

研究成果報告書

研 究 題 目		環境調和型ナトリウムイオン電池の開発	実 施 年 度
			平成 27 年度
代 表 研 究 者	所 属	徳山工業高等専門学校	
	氏 名	大橋 正夫 印	
1. 研究の目的・背景			
現在、高性能の二次電池としてリチウムイオン電池が大量に製造、販売され、小型軽量が要求される携帯電話、ノート型パソコン、タブレット型コンピュータなどに利用されている。また、大容量が求められる電気自動車の電源や家庭用蓄電池への応用がされるようになってきた。さらに、電力会社の供給電力の昼夜間のロードレベリング用の超大容量二次電池の開発もされるようになってきている。このようなリチウムイオン二次電池の利用拡大は、その高性能によるものであるが、利用が拡大するにつれ、問題点もいくつか挙げられるようになってきている。たとえば、この二次電池においては、正極材料にコバルト酸リチウム（LiCoO₂）が用いられているが、コバルトとリチウムの元素資源としての問題が指摘されている。コバルトについては、産出国がアフリカの一部の国々に集中していることや毒性を持つ重金属であることによる環境への影響が懸念されている。リチウムについては、世界規模でのリチウム鉱床の争奪戦や買い占めの問題がある。これらの問題を根本から解決し、持続可能な社会を実現するための技術とするためには、コバルトを含まない新規な正極材料を開発することが必要である。さらに、正極や負極にリチウムを使わない二次電池の構成にする必要がある。 本研究においては、従来、正極材料として用いられてきたコバルト酸リチウムに代えて、層状の結晶構造をもつチタン酸塩を用いて、新たな二次電池を開発することを目的とした。コバルト酸リチウムが二次電池の正極材料として高い容量維持率をもつ理由に、層状の結晶構造を持つことがあげられる。これは、電池の充放電に伴うリチウムイオンの挿入、脱離の可逆性が空間的に容易になるためであると考えられている。本研究で焦点をあてた層状チタン酸塩についても同様の効果が期待される。この化合物は、これまでに本助成の代表研究者が独自に研究を進めてきたものであり、イオン交換の手法を用いて、いくつかの誘導体を合成してきている。また、資源の安定供給が心配されるようになってきたリチウムをナトリウムに代えて、二次電池の開発を行った。すなわち、リチウムイオン電池ではなく、ナトリウムイオン電池の正極となりえる材料の開発を目的とした。リチウムに替えてナトリウムを用いることにより、リチウムの資源問題が解決される。コバルトとリチウムを用いない二次電池として、環境調和型のナトリウムイオン電池の開発を目指した。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

本研究では、まず、層状の結晶構造をもつチタン酸塩について、ナトリウムイオン電池の正極材料として検討する前に、リチウムイオン電池の正極材料として利用可能であるかどうかを調べた。その結果、本研究で用いた元の層状チタン酸塩の層間には、アルカリ金属イオンのなかでもとくに嵩高いセシウムイオンが含まれているために、それが邪魔をして、層間への可逆的なリチウムの挿入（インターカレーション）が行われず、放電容量がほとんどないことがわかった。そこで、層間に存在するセシウムイオンを、よりイオン半径の小さいリチウムイオン、ナトリウムイオンおよび水素イオンとそれぞれイオン交換することにより、層状チタン酸塩誘導体を得ることを試みた。その結果、水溶液中の反応により、いずれも元の結晶構造を保ったまま、イオン交換可能であることがわかった。得られた3種類のイオン交換誘導体はいずれも層間に水を含んでいたが、200℃程度の加熱により、取り除くことができた。このようにして得られた誘導体を正極とし、金属リチウムを負極とした二次電池を組み、それぞれ二次電池の充放電特性を詳しく調べてみた。その結果、特に水素イオン交換誘導体を用いた電池では、最初の放電容量が 200mAh/g 以上と高い容量を示し、5 サイクル後の容量維持率は 95%以上と特性の良いものであることがわかった。ついで、これらの誘導体がナトリウムイオン電池の正極材料として利用可能であるかどうかを検討した。金属ナトリウムを負極とした二次電池を組み、その充放電特性を調べた。その結果、3種類の層状チタン酸塩誘導体のなかでは、リチウムイオン交換したものが最も優れた充放電特性を示すことがわかった。その結果を図に示す。最初の放電で、120mAh/g 以上の大きな容量を示した。10 サイクル後の容量維持率は、最初の充電容量を基準とした場合、75%であり、申請時の目標をほぼ達成することができた。今後は、試料の合成方法や正極合剤の作成方法等を検討し、さらに特性の良いナトリウムイオン二次電池用正極材料を得ることを目指すこととする。

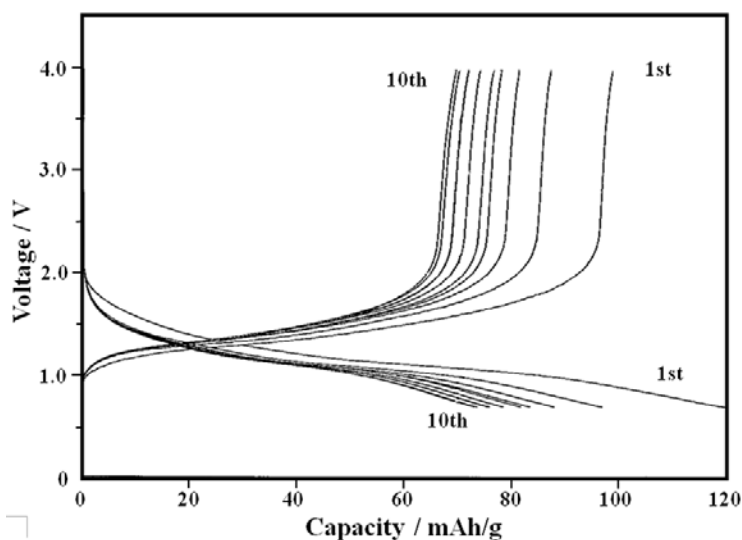


図 チタン酸塩誘導体（リチウムイオン交換）の充放電曲線

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

二次電池の組み立ては、空気と湿気を遮断した環境で行う必要がある。このため、不活性気体のアルゴンを満たしたグローブボックス中で電池を組み立てた。ここで用いるアルゴンガスは研究経費により購入した高純度アルゴンを用いた。このアルゴンガスにも極めて少量の酸素と水分を含むことから、酸素は金属銅を用いて取り除き、水分はメレキュラーシーブを用いて取り除いた。層状チタン酸塩誘導体が、ナトリウムイオン電池ばかりではなく、リチウムイオン電池の正極としても利用可能であることを確かめるために、リチウム金属箔を購入し、これを負極として用いた二次電池を作成した。その充放電特性を調べ、二次電池として利用可能であることを確かめた。ナトリウムイオン二次電池用電解質溶液として、電解質である NaPF_6 を EC と DMC の非水溶媒を 1:1 の割合で混合した溶液に 1 mol/L となるように溶解させた電解質溶液を購入した。また、その電解質としての特性を向上させることを目的として、上記の電解質への添加剤として用いるために、電解質の $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ を PC と DMC の非水溶媒を 1:1 の割合で混合した溶液に 0.5 mol/l となるように溶解させた電解質溶液を購入した。別に添加剤として用いるために、電解質として $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ を溶解させた電解質溶液も購入した。これらの電解質溶液は、添加剤としてかならずしも特性の向上には寄与しないことがわかった。なお、間接経費として、水道光熱費を負担した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

現在、我々が日常生活で使用している市販のリチウムイオン電池は、1989 年に日本の企業が世界にさきがけて販売をはじめたものである。携帯電話やノート型パソコンの普及にともなって急速に販売量を伸ばしてきた。現在、この分野の日本の研究レベルは世界の最先端にある。リチウムイオン電池の正極に用いられている、コバルト酸リチウムに代わる、より特性の良い正極材料を探索する研究は、世界中で広く行なわれているが、研究レベルの高い国内では特に活発である。これまでに正極材料として、ポリアセチレン等の導電性ポリマーやニッケル酸リチウム、スピネル型マンガン化合物等が活発に検討されてきた。これらの研究はエネルギー密度の高い二次電池を得ることが主目的であり、本研究で目指したような、環境調和型の二次電池の開発を目指した研究は少ない。

本研究においては、必ずしもエネルギー密度の高い二次電池を得ることを主目的とするのではなく、環境に与える悪影響を限りなく小さくした、いわゆる環境調和型ナトリウムイオン二次電池の開発を目指した。その結果、層状の結晶構造を持つチタン酸塩誘導体が、電池の正極材料として利用可能であることを世界ではじめて見出した。すでに、成果の一部を、「層状チタン酸塩及びそれを用いた二次電池」と題して特許出願を済ませている。現在は早期審査の請求中である。今後は、商品化を目指すパートナーとなり得る企業を見出すことが課題であると認識している。真剣に実用化を考える企業とともに、助成申込書に記載したように、10 年以内の商品化を目指す。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

特許出願

名称 層状チタン酸塩及びそれを用いた二次電池

発明者及び特許出願人 大橋 正夫

出願日 平成 28 年 5 月 31 日

出願番号 2016-109313

審査請求中

学会発表

「層状チタン酸塩の合成とナトリウムイオン二次電池への応用」

大橋正夫、日本化学会第 97 春季年会（2017.3）講演発表予定

学術誌への投稿

"Ion Exchange of Layer Structured Titanate and Its Application as Cathode Material in a Rechargeable Sodium Battery", J. Ceramics Society of Japan, (2017) 投稿予定