

# ナトリウムイオン電池のポストリチウムイオン電池としての可能性

Development of Sodium Ion Batteries as Post Lithium Ion Batteries

蚊野 聡  
Akira Kano岡野 哲之  
Tetsuyuki Okano北條 伸彦  
Nobuhiko Hojo名倉 健祐  
Kensuke Nakura

## 要 旨

ナトリウムイオン電池は、構成材料の資源が豊富で低コスト化が期待できることから、ポストリチウムイオン電池として研究されている。ナトリウムイオン電池の負極材料としては、非晶質系の炭素材料が主に研究されているが、炭素材料へのナトリウムイオンの吸蔵メカニズムについてはいまだ明らかでないことが多い。そこで、定量的な細孔パラメータを用いて炭素物性とナトリウムイオン吸蔵能の相関性を調査することで、炭素閉孔容積の増大による高容量化の可能性が示唆された。また、閉孔形成剤を用いて炭素構造内に閉孔を導入し、業界最高容量 (438 mAh/g) のナトリウムイオン電池用炭素負極を開発した。

## Abstract

Sodium ion batteries are attractive alternatives to lithium ion batteries because of the lower cost and abundance of sodium. For anode materials in sodium ion batteries, non-graphitized carbon has been well studied, but the mechanism of inserting sodium ions into carbon has not been clarified. Therefore, we focused on the pore structure of carbon materials and investigated the relationship between the carbon structures and electrochemical properties to clarify the optimum pore structure of carbon anode materials for high-energy sodium ion batteries.

In our research, we found a linear relationship between the reversible capacity and the closed pore volume of carbon materials. In addition, we synthesized a new carbon material with a large closed pore volume using the carbon sources including a pore-forming agent, and its discharge capacity reached 438 mAh/g.

## 1. はじめに

地球環境やエネルギー資源問題への世界的な関心の高まりとともに、環境エネルギー分野と呼ばれる新規市場が急速に拡大している。このような背景から電池は、環境エネルギー分野の蓄エネルギー事業を担うデバイスとして非常に注目されており、例えば、車載用二次電池や、家庭や産業、系統に用いられる蓄電用二次電池の市場は、2020年には2兆円に達すると見込まれている。そのため、国内外でこの分野への適用を前提とした新規電池の開発やそれを用いた電源システムの開発が加速されている。

現在、二次電池としては、エネルギー密度の高いリチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery, 以下LIB) が多く生産・販売されている。しかし、大型化に伴い材料費の占める割合が大きくなる環境エネルギー用途では、エネルギー密度だけでなく、資源性やコスト課題がこれまでに以上に顕在化する。LIBは、電池内で電荷の運び手となるリチウム (Li) 自体が、Clark Number<sup>(注1)</sup> 0.006のレアメタルであり、さらに、正極材料の多くが、コバルトやニッケルといったレアメタルを含む。そのため、LIBは潜在的な資源・コストの懸念を抱えている。

(注1) 地球表面下約16 kmまでの元素の存在比率を重量パーセントで示した値。

このような背景から、ポストLIBと称した次世代二次電池の研究開発のなかで、レアメタルを用いない電池が検討されている。なかでも、電荷担体としてLiの代わりにClark Number 2.63のナトリウム (Na) を用いた二次電池である、ナトリウムイオン電池 (Sodium Ion Battery, 以下SIB) が提案され、近年盛んに研究されている[1]-[4]。二次電池用電荷担体としてのLiとNaの比較、および、主な構成材料について、第1表に示す。

第1表 二次電池用電荷担体としてのリチウムとナトリウムの比較  
Table 1 Comparison of lithium and sodium as charge carriers for batteries

	リチウム	ナトリウム
原子量 [g/mol]	6.9	23
イオン体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	0.76	1.02
標準電極電位 <sup>(注2)</sup> [V]	-3.04	-2.71
正極材料	Li, Ni, Co含有酸化物	Na, Fe含有酸化物
負極材料	炭素材料/Cu箔	炭素材料/Al箔
電荷遺跡	Li塩/カーボネート 溶媒	Na塩/カーボネート 溶媒
Clark Number <sup>(注1)</sup>	Co(0.004), Li(0.006), Ni(0.01), Cu(0.01)	Fe(4.7), Na(2.63), Al(7.56)

(注2) ある電気化学反応 (電極反応) について、標準状態かつ平衡状態となっているときの電極電位。標準電極電位は標準水素電極の電位を基準 (0 V) として表すと定められている。標準電極電位から電池のおおよその起電力を求めることができる。

