

## 鉄・マンガン系層状ナトリウムインサージョン材料に関する研究

藪内 直明<sup>1</sup>, 駒場 慎一<sup>1,2</sup>

東京理科大学<sup>1</sup>総合研究機構, <sup>2</sup>理学部応用化学科

## A Study on Iron-based Layered Na-insertion Materials

Naoaki YABUUCHI<sup>1</sup>, Shinichi KOMABA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for Science and Technology, <sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science

### Abstract

エネルギー問題解決へと向けて大型蓄電池への期待が高まっているが、大型蓄電池用の電極材料は資源の豊富な元素を用いた材料設計が必要である。我々のグループではナトリウムや鉄といった元素を用いた材料の探索を行っており、これまでに P2 型の層状構造に分類される  $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  が優れた電極特性を示すことを見出している。また、X線吸収分光法を用いた測定により、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  の可逆的な酸化還元反応という特徴的な反応が進行することが明らかになった。

### 1. はじめに

リチウムイオン蓄電池は 1991 年にビデオカメラ用の電源として実用化されて以来、その用途の拡大を続けている。現在ではスマートフォンなどの携帯電子機器に加えて、電気自動車用の電源としても利用されるまでになっている。また、将来的には電力貯蔵用途への適用も期待されているが、リチウムは地殻中に 20 ppm 程度しか存在しない、いわゆる“レアメタル”の一種である。さらに、日本はリチウムの資源についてその全量を輸入に依存しているのが現状である。電力貯蔵を目的とするような超大型の用途では、資源として地球上に普遍的に存在する元素を用いた蓄電池系の実現が求められる。我々のグループではそのような取り組みとして、リチウムイオンの代わりとして地殻の主要構成成分であり、さらに海水中に無尽蔵に含まれている“ナトリウムイオン”を用いるナトリウムイオン電池に関する研究を行ってきた [1]。リチウムイオンと比較してナトリウムイオンはそのサイズが大きくなることは不可避であり、これは蓄エネルギーデバイスとしての弱点となる。一方、ナトリウムイオンは 3d 遷移金属イオンよりもサイズが大きいという特徴は、層状酸化物やオキソ酸塩系材料においてリチウム系と比較して結晶構造の多様性が向上するという利点に繋がる。本稿では我々の研究室で新たに見つかった鉄・マンガン系ナトリウムインサージョン材料について、フロンファクトリーで行なった測定結果も交えて紹介する。

### 2. ナトリウムインサージョン材料

リチウムイオン電池では  $\text{LiCoO}_2$  のような層状酸化物が正極材料として広く用いられてきた。 $\text{LiCoO}_2$  は  $\text{CoO}_2$  層が積層した層状構造を有し、 $\text{CoO}_2$  層間の六配位八面体サイ

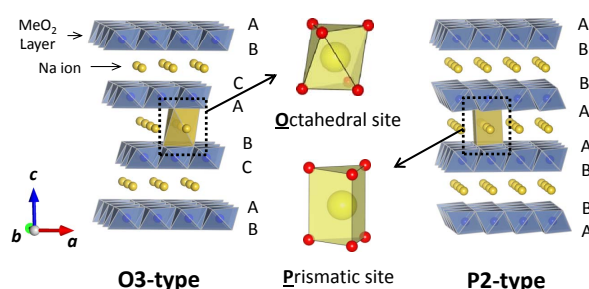


Figure 1 Schematic illustrations of O3-type and P2-type layered materials. Alphabets, ABC, denote the difference in oxygen arrangements in each  $\text{MeO}_2$  layer.

トをリチウムイオンが占有している (Fig. 1)。リチウムが八面体サイト (octahedral site) を占有することから、英語表記の頭文字をとり“O”サイトとして表記される。 $\text{LiCoO}_2$  の単位胞中には a-b 面における酸素の位置が異なる 3 種類の  $\text{CoO}_2$  層が存在し (Fig. 1 にそれぞれ AB, CA, BC として記載している)、リチウムが O サイトを占有することから、これらを組み合わせて“O3”型の層状構造として分類されている [2]。電池の中では充電によりコバルトが 3 価から 4 価まで酸化され、その電荷補償のためにリチウムが電解液に放出されることになる。また、放電時にはコバルトが 3 価へと還元されて、リチウムを再び吸蔵する。このように固体の基本骨格 (ホスト構造) を破壊することなく酸化還元 (充放電) によりリチウムの脱挿入を行うことができる材料は“リチウムインサージョン材料”と呼ばれている。

