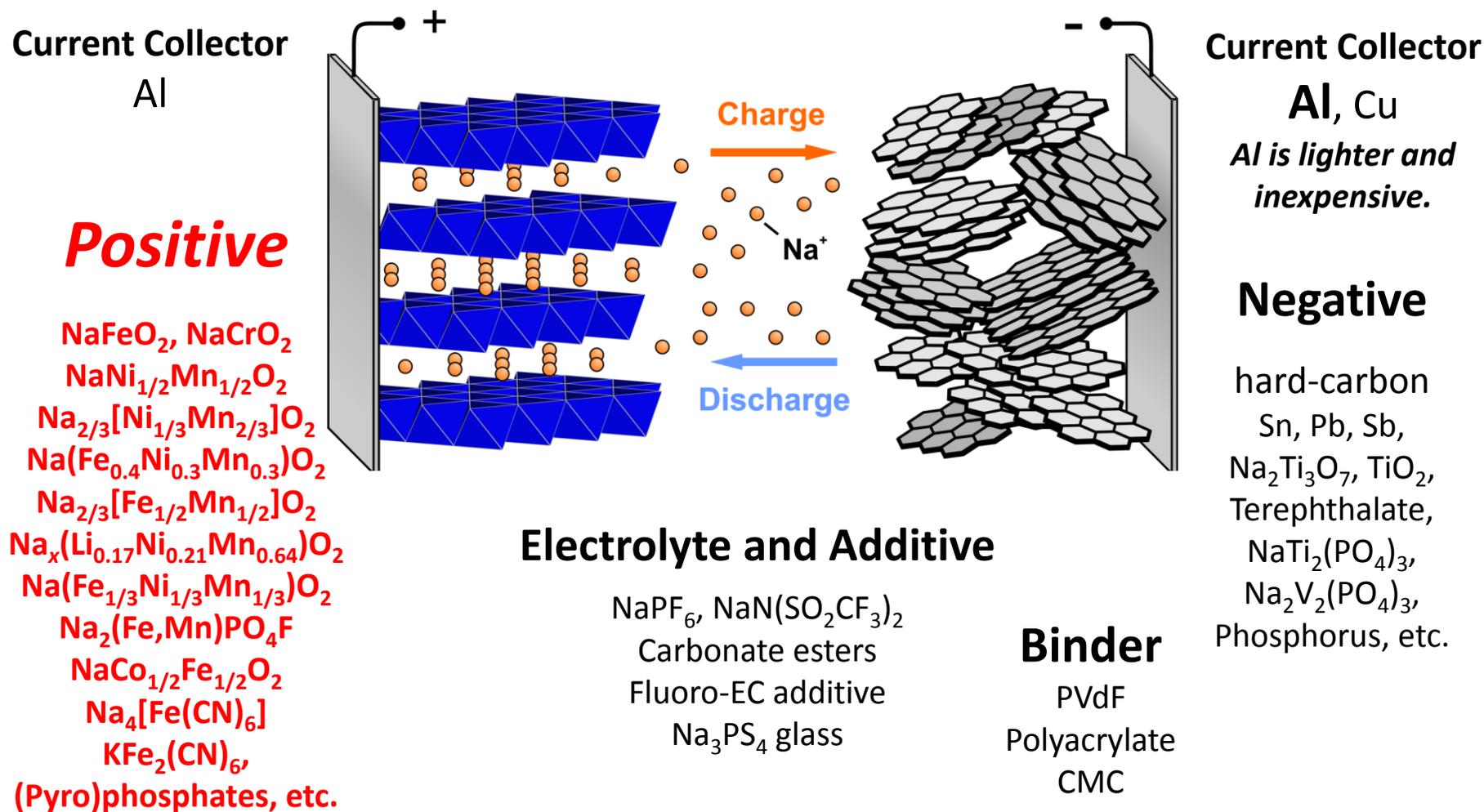
過去に成功例のない新型3ボルト級電池の安定充放電  
環境調和型材料をベースにした低コスト電池で、追従研究が始まっている



