

ナトリウムイオン電池材料の電位生成メカニズムを解明  
～イオンモデル(\*1)の新たな応用～

研究成果のポイント

1. イオンモデルによって、ナトリウムイオン電池正極材料  $\text{NaMO}_2$  ( $M = \text{Ti-Ni}$ ) の電位の遷移金属依存性を解明することに成功しました。
2. 簡単な計算でナトリウムイオン電池材料の電位を予測することが可能になりました。
3. より大きな電位を有するナトリウムイオン電池材料の設計指針が得られました。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 小林航助教、守友浩教授は、層状岩塩型酸化物  $\text{NaMO}_2$  ( $M = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) の電池起電圧をイオンモデルによって説明することに成功しました。特に  $M = \text{Mn-Ni}$  では充電時に酸素イオンから電子を引き抜かれるため、電圧が遷移金属 ( $M$ ) に依存しないことがわかりました。本モデルは、第一原理計算や大規模シミュレーションを必要としない簡単な計算で電位を予測できます。そのため、二次電池の電位に対する直感的な理解が可能であり、電池材料開発を迅速化します。

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、再生可能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。典型的なナトリウムイオン電池正極材  $\text{NaFeO}_2$  の電位は 3.3 V であり、すでに実用化されている  $\text{LiCoO}_2$  に比べて約 0.6 V 低く、電位のさらなる増大が望まれています。しかし、電位を高めるための材料設計に関する明確な指針はこれまでありませんでした。

従来、電池材料の電位は遷移金属で決まると考えられており、遷移金属の原子番号とともに電位が増加すると期待されていましたが、 $\text{NaMO}_2$  では  $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$  ではこの傾向が見られていませんでした。一方、イオンモデルは超伝導や強磁性を示す強相関物質の分野で利用されてきた考え方ですが、二次電池等のエネルギー材料への応用はなされていませんでした。この理由は、二次電池の分野では化学的な酸化還元といった考え方が主流であり、固体物理的な考察が成されてこなかったためです。本研究では、イオンモデルを二次電池の電位予測に応用しました。その結果、 $M = \text{Mn-Ni}$  では充電時に電位を生成する電子が、遷移金属ではなく、酸素イオンから引き抜かれており、電位が遷移金属の種類に依存しないことがわかりました。また、材料の体積が電位に及ぼす影響を突き止め、遷移金属の一部を他のイオンに置換して体積を変えることにより、さらに電位を高めることが可能であることがわかりました。

本研究成果は、日本物理学会が発行する雑誌「Journal of Physical Society of Japan」のオンライン版に 9 月 30 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量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、風力や太陽光で得られる分散型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  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $M=\text{Co}, \text{Mn}$ , 図1)の電気化学特性の俯瞰的な理解に挑戦して来ました。従来、電池材料の電位は遷移金属で決まると考えられており、遷移金属の原子番号とともに電位が増加すると期待されていました。しかしながら、 $\text{NaMO}_2$  では  $M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  でこの傾向が見られていませんでした。その傾向に対する合理的説明はありません。そこで本研究グループは、イオンモデルを二次電池の電位予測に応用し、電位の遷移金属依存性の解明を試みました。

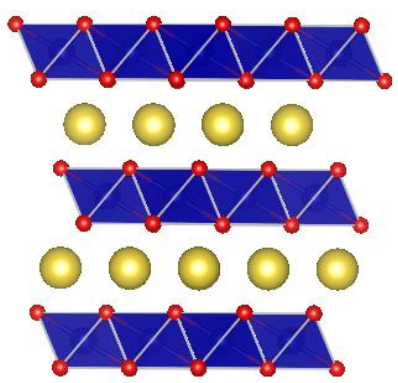


図1 層状岩塩型酸化物  $\text{NaMO}_2$  の結晶構造。  
大きな球はナトリウムイオン、青丸と赤丸はそれぞれ遷移金属と酸素イオンを示す。

**研究内容と成果**

本研究グループは、遷移金属酸化物の金属-絶縁体の分類に有効であるイオンモデル [Torrance *et al.*, Physica C 182, 351 (1991).] の考え方を、二次電池の電位に適用しました。電池の電位とは、正極活物質から電子と  $\text{Na}^+$  をそれぞれ 1 つ取り出し、負極活物質にそれらを付け加えるために必要なエネルギーです。通常は、遷移金属から電子が引き抜かれるので、正極( $\text{NaMO}_2$ )と負極( $\text{Na}$ )との間の正味の反応は  $M^{3+} + \text{Na}^+ \rightarrow M^{4+} + \text{Na}$  となります。しかしながら、酸素から電子が引き抜かれる場合は、正味の反応は  $\text{O}^{2-} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{O}^- + \text{Na}$  となります(図2参照)。この反応に必要なエネルギーは(1)  $M^{3+}$  と  $\text{Na}$  のイオン化エネルギーおよび  $\text{O}^-$  の電子親和力、(2) 電荷の入れ替えに伴うマーデルングポテンシャル(\*2)変化、(3) 移動した電子と空孔間のクーロン引力、の和となります。