リチウムをナトリウムで置き換えた O3 型の  $\text{NaCoO}_2$  の合成も可能であり、実際にナトリウムインサージョン材料として利用可能である。1980 年に  $\text{LiCoO}_2$  が電極材料とし

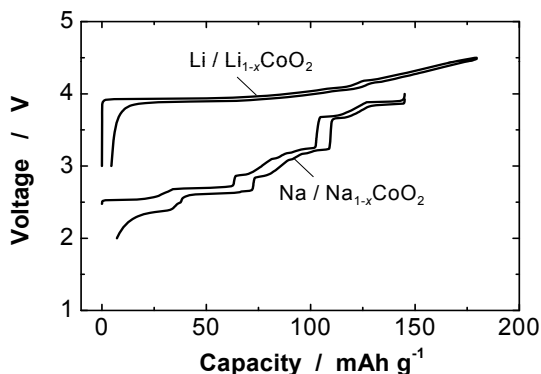


Figure 2 A comparison of charge/discharge curves of Li/LiCoO<sub>2</sub> and Na/NaCoO<sub>2</sub> cells.

て電気化学的に活性であることが発表され [3], 翌年 1981 年には NaCoO<sub>2</sub> についても報告されている [4]。Fig. 2 には O3 型の LiCoO<sub>2</sub> と NaCoO<sub>2</sub> の充放電曲線を比較して示す。リチウムとナトリウムの標準電極電位の差は 0.34 V であるが、実際には NaCoO<sub>2</sub> は LiCoO<sub>2</sub> と比較して充電初期の電位は 1.5 V も低いことがわかる。2つの材料で可逆容量では大差はないものの、電圧差はエネルギー密度に直結するため、これが我々を含めて多くの研究者が蓄電デバイスとしてナトリウムではなくリチウムイオン電池の研究を邁進した大きな要因の一つであるといえる。Fig. 3 には 2012 年までに報告されてきたナトリウムインサージョン材料の可逆容量, Na 金属 (もしくは Li 金属) を基準とした作動電圧および正極重量から見積もったエネルギー密度について示している。レアメタルであるコバルトを使った LiCoO<sub>2</sub> では約 600 mWh g<sup>-1</sup>, 非コバルト系材料としてはスピネル型リチウムマンガン酸化物 (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) やリン酸鉄リチウム (LiFePO<sub>4</sub>) で約 500 mWh g<sup>-1</sup> 程度のエネルギー密度を得ることが可能である。これまで多くのナトリウム

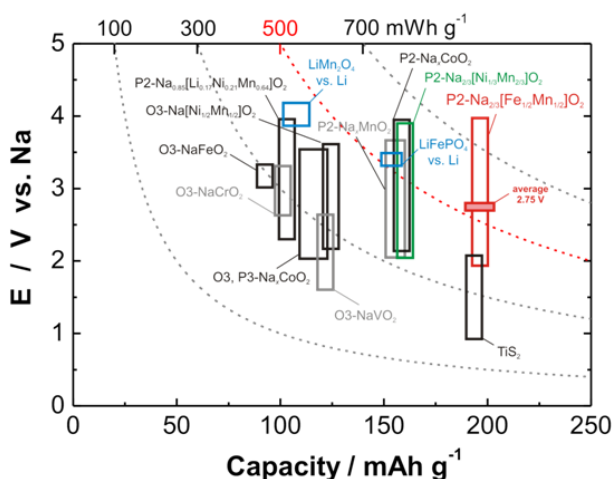


Figure 3 A comparison of reversible capacity and operating voltage ranges of the layered sodium insertion materials.[7] The energy density was calculated on the basis of the voltage versus metallic sodium for simplicity. LiFePO<sub>4</sub> and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are also shown for comparison based on the voltage versus Li metal.

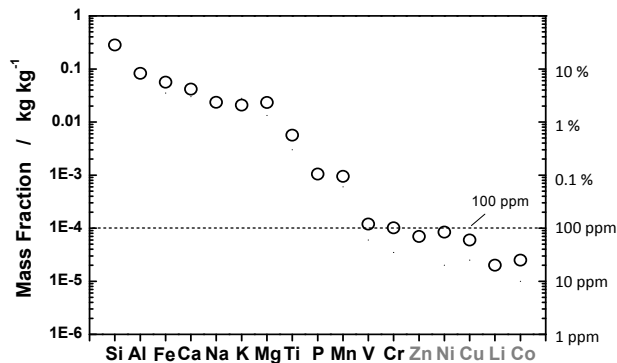


Figure 4 Elemental abundance in the Earth's crust, reproduced from "R.S. Carmichael (Editor), CRC Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals, CRC Press, Boca Raton (1989)".

インサージョン材料についての報告例はあるが、得られるエネルギー密度は多くの材料で 300 mWh g<sup>-1</sup> 程度であり、上述した代表的なリチウムインサージョン材料と比較して 60% 程度に限られていた。

このようなエネルギー密度の問題に加え、材料設計における制限となるのが資源量 (つまりは材料価格) である。ナトリウムイオンをリチウムイオンの代わりに使うことの最大の利点である資源量を蓄電デバイスとして有効に活用するためには、ホスト構造の電極材料設計においても資源という点を考慮する必要がある。Fig. 4 に地球の地殻中に存在する元素、特に陽イオンになりやすいものに関して多いものから順に示している。地殻中には Si や Al が豊富に存在しているが、遷移金属イオンの d 軌道電子のように酸化還元可能な準位を持たないために、正極材料のレドックス種として利用することができない。Fig. 4 に示すように遷移金属元素の中で地殻中に 100 ppm 以上存在するとされている元素は多いものから、Fe, Ti, Mn, V, Cr の 5 種類に限られる。地殻中の元素の存在量が必ずしも材料コストに直結するとは限らず、また、環境適合性をはじめとする複合的な要因を考慮する必要があるが、少なくともリチウムイオン電池の正極に広く用いられているニッケルとコバルト、また、負極集電体として用いられている銅は資源埋蔵量 100 ppm を大きく下回っていることから、その使用量の低減が求められる。ナトリウムの豊富な資源量という利点を大型蓄電デバイスとして最大限活用するためには鉄、チタン、マンガンといった地殻中に豊富に存在する元素を主成分とする材料設計が求められることになる。

### 3. 鉄・マンガン系層状酸化物

遷移金属元素として最も豊富に存在する鉄をベースとした層状ナトリウムインサージョン材料として O3 型層状構造を有する NaFeO<sub>2</sub> が電気化学的に活性であることが報告されている [5]。O3 型 NaFeO<sub>2</sub> は Na の脱離量を 40% 以下 (Na<sub>1-x</sub>FeO<sub>2</sub> において x < 0.4 程度) に制限することで Fig. 5 に示すように約 100 mAh g<sup>-1</sup> の可逆容量を得ることができる。しかし、Na の脱離量を増やすことにより鉄のサイト

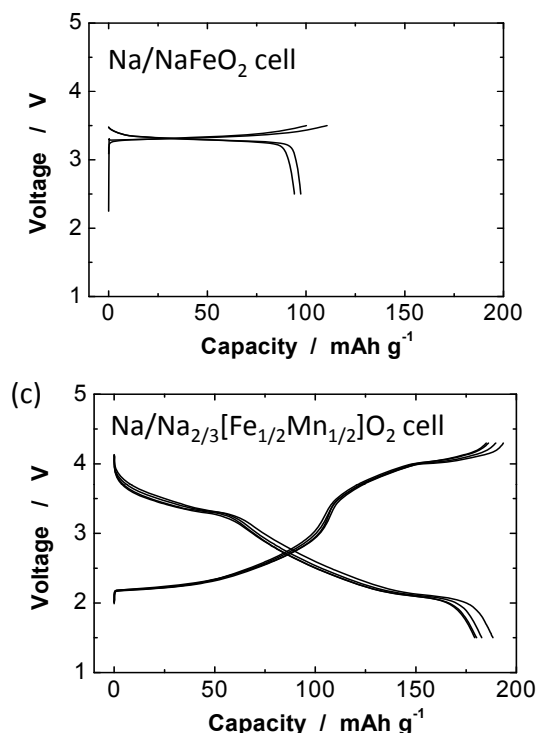


Figure 5 Charge/discharge curves of sodium cells; (top) Na/NaFeO<sub>2</sub> and (bottom) Na/Na<sub>2/3</sub>[Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>.