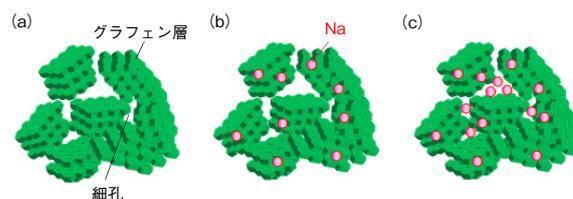
Naは、Liと同様に原子価1であるが、Na金属の標準電極電位<sup>(注2)</sup>がLi金属よりも0.33 V高いため、SIBはLIBよりも理論作動電圧の面では劣る。一方で、NaはLiよりイオン半径が大きいことから、より多様な材料設計が可能である。SIB用正極材料において、LIB用正極材料と同じ構造(層状岩塩型構造)であるが、レアメタルを一切含まない $\text{NaFeO}_2$ で約3.3 Vの電池特性が報告されて以来、レアメタルフリーなSIB用正極材料の探索が盛んとなっている[5]。近年、高容量、かつ、レアメタルフリーな正極材料として、 $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ などが開発されている[6]、[7]。

以上により、SIBはレアメタルフリーな材料設計が可能であり、高エネルギー密度と低コストを両立する可能性を秘めている。しかし、SIBの実用化のためには、エネルギー密度の向上、長期信頼性の確保などの要求性能を満足する必要がある。特にエネルギー密度の面では、LIBと比較して高容量な負極材料が報告されておらず、材料レベルからの開発が不可欠である。本稿ではSIB用負極材料として炭素材料に着目し、反応メカニズムの解析と高容量化に向けた材料設計指針の推定、さらにはその指針を基に開発した新規高容量炭素材料について述べる。

## 2. SIB用炭素負極の材料設計指針確立

一般的にLIBの負極材料としてはグラファイト系の高結晶性炭素材料が用いられ、単位重量あたり372 mAh/g、単位体積あたり841 mAh/cc(体積膨張加味せず)の充放電(吸蔵放出)容量が得られる。しかし、グラファイトへのNaの吸蔵は困難で電気化学活性をほとんど示さず、結果としてLIB用負極材料として高性能なグラファイトをSIBで使用することは困難である。一方、非晶質炭素を負極材料とした場合、Na系においても電気化学的な活性が発現することが報告されており、特にハードカーボンと呼ばれる難黒鉛化性炭素を用いた場合、315 mAh/g程度の放電容量密度が得られることが近年報告されている[8]。また、そのNa吸蔵メカニズムとして、負極反応初期(～0.2 V vs. Na)は炭素グラフェン層間にNaが吸蔵し、その後の反応(0.2 V～0 V vs. Na)においては炭素細孔中にNaが吸蔵するメカニズムが提案されている(第1図)[1]。

しかし、これまで報告されている反応メカニズムは定性的研究に留(とど)まっており、SIB用炭素負極材料の高容量化という要求に対して指針を与えるものではない。また、主な容量発現サイトとなる炭素細孔の詳細については明らかでない。そこで、種々の温度で熱処理したハードカーボン原料の炭素物性および電池特性(Na吸



第1図 ハードカーボンへのNa吸蔵モデル

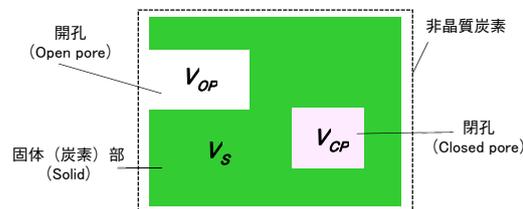
(a) 未充電, (b) 0.2 V (vs. Na) 充電時, (c) 0 V (vs. Na)

Fig. 1 Proposed model of Na insertion into the hard carbon materials; (a) pristine, and electrochemically reduced to (b) 0.2 V and (c) 0 V in Na cells

蔵放出特性)を評価することで、構造パラメータと細孔への吸蔵放出容量との相関性について考察し、SIB用炭素負極材料の高容量化についての指針を得ることに取り組んだ。

### 2.1 炭素物性解析 –構造パラメータの算出-

ハードカーボンは等方的で、高温で熱処理しても結晶子サイズが大きくなるなどの性質を有する非晶質炭素である。その詳細な化学構造については十分に明らかでないものの、炭素骨格はグラファイト様の結晶構造を有することがわかっており、開孔や閉孔といった空孔(細孔)がグラファイト様の微結晶間などに不均一に存在した構造であると考えられている。そこで、第2図に示すような簡単なモデルを用いて非晶質炭素を、骨格を構成する固体(炭素)部分、開孔(表面まで連通した細孔)および閉孔(表面まで連通しない細孔)の3成分に分け、測定ガスにArまたは $\text{N}_2$ を用いたガス吸着法による細孔構造解析や測定ガスにHeを用いたウルトラピクノメーターによる密度測定によりそれぞれの構造パラメータを定量的に評価した。