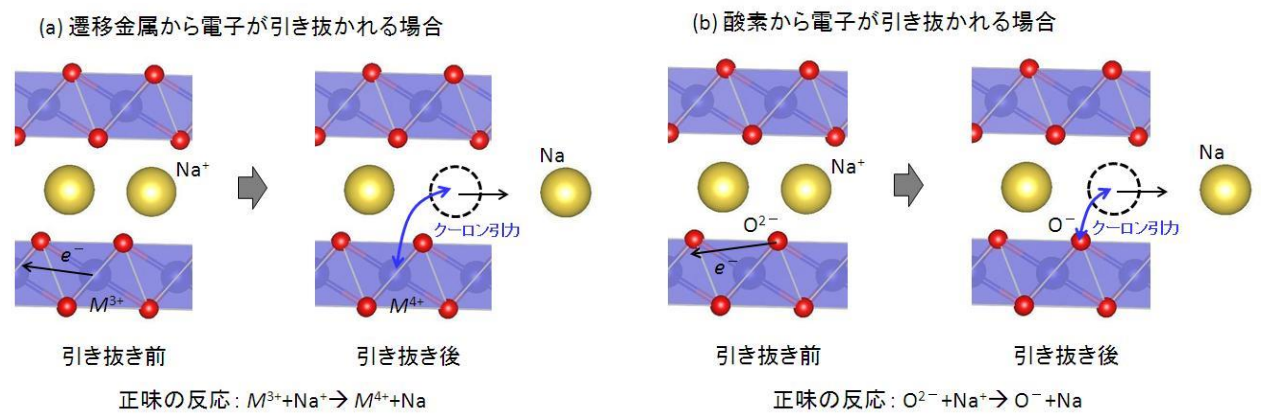


図2 電極反応の模式図 (a)遷移金属から電子が引き抜かれる場合、(b)酸素から電子が引き抜かれる場合

図 3 に、イオンモデルによる  $\text{NaMO}_2$  の電位の計算値と実験値を示します。遷移金属から引き抜かれる場合を赤丸、酸素から引き抜かれる場合を青丸で表しています。実験で実際に観測される電位は、両者のうちの低い方の電位であり、イオンモデルは実験結果(×)とよく合致しています、特に、 $M=\text{Mn-Ni}$  では  $M$  の種類によらず電位が変化しない様子が再現されました。さらに、イオンモデルで、材料の単位格子の大きさが電位に与える影響を調べたところ(図 4 参照)、酸素から電子が引き抜かれる材料( $M=\text{Mn-Ni}$ )では、体積減少に伴い電位が増大することがわかりました。今後は、この指針に基づいて、高い電位を持つナトリウムイオン電池材料の開発を進めてゆきます。

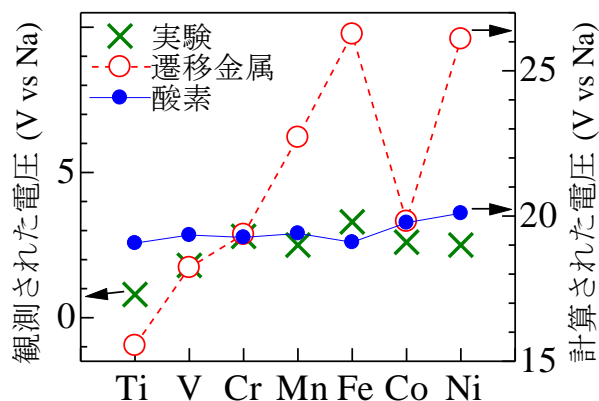


図 3 イオンモデルによる電位の計算結果(赤丸・青丸)と実験結果(×)の比較。  
縦軸は、Na の自然電位に対する起電力。

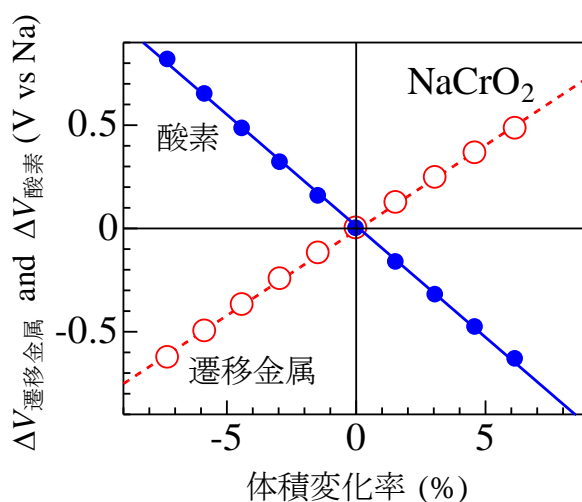


図 4 体積が電位に与える効果。NaCrO<sub>2</sub> の体積を変えて電位を計算している。

### 今後の展開

本研究により、層状岩塩型酸化物  $\text{NaMO}_2$  の電位の  $M$  依存性が定性的に理解されました。今後、このイオンモデルを用いて物質設計を行い、高い電圧を有する正極材料の開発を行っていきます。

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: Ionic model approach to battery voltage of  $\text{NaMO}_2$   
(和訳) イオンモデルによる  $\text{NaMO}_2$  の電位の理解  
著者: Wataru Kobayashi(小林 航), Yutaka Moritomo(守友 浩),  
掲載誌: Journal of Physical Society of Japan  
発行日: 2014年9月30日

## 用語解説

### ※1 イオンモデル

構成元素のイオンの性質(イオン化エネルギーや電子親和力)と静電エネルギーだけから、物質の性質を予測する考え方。

### ※2 マーデルングポテンシャル

特定の位置に置かれた電子が他のイオンから受けるクーロンポテンシャルの総和。

## 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  
Fax: 029-853-2014  
E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp