

ナトリウムイオン電池の電極特性と全固体電池の試作

キーワード：ナトリウム，正極，層状化合物，高分子電解質，全固体電池 報告書番号：Q12011

背景

リチウムイオン電池 (LIB) は多様な用途の電源として使用されている。LIB の原料である炭酸リチウムは南米、オーストラリア、中国などに局在しているため、今後使用が増えた場合安定した供給には懸念がある。一方ナトリウム電池の原料であるナトリウムは海水中に豊富に存在しているため、安定した供給が期待される。ナトリウム電池の研究は LIB に比べ未だ黎明期で、同一結晶構造のナトリウム正極酸化物において異なった充放電特性が報告されている^[1,2]。そのため同一条件でナトリウム正極酸化物の性能比較が材料選定には必要となる。また LIB と同様に可燃性の有機電解液を使用しているナトリウム電池の安全性も課題である。

目的

ナトリウム正極酸化物を合成し、結晶構造、エネルギー密度などの基本特性を、有機電解液を用いて同一の条件で把握し、安全性の高い全固体電池への展開を検討する。

主な成果

1. リチウム正極酸化物 LiCoO_2 とナトリウム正極酸化物 NaCoO_2 の比較

リチウムイオン、ナトリウムイオンを電気化学的に挿入、脱離できる LiCoO_2 、 NaCoO_2 を合成し X 線回折測定を行い、両者はともに層状化合物で結晶構造 (図 1) を精密化できた。しかし、空気中の安定性を比較すると、 LiCoO_2 は安定であるのに対し、 NaCoO_2 は空気中の水分と反応するので、水分管理下の取り扱いが必須であった。

2. ナトリウム正極酸化物の基本特性

固相法により 4 種類のナトリウム正極酸化物 NaMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$) を合成し、X 線回折測定を行い、合成した酸化物を同定しすべて単一相であった。有機電解液、金属ナトリウムを用いて正極酸化物の放電特性を同一条件のもとで調べた (図 2)。含有する遷移金属によって結晶系、エネルギー密度などが異なり、正極の基本特性を系統的に把握した (表 1)。今回比較した正極では単一遷移金属ではなく、Ni と Fe を固溶させた $\text{NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ のエネルギー密度が最も高かった。

3. 安全性が高い高分子固体電解質を用いた全固体電池の試作

従来報告があるナトリウム欠損した $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ ^[3] の全固体電池よりも高エネルギー密度が期待できるナトリウム欠損のない NaCoO_2 を合成し、高分子固体電解質を用いて全固体電池を試作した結果、これらの組み合わせで充放電が可能であった (図 3)。

今後の展開

炭素負極とナトリウム欠損のない正極を用いた全固体ナトリウムイオン電池の充放電

可能性を検証する。また国内外の動向に注視しながら、正極中の遷移金属を Co から Ni、Fe 等を用いた複数の遷移金属を固溶させた正極材料へ展開して物質探索を行う。

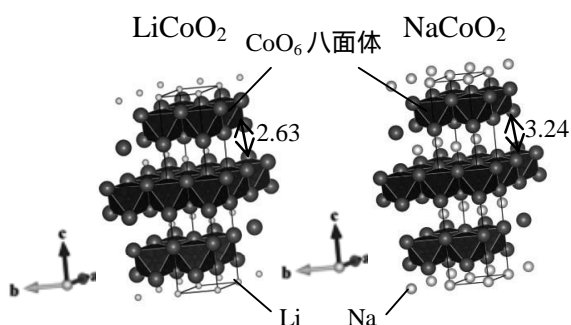


図1 LiCoO₂とNaCoO₂の結晶構造
リチウムイオン(0.59 Å)とナトリウムイオン(1.02 Å)でイオン半径が異なるものの、LiCoO₂とNaCoO₂の結晶系は菱面体晶であった。

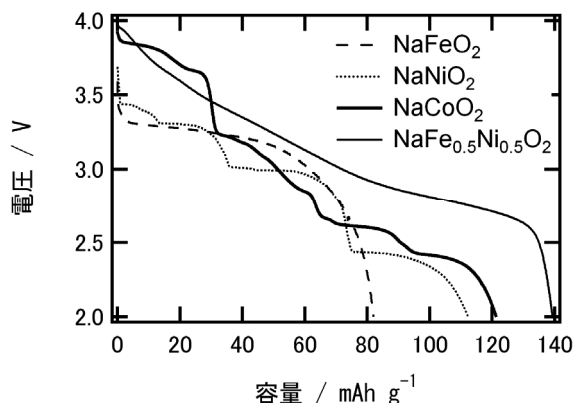


図2 合成した各種ナトリウム正極酸化物の初期放電曲線

NaMO₂ (M=Co, Ni, Fe)の25 °Cでの放電曲線を示し、遷移金属元素によって正極の放電特性が異なった。容量は正極活物質の重量あたりの値である。

表1 ナトリウム正極酸化物の基本特性
NaMO₂ (M=Co, Ni, Fe) は、元素ごとに結晶系、容量、平均電圧、エネルギー密度、真密度が異なり、単一遷移金属を用いた正極よりNiとFeを固溶させた正極が高いエネルギー密度を示した。

M (NaMO ₂)	Co	Fe	Ni	Ni _{0.5} Fe _{0.5}
結晶系	菱面体晶	菱面体晶	単斜晶	菱面体晶
放電容量 (mAh/g)	120	80	110	140
平均放電電圧 (V)	3.0	3.1	2.9	3.1
エネルギー密度 (Wh/kg)	350	250	320	430
真密度(g/cm ³)	5.0	4.3	4.8	4.5

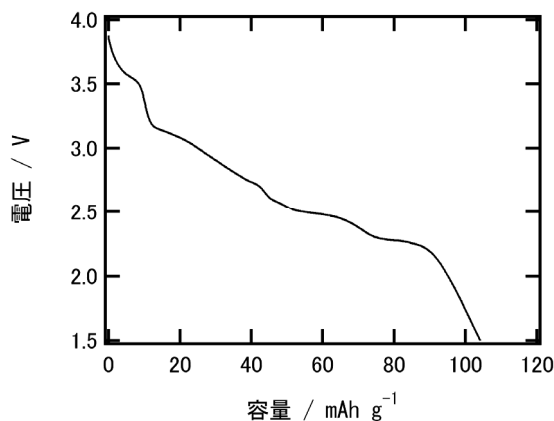


図3 NaCoO₂を用いた全固体電池の放電曲線
高分子固体電解質を用いた電池(充放電温度60 °C)では、有機電解液を用いた電池と比べ容量が小さいものの放電できることを見出した。容量は正極活物質の重量あたりの値である。

- [1] N. Yabuuchi, H. Yoshida, S. Komaba, *Electrochemistry*, 2012, 80(10), 716-719.
[2] 倉谷健太郎、田淵光春、竹市信彦、清林哲、第53回電池討論会、2012、2B18、p316.
[3] M.M. Doeff, Y. Ma, S.J. Visco, L.C. Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140(12), L169-L170.

研究担当者	小林 剛 (材料科学研究所 機能材料領域)
問い合わせ先	電力中央研究所 材料科学研究所 研究管理担当スタッフ Tel. 046-856-2121(代) E-mail: msrl-rr-ml@criepi.denken.or.jp