第2図 非晶質炭素の構造モデル

Fig. 2 Model structure of amorphous carbon

IUPAC<sup>(注3)</sup>によると、多孔性固体における細孔は奥行

(注3) International Union of Pure and Applied Chemistry (国際純正・応用化学連合)の略。化学などの分野の命名の標準として世界的な権威として認知されている。

長が細孔直径より大きい空孔であると定義されているが、開孔と閉孔については明確な定義はされていない。そこで、本稿では実際の解析手法を鑑みて、直径約0.32 nmのAr分子または直径約0.35 nmのN<sub>2</sub>分子が77 Kにおいて拡散・侵入することのできる細孔を開孔、直径約0.28 nmのHe分子が298 Kにおいて拡散・侵入することのできない細孔を閉孔と定義した。

非晶質炭素の質量を  $m$ 、開孔の容積を  $V_{OP}$ 、閉孔の容積を  $V_{CP}$ 、固体（炭素）部分の容積を  $V_S$  とし、固体（炭素）部分、開孔、閉孔の全ての容積を粒子体積とした密度（“見かけ”粒子密度）を  $d_{OP}$ 、固体（炭素）部分および閉孔の容積を粒子体積とした密度（粒子密度）を  $d_{CP}$ 、固体（炭素）部分のみの容積を粒子体積とした密度（真密度）を  $d_S$  で表すと、以下の式が成り立つ。

$$d_{OP} = \frac{m}{V_S + V_{OP} + V_{CP}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$d_{CP} = \frac{m}{V_S + V_{CP}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$d_S = \frac{m}{V_S} \quad \dots\dots\dots (3)$$

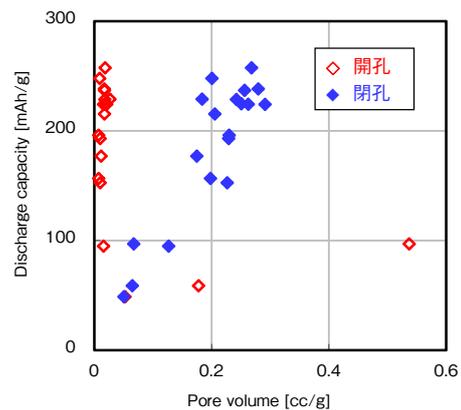
ガス吸着測定またはHeを用いた密度測定により、単位重量（ $m=1$  g）あたりの  $V_{OP}$  および  $d_{CP}$  が得られ、また  $d_S=2.26$  g/cc（グラファイトの理論値）と近似することにより、(1) 式~ (3) 式を用いて各構造パラメータを定量的に求めた。

## 2.2 電池特性評価とのひも付け

前述した通り、SIB用炭素負極において主な容量発現サイトは炭素細孔であることが提案されているが、その細孔の詳細については明らかでない。そこで、前項で求めた開孔容積  $V_{OP}$  と閉孔容積  $V_{CP}$  を用いて、0.2 V~0 V vs. Naの放電容量密度との相関性について調べた。

種々の温度で熱処理したハードカーボン原料の放電容量密度と開孔容積および閉孔容積との関係を第3図に示す。

第3図より、開孔容積とNa吸蔵放出特性との間に相関性は認められない一方で、閉孔容積とNa吸蔵放出特性との間には明確な線形相関が認められることがわかった。この結果から、Naの主な細孔吸蔵サイトは閉孔であると推定され、炭素細孔パラメータとNa吸蔵放出容量との相関性について定量的に評価することで、炭素閉孔容積の増大によりSIB用炭素負極のさらなる高容量化が可能であることが示唆された。



第3図 炭素細孔容積と放電容量密度の関係  
Fig. 3 Correlation between pore volume of carbon materials and discharge capacity at 0.2~0 V vs. Na metal

## 3. SIB用新規高容量炭素負極材料の開発

SIB用炭素材料のさらなる高容量化のためには、より閉孔容積の大きな炭素材料が求められることが示唆された。しかし、活性炭に代表されるような開孔容積の大きな炭素材料（いわゆる多孔質炭素）とは異なり、閉孔容積の大きな炭素材料は、要求の少なさからこれまで積極的な開発がなされていない。そのため、SIB用炭素材料向けに、より閉孔容積の大きな新規炭素材料の開発が必要である。