間移動に由来する不可逆な構造変化を起こし、その可逆性は大きく低下する [6]。層間のナトリウムイオンが全て可逆的に脱挿入すると仮定した場合にはその容量は 240 mAh g<sup>-1</sup> と非常に大きい、実用的には 100 mAh g<sup>-1</sup> 以下に限られる。結果として利用可能なエネルギー密度も 300 mWh g<sup>-1</sup> 程度となる。

リチウム系層状酸化物として熱力学的安定相として知られているのは一般的には O3 型の層状構造である。しかし、ナトリウム系層状材料は O3 型構造だけではなく Fig. 1 に示すような P2 型層状構造も合成することが可能である。P2 型層状構造においては、単位格子中に AB, BA の異なる酸素配列を持った 2 種類の MeO<sub>2</sub> 層が存在し、ナトリウムイオンは三角柱サイト (P2 型の “P” は三角柱サイト (prismatic site) に由来する) を占有する構造となっている。P2 型の層構造は経験的に Na イオンと遷移金属イオンの比が 2 : 3 程度となるときに安定となることが知られている。三角柱サイトはナトリウムイオンのように遷移金属イオンと比較してサイズが大きい場合に安定な構造であり、比較的小さいリチウムイオンでは観察されないナトリウム系に特徴的な積層様式である。また、P2 型の層状材料を合成するためには遷移金属イオンは 3 価と 4 価の混合状態で合成する必要があるが、4 価の鉄は平衡条件下では不安定であり P2 型鉄系層状材料 Na<sub>2/3</sub>FeO<sub>2</sub> の合成は報告されていない。一方、マンガンやコバルトは 3 価と 4 価の異なる酸化状態が安定であることから P2 型層状構造を合成できることが知られている。近年、我々のグループから P2 型の層状構造として鉄とマンガンを固溶させた Na<sub>2/3</sub>[Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub>

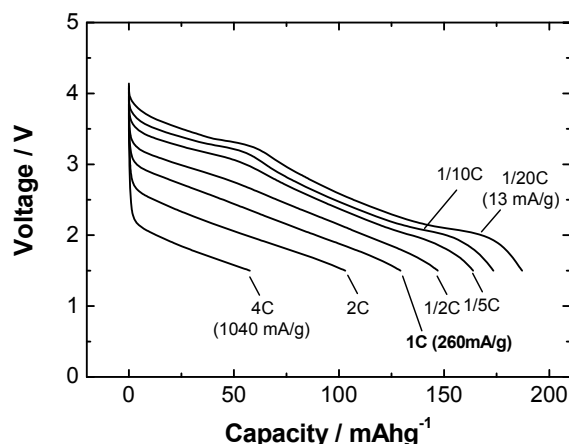


Figure 6 Rate-capability of the Na/Na<sub>2/3</sub>[Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> cell at different rates from 1/20 C to 4 C (13 – 1040 mA g<sup>-1</sup>). Current density of 1C rate was defined on the basis of one electron reduction of formula unit, i.e., 260 mA g<sup>-1</sup> for one hour.

がナトリウムインサージョン材料として高容量を示すことを報告した [7]。Fig. 5 には Na<sub>2/3</sub>[Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> の充放電曲線を示しているが、180 mAh g<sup>-1</sup> を超える可逆容量が得られることがわかる。ナトリウム金属基準での平均作動電圧は 3 V 以下となるが、エネルギー密度としては 500 mWh g<sup>-1</sup> を超え、正極材料ベースとしては Li 系電極材料と同程度を達成している。また、レート特性にも優れ Fig. 6 に示すように一時間率 (1C レート) 程度でも 70% 程度の容量が維持可能である [7]。ただし、Na<sub>2/3</sub>[Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> を含め P2 型層状材料ではナトリウム含有量は遷移金属イオンに対して少ないことから、対極としてナトリウム金属を用いない場合には十分なエネルギー密度を得ることができない。ナトリウムイオン電池として高エネルギー密度を目指すためには、ナトリウムイオンのプレドープなど欠損するナトリウムの量を補償する手法の確立が期待される。

#### 4. X線吸収分光法を用いた反応機構の調査

インサージョン材料は充電時に遷移金属が酸化され、その電荷補償のためにアルカリ金属イオンを電解液に放出する。そのため充放電時の遷移金属の電子状態変化を観察するために放射光施設において X線吸収スペクトルの測定が広く行われてきた [8]。鉄・マンガン系ナトリウムインサージョン材料として上述した P2 型層状材料の Na<sub>2/3</sub>[Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> において充電深度を変えた試料についてフォトンファクトリーで X線吸収スペクトルを実測した結果を Fig. 7 に示す。マンガン K 吸収端におけるエックス線吸収端近傍構造 (XANES) の変化について観測を行なった結果、ナトリウム電池中で 3.8 V まで充電を行うとスペクトルが高エネルギー側へと 1 eV 程度シフトすることが確認され、マンガンが酸化されていることを示唆する結果が得られた。一方で充電を 4.2 V まで行なった試料については 3.8 V の試料とほぼ同じスペクトル形状であり、広域エックス線吸収微細構造 (EXAFS) から得られたマンガンの局所構造についてもこの領域では特に明確な変化は観