充放電では正・負極間で $\text{Na}^+$ イオンが移動  
電極活物質となる新宿主材料の開発に成功



# Progress of Na-ion batteries

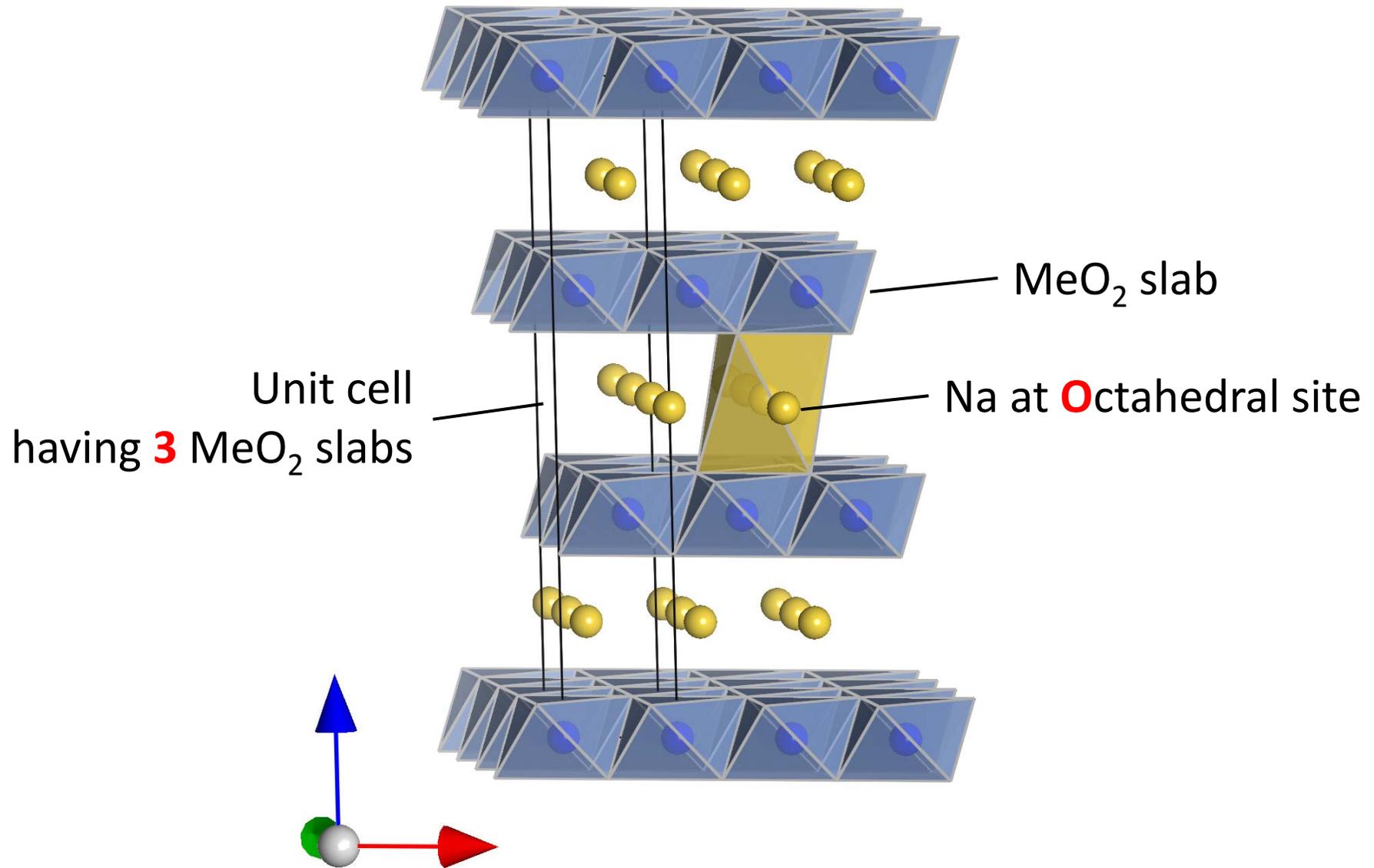


*Our group; Electrochem. Comm. (2008, 2010, 2011, 2012), ECS Trans. (2009), Adv. Funct. Mater. (2011), ACS Appl. Mater. Interfaces (2011), Electrochem. (2012), Inorg. Chem. (2012), Nature Mater. (2012) etc.*

# Na-ion電池正極用の遷移金属酸化物

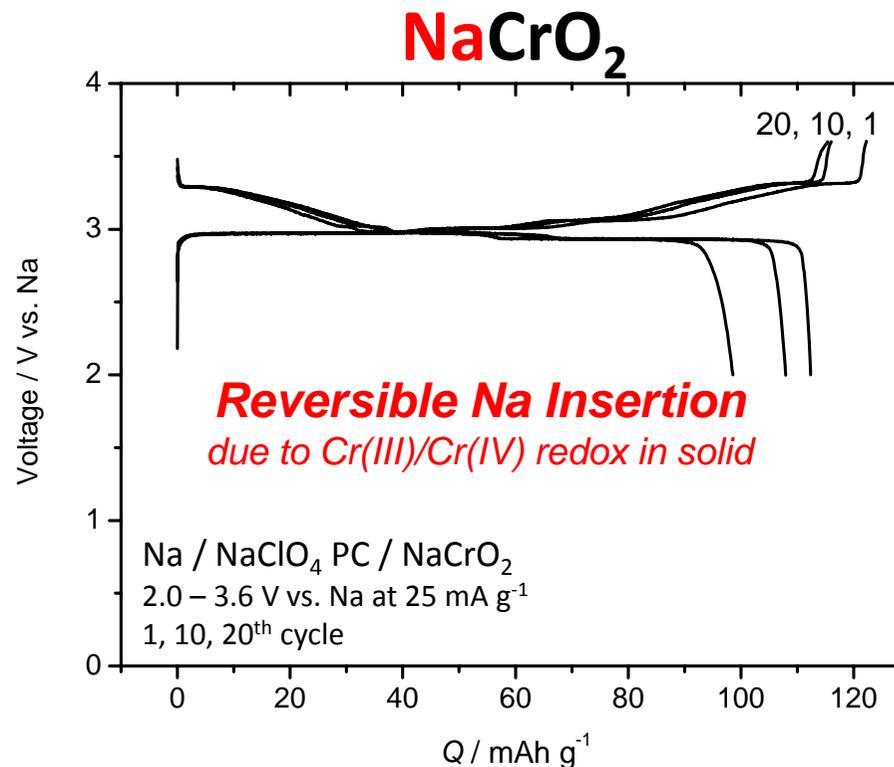
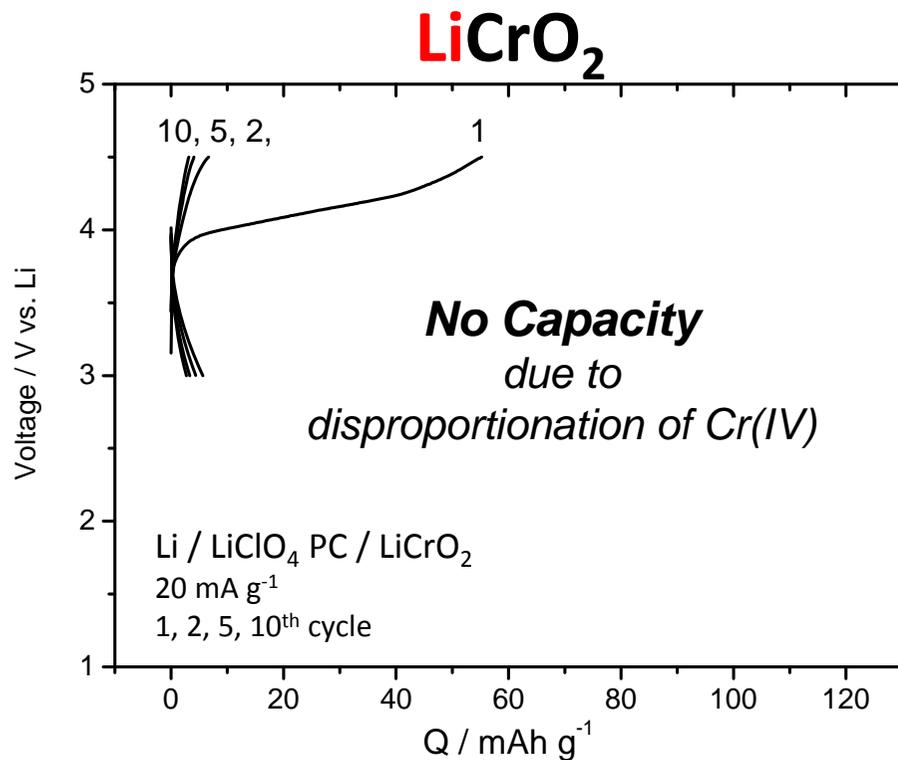


# O3-type $\text{NaMeO}_2$ (same as $\text{LiCoO}_2$ )



# Li and Na systems are not identical.

*Electrochem. Commun.*, **12**, 355-358 (2010).



Despite of the same crystal structure, layered Cr oxides with **Li and Na are inactive and active**, respectively.

# How safe is Na-ion?

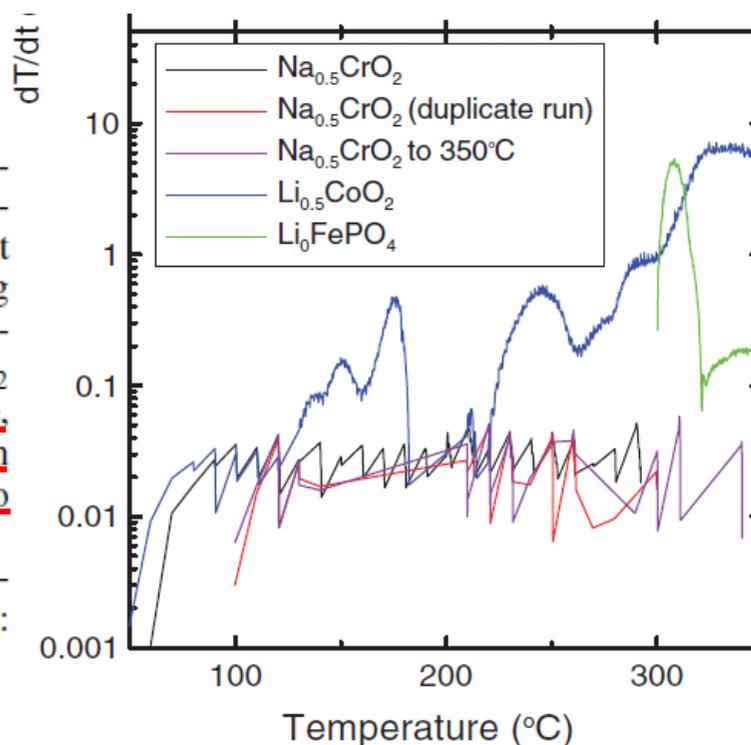
*Electrochemical and Solid-State Letters*, 15 (1) A1-A4 (2012)  
1099-0062/2012/15(1)/A1/4/\$28.00 © The Electrochemical Society

## NaCrO<sub>2</sub> is a Fundamentally Safe Positive Electrode Material for Sodium-Ion Batteries with Liquid Electrolytes

Xin Xia\* and J. R. Dahn\*\*,Z

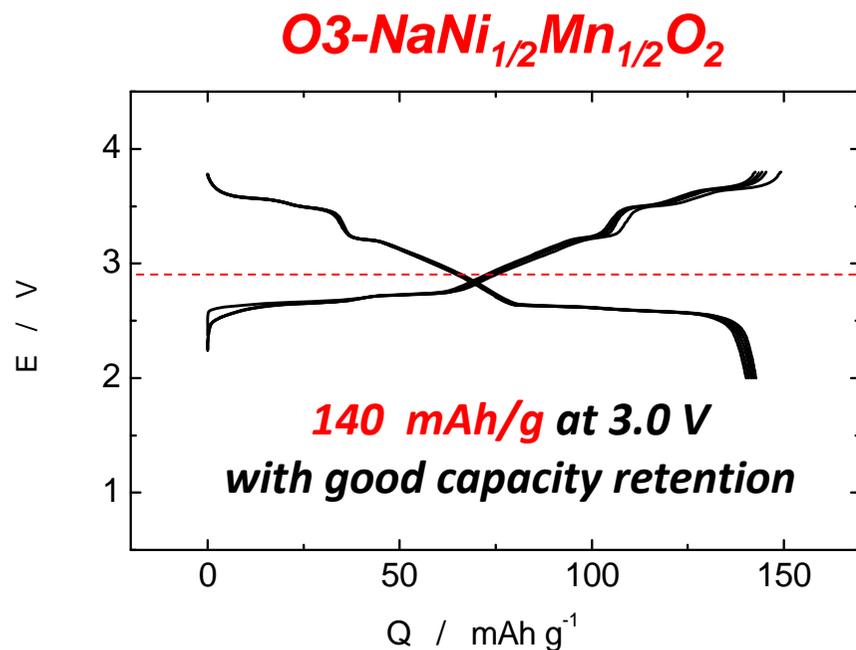
As it is well-known, deintercalated Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> shows high reactivity in solvents due to the oxygen release from the decomposition of Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> at elevated temperature and subsequent solvent combustion.<sup>1</sup> Deintercalated LiFePO<sub>4</sub> is very stable due to the strong bonding between O<sup>2-</sup> and P<sup>5+</sup> in (PO<sub>4</sub>)<sup>3+</sup>,<sup>14</sup> but it still shows some limited reactivity in solvent at sufficiently high temperature.<sup>15</sup> Na<sub>0.5</sub>CrO<sub>2</sub> shows an even less reactivity than Li<sub>0</sub>FePO<sub>4</sub>, and to our knowledge, this is the first time a de-intercalated layered compound has shown no exothermic behaviour during heating in non-aqueous solvent to 350°C.

The top panel of Figure 3 shows the self-heating rate vs. temperature of 100 mg of Na<sub>0.5</sub>CrO<sub>2</sub> in the same mass of 1M NaPF<sub>6</sub> /EC:

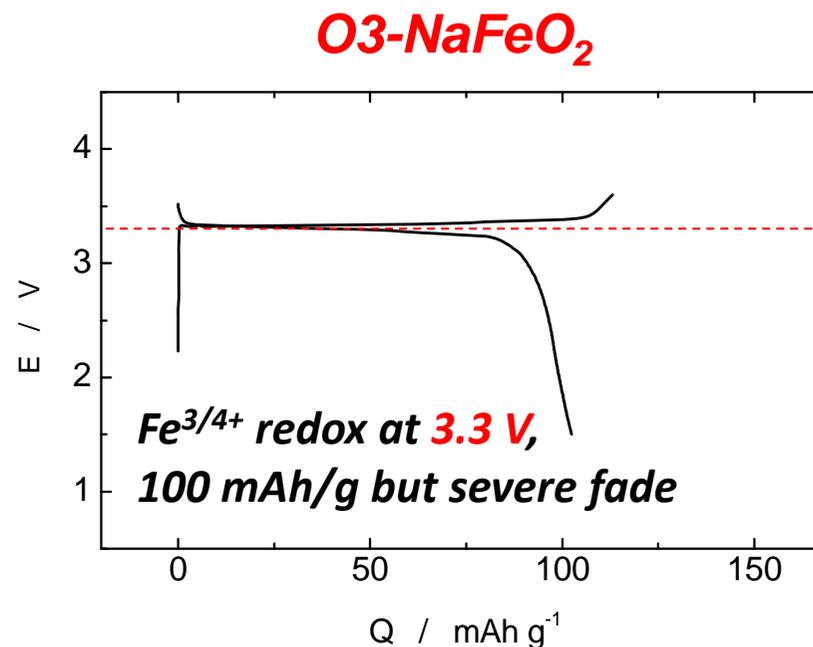


**Figure 3.** Self heating rate (SHR) vs. temperature of 100 mg Na<sub>0.5</sub>CrO<sub>2</sub>, Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> or Li<sub>0</sub>FePO<sub>4</sub> in the same mass of EC: DEC (1:2 v/v) or 1M NaPF<sub>6</sub> in EC: DEC (1:2 v/v), and the electrolyte itself. The legend indicates which curve corresponds to which sample. Some experiments on Na<sub>0.5</sub>CrO<sub>2</sub> were repeated three times as indicated.

# Previous reports on positive electrode



Our group, *ECS Trans.* (2009), and *Inorg. Chem.* (2012).



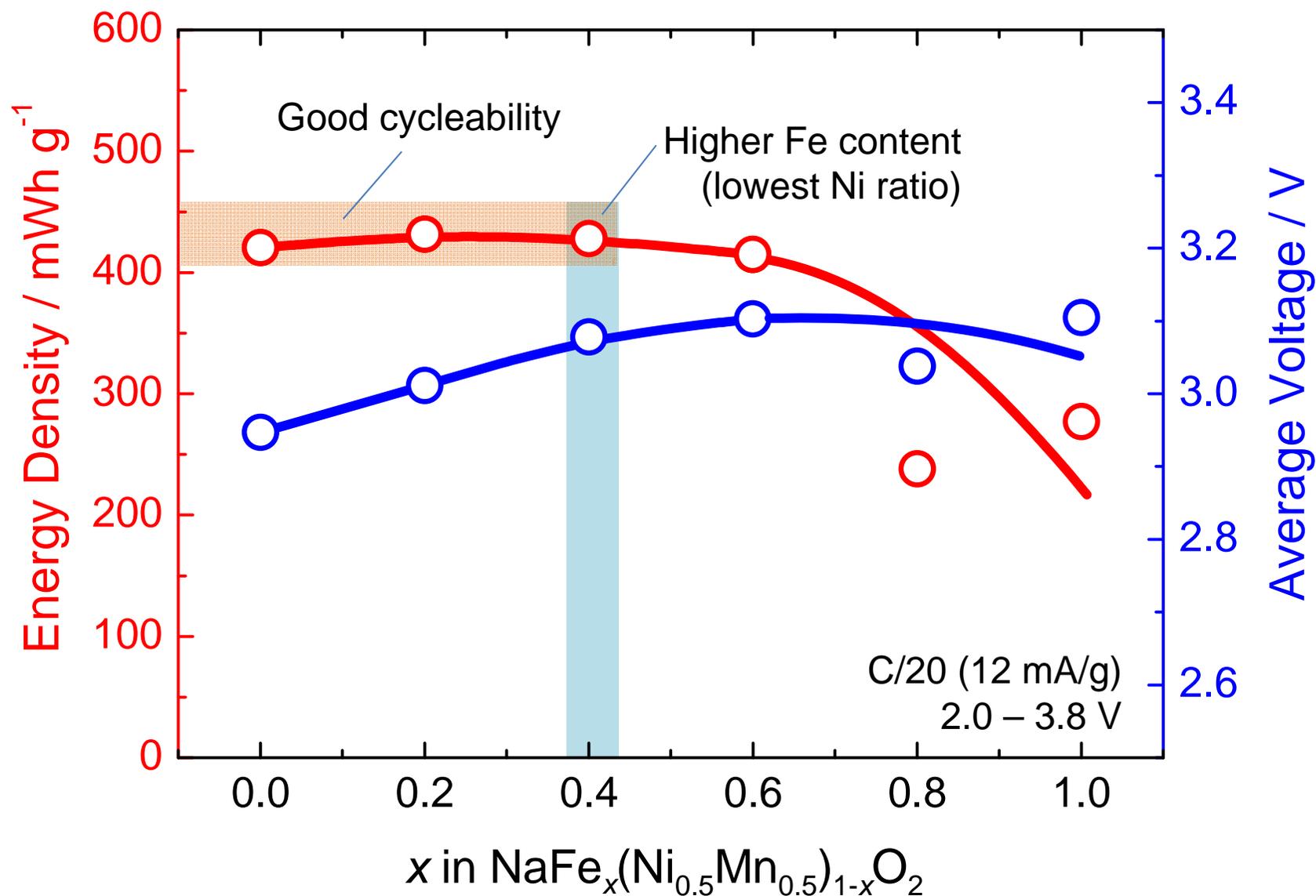
S. Okada *et al.*, *210th ECS Meeting* (2006).  
Our group, *Electrochemistry* (2012).



Synthesis and electrochemical Na extraction of their solid solution,

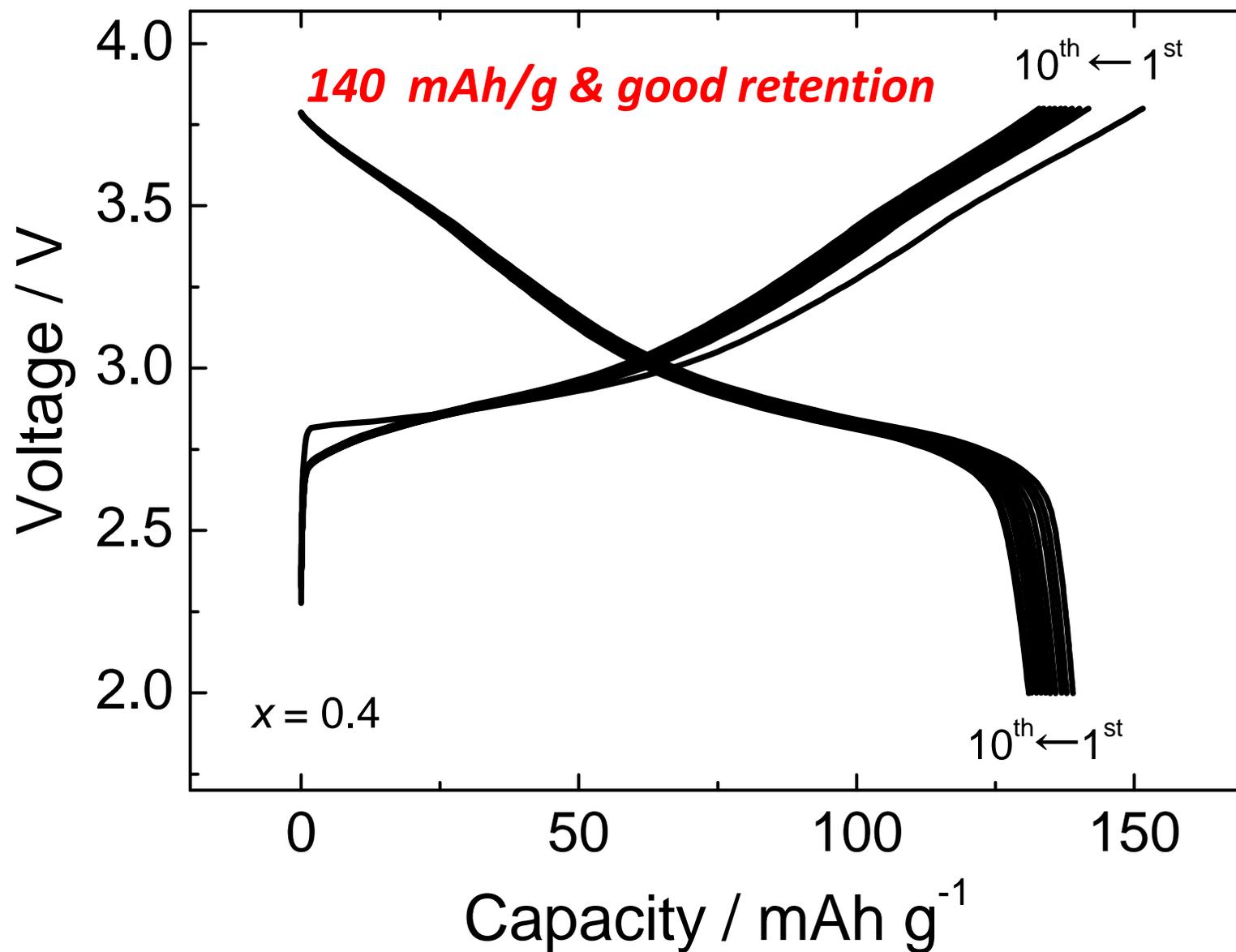


# Energy Density and Average Voltage of $\text{NaFe}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$



*It is possible to substitute Fe for Ni/Mn without loss of energy density.<sup>27</sup>*

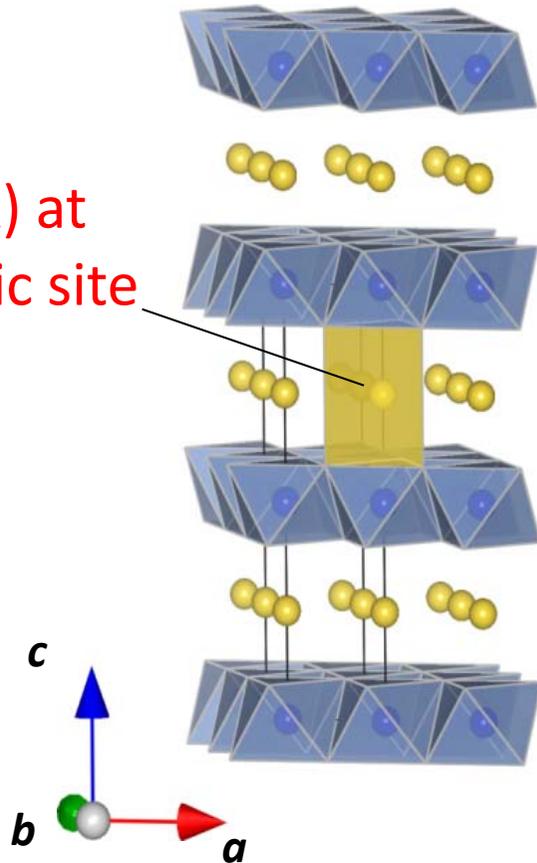
# Charge and Discharge curves of $\text{NaFe}_{0.4}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.6}\text{O}_2$



# P2- and O3-type structure

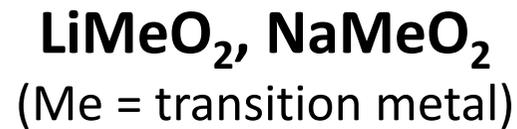
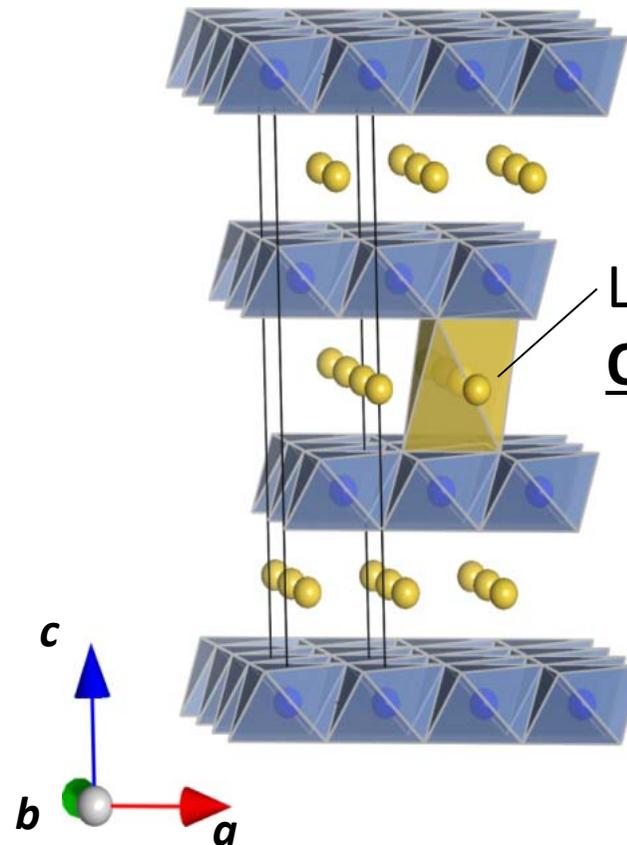
## P2-type

Na (or K) at  
Prismatic site

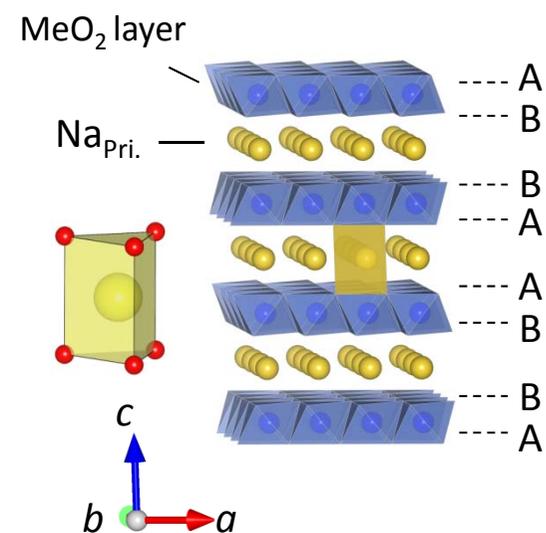
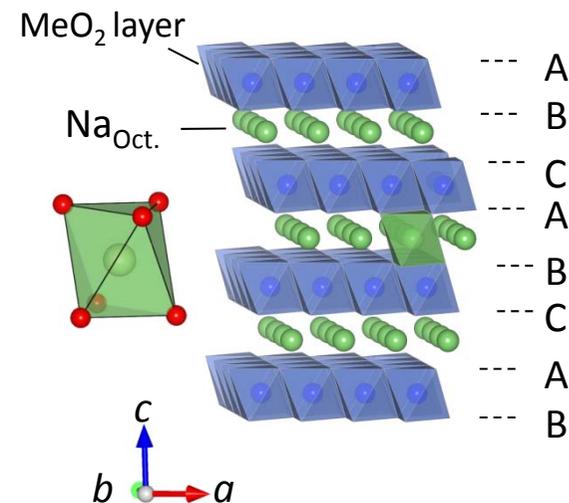
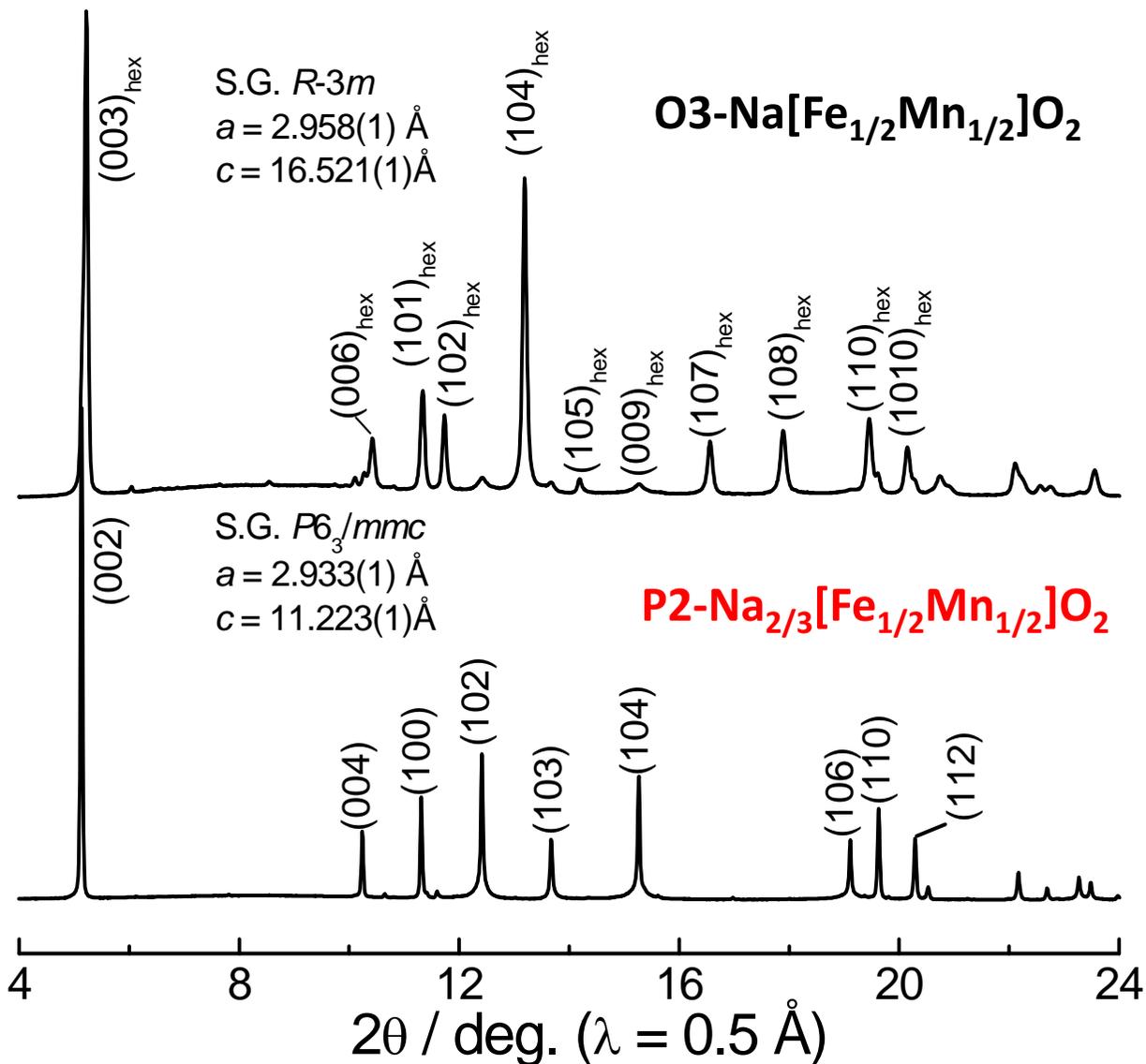


## O3-type

Li or Na at  
Octahedral site



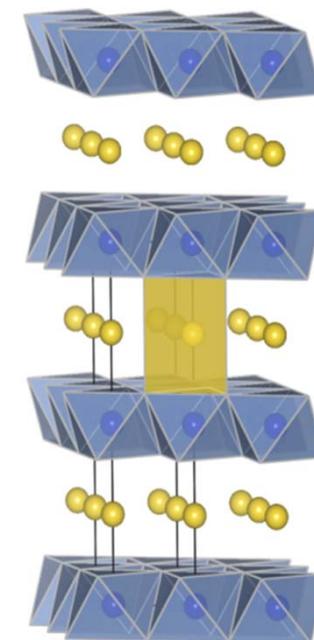
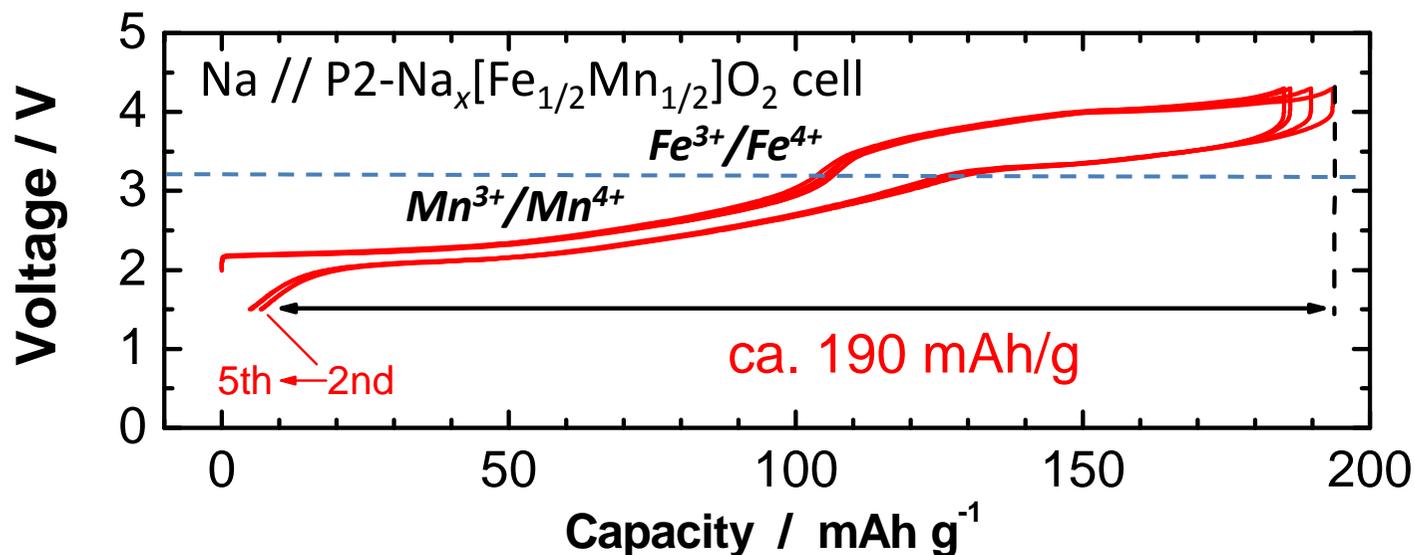
# Synchrotron XRD of $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$



Both O3- and P2-type  $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  were successfully prepared.

# P2-Na<sub>x</sub>[Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>

N. Yabuuchi, S. Komaba *et al.*, *Nature Materials* (2012).

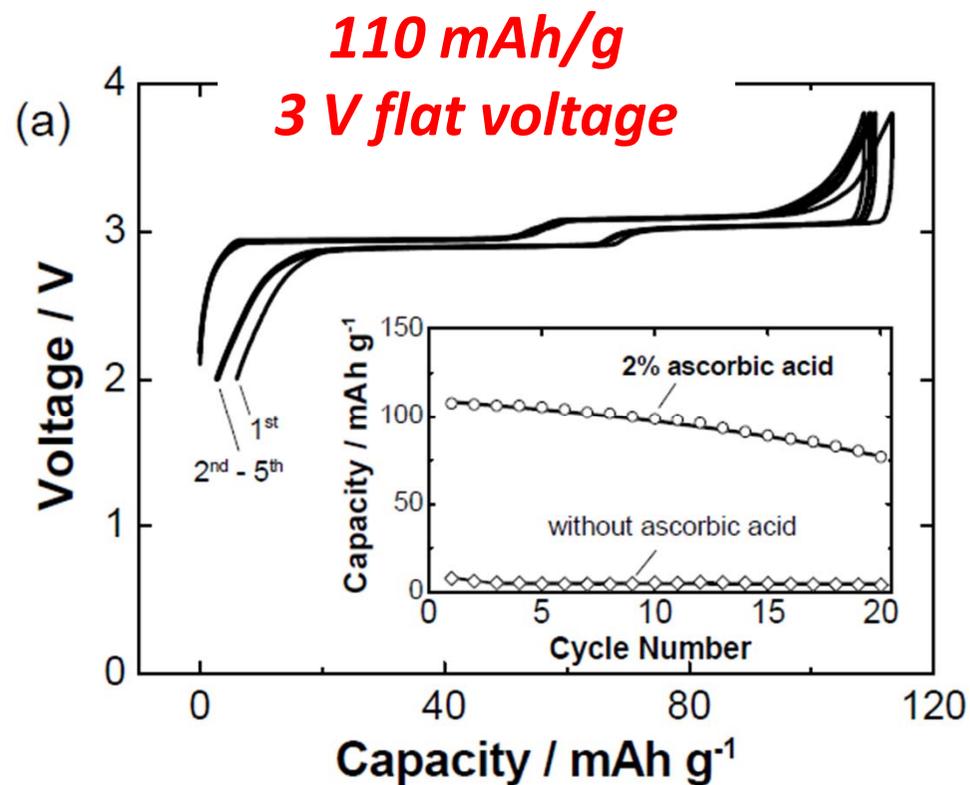
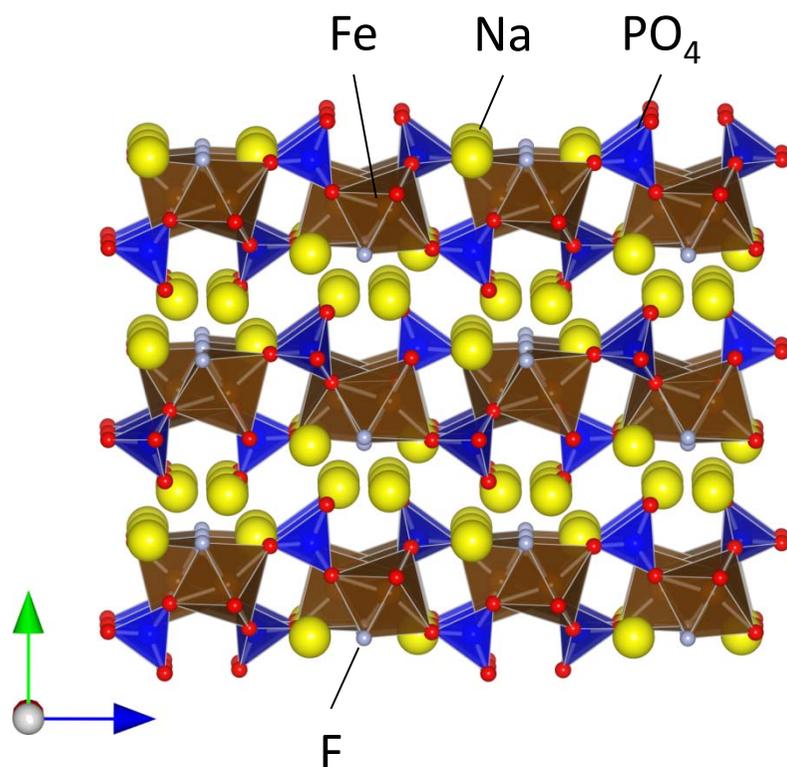


From XAFS and Mössbauer



From XRD,  
phase transition reversibly occurs between **P2** and **OP4** stacking.

# $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ : Structure and Na insertion



Y. Kawabe, S. Komaba, et al., *Electrochem. Commun.* (2011).

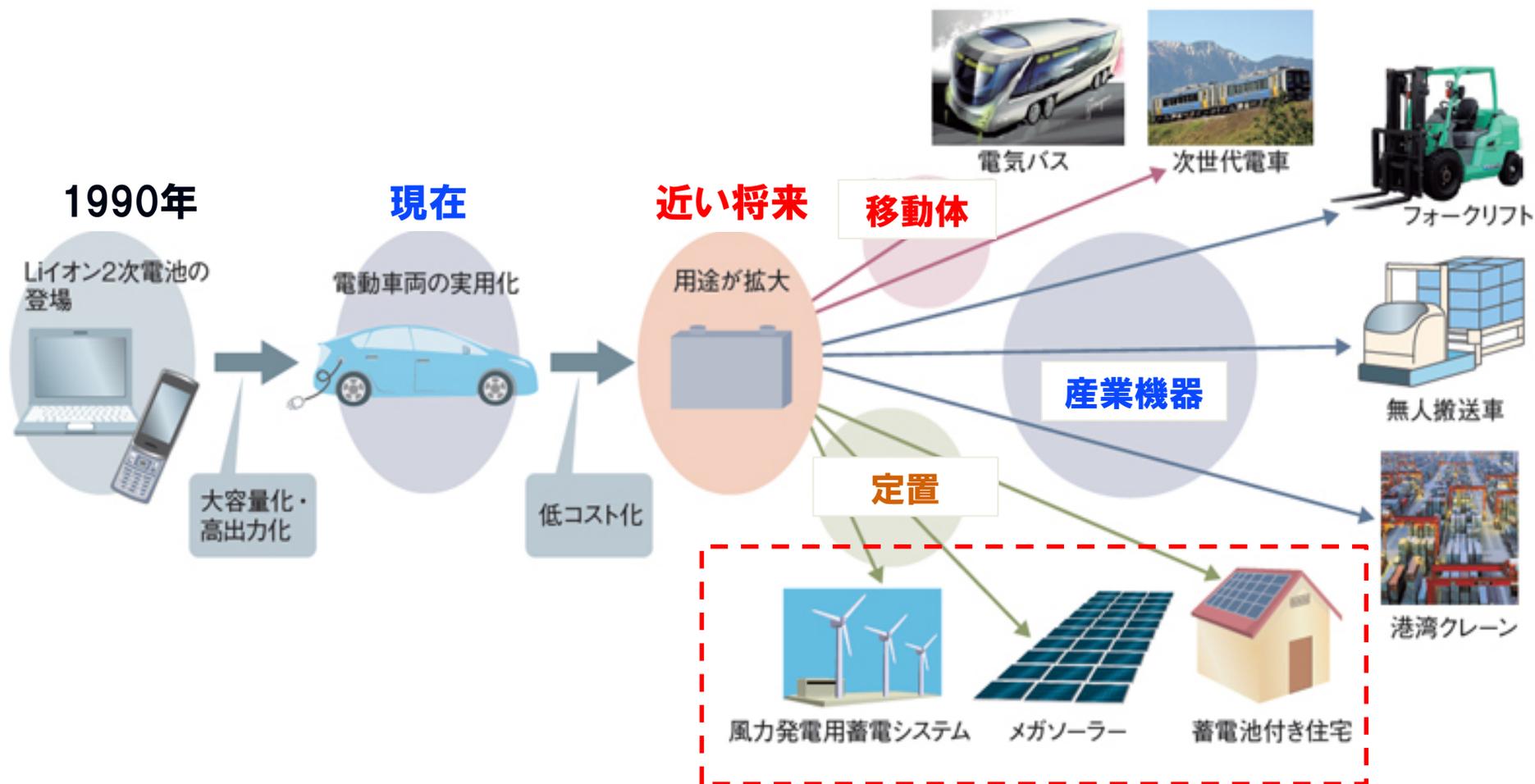
# Comparison between Li- and Na-ion

	Li-ion	Low-priced Li-ion	Na-ion
(+) Foil	Al	Al	Al
(+) Material	LiCoO <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NaFePO <sub>4</sub> F Na <sub>2/3</sub> (Fe,Mn)O <sub>2</sub> etc.
Electrolyte	Li-EC-DMC	Li-PC	Na-PC
(-) Material	Graphite	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Hard-carbon
(-) Foil	Cu	Al	Al
Voltage	3.7 V	2.5 V	2.9 V
Energy density	⊙	△	○
Power density	△	○	⊙
Safety	△	⊙	???

Minor metal; Li, Co, Ni, Mn...

Advantage and Disadvantage<sup>2a</sup>

# 電池価格の低下と用途拡大



電動車両の量産が進めば、電池コストは下がる。  
今後、自動車以外の移動体や産業機器、定置向けと、用途が急速に拡大する可能性がある。

定置は、低コスト蓄電池が必要

ナトリウムイオン蓄電池への期待

# まとめ

- 蓄電池は、環境、エネルギー技術におけるキーデバイス
- リチウムイオン電池の経験から、ナトリウムイオンへ展開
- 正極の遷移金属酸化物の材料研究が、レアメタルフリー電池実現の鍵を握る