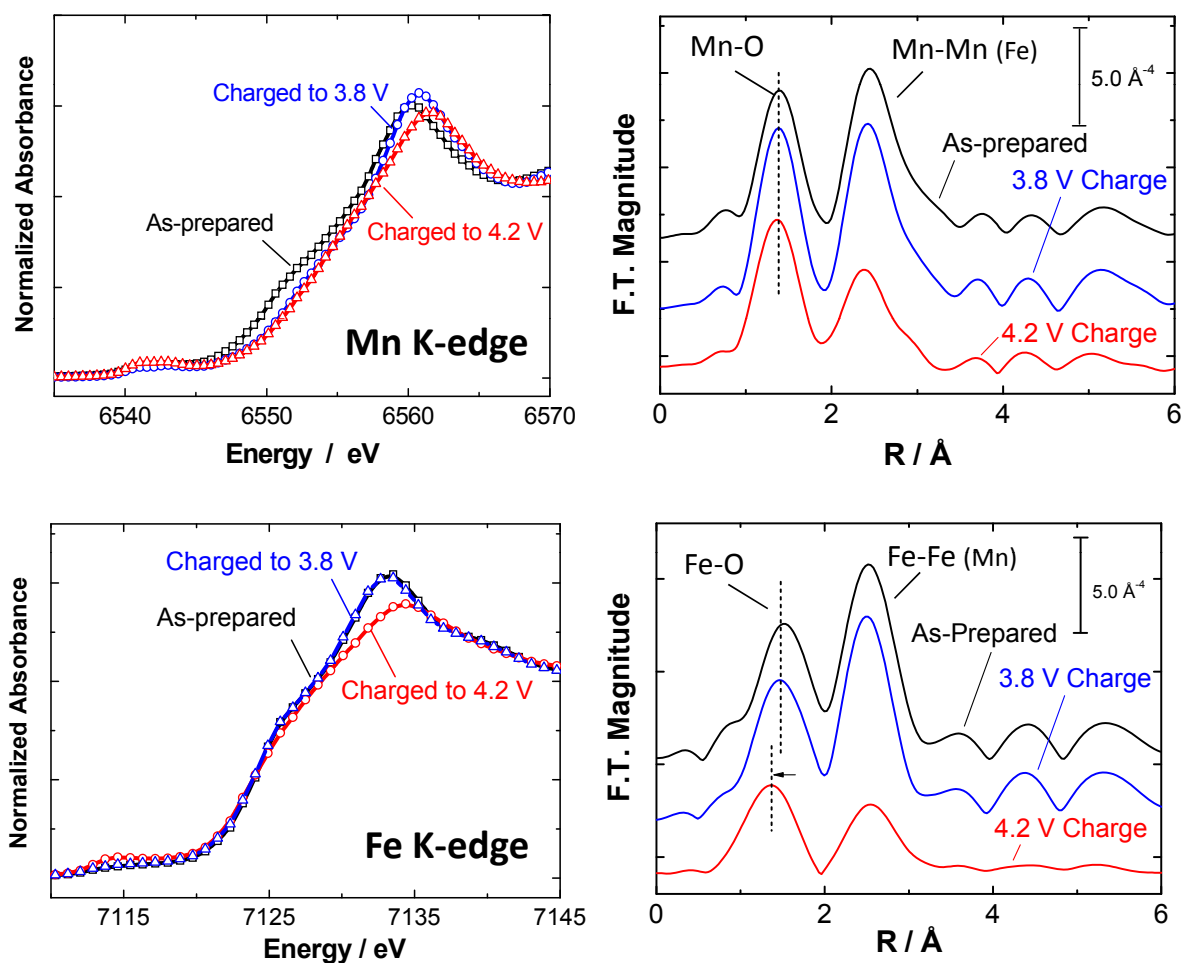


Figure 7 Change in XAS spectra of  $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  at (top) Mn and (bottom) Fe K-edge. (left) XANES and (right) radial distributions are compared for each element.

察されなかった。これは、3.8 Vまで充電することでマンガが4価まで酸化されるが、それ以上の領域でマンガは電荷補償を担わないことを示唆する結果である。さらに、鉄のK吸収端についても観測を行なった結果、このようなマンガの電子状態の変化と対応する形で変化することがわかった。鉄は合成時には3価の状態として存在しているが、Fig. 7に示すように3.8 Vまで充電することによる変化は観測されなかった。しかし、4.2 Vまで酸化することによりXANESスペクトル形状の変化、さらに、鉄の局所構造、特に第一近接における配位環境に明確な変化が観察された。これは鉄と酸素の結合状態が大きく変化することを示す結果であるが、鉄と酸素の結合距離が大きく低下すること、さらに、(みかけの)配位数が減少することから、ヤーン・テラーイオンである4価(d4)まで酸化されたと考えられる。この反応はナトリウム電池中で可逆的に進行し、また、この測定結果はメスbauer分光法によっても支持されている[7]。リチウム系では鉄が3価と4価の間で可逆的に酸化還元するという報告はこれまでに無く、ナトリウム系インサージョン材料における特徴的な反応であるといえる。

ナトリウムインサージョン材料はリチウムインサージョン材料と多くの共通点もある一方で、鉄が4価まで酸化さ

れるなどリチウム系では観察されなかった事象も次々と見つかっている。このようなナトリウムインサージョン材料に関して基礎的な理解が進めば、ナトリウムイオン電池の実用化ということだけではなく、リチウムインサージョン材料の研究における新たな展開に繋がることも期待できる。似て非なるリチウムとナトリウムという二種類のインサージョン材料の研究を協調的に進めることが求められ、そのためにはフォトンファクトリーのような施設の活用が必要不可欠であるといえる。

## 5. おわりに

これまでナトリウムインサージョン材料についてエネルギーデバイスを目指した研究は限られたものであった。しかし、昨今、世界中でエネルギー問題に関する認識が大きく変わっており、ナトリウムや鉄のような普遍的な資源を用いた蓄電池系実現への期待は急速に高まりつつある[9-11]。本稿では我々のグループで見つかった新規正極材料について紹介させていただいたが、実際に蓄電池としてのエネルギー密度を向上させるためには、それと組み合わせる高容量の負極材料も必要となる。また、電極材料だけではなく電解液や添加剤など、まだまだ研究の余地が残っており、現状では蓄電池として実用化するために解決すべき多

くの課題が残っているのも事実である。新たな蓄電池系としてのナトリウムイオン電池の実用化, それはリチウムイオン電池の実用化に世界で初めて成功した日本において実現されることを期待してやまない。

## 引用文献

- [1] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 3859.
- [2] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagemuller, *Physica B & C*, 99 (1980) 81.
- [3] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 783.
- [4] C. Delmas, J.J. Braconnier, C. Fouassier, P. Hagemuller, *Solid State Ion.*, 3-4 (1981) 165.
- [5] 高橋祐典, 木藪敏康, 岡田重人, 山木準一, 中根堅次, 第45回電池討論会講演要旨集, (2004) 3B23.
- [6] N. Yabuuchi, H. Yoshida, S. Komaba, *Electrochemistry*, 80 (2012) 716.
- [7] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, *Nature Materials*, 11 (2012) 512.
- [8] I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome, F. Izumi, Y. Ishii, F. Nishikawa, T. Konishi, *J. Power Sources*, 68 (1997) 536.
- [9] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science*, 334 (2011) 928.
- [10] S.W. Kim, D.H. Seo, X.H. Ma, G. Ceder, K. Kang, *Adv. Energy Mater.*, 2 (2012) 710.
- [11] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, *Advanced Functional Materials*, (2012) in-press.

(原稿受付日: 2012年12月21日)

## 著者紹介

藪内 直明 Naoaki YABUUCHI  
東京理科大学 総合研究機構 講師  
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3  
TEL: 03-3260-4272  
e-mail: yabuuchi@rs.kagu.tus.ac.jp

略歴: 2006年大阪市立大学大学院後期博士課程修了, 2006年マサチューセッツ工科大学博士研究員, 2010年東京理科大学 総合研究機構 助教, 2012年同 講師。博士(工学)。

最近の研究: 固体電気化学, 構造無機化学, 蓄エネルギーデバイスに関する研究。

駒場 慎一 Shinichi KOMABA  
東京理科大学 理学部応用化学科 准教授  
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3  
TEL: 03-5228-8749  
e-mail: komaba@rs.kagu.tus.ac.jp

略歴: 1998年早稲田大学大学院博士後期課程修了, 岩手大学助手, CNRS ボルドー固体化学研究所博士研究員を経て, 2005年東京理科大学講師, 2008年同 准教授。博士(工学)。

最近の研究: 次世代蓄電池, 電気・化学エネルギー変換材料。