筆者らは、閉孔容積の大きな新規炭素材料の合成プロセスを検討し、業界最高容量のナトリウムイオン電池用炭素負極を開発した。

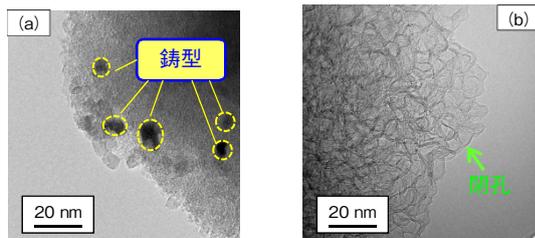
### 3.1 高容量化に向けた材料設計

次の2つの取り組みを行い、閉孔容積の大きな新規炭素材料を開発した。

1つ目の取り組みは、開孔容積の大きな多孔質炭素材料の閉孔化である。閉孔の生成メカニズムは熱処理などに伴う開孔の閉塞化であると報告されている[9]。そこで、より開孔容積の大きな炭素材料を出発原料として用い、熱処理条件を最適化することで、閉孔容積の大きな新規炭素材料を開発した。

2つ目の取り組みは、炭素構造内への閉孔形成剤（鑄型）導入である。炭素原料に、低分子の有機材料やナノサイズの無機材料を鑄型として導入することにより、規則的かつ均一な細孔（開孔）を有する炭素材料が合成可能であることが報告されている[10]。熱処理による開孔の閉塞化技術と組み合わせることで、さらに閉孔容積の大きな新規炭素材料（閉孔容積 0.49 cc/g）を開発した。

第4図に、閉孔形成剤を導入した前駆（ぜんく）体炭素、および、熱処理後の開発品のTEM像（Transmission Electron Microscope：透過型電子顕微鏡）を示す。第4図より、前駆体炭素では出発原料に10 nm程度の鑄型が炭素構造内に分散していること、また、開発品では鑄型が残存しておらず、鑄型由来と考えられる多数の閉孔が炭素構造内に形成されたことがわかった。



第4図 閉孔形成材を用いて開発した炭素材料のTEM像  
(a) 前駆体炭素 (b) 熱処理後の開発品

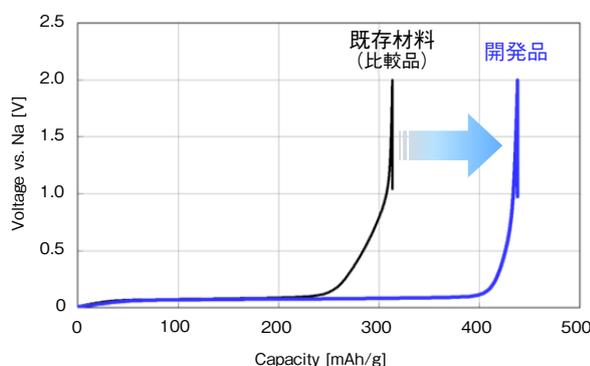
Fig. 4 TEM image of the carbon precursors including a pore-forming agent (a) and the synthesized carbon after calcinating (b)

### 3.2 電池特性評価

閉孔形成剤を導入して開発した0.49 cc/gの閉孔容積を有する新規炭素材料を用いて、対極にNa金属を用いたラミネート型電池を試作した。試作電池の初回放電特性を第2表および第5図に示す。

第2表 開発した炭素材料の閉孔容積および放電容量密度  
Table 2 Closed-pore volume and initial discharge capacity of synthesized carbon materials

	閉孔容積 [cc/g]	放電容量密度 [mAh/g]
開発品	0.49	438
既存材料 (比較品)	0.26	315



第5図 開発した炭素材料のSIB電池負極特性  
Fig. 5 Initial discharge curves of synthesized carbon materials

既報最高レベル同等のNa吸蔵放出容量（315 mAh/g）が得られる炭素材料の閉孔容積は、約0.26 cc/gであり、前述の指針に従うと、本稿の開発品では既報最大容量を超えるNa吸蔵放出特性が得られると期待される。

実際に、第5図から、本開発品を用いて作製した試作電池の初回放電容量はそれぞれ438 mAh/gとなり、SIB用炭素負極の既報容量の約1.4倍となる放電容量密度を確認するとともに、重量あたりではLIBの負極材料であるグラファイトの理論放電容量密度（372 mAh/g）をも上回る非常に高い放電容量密度が得られた。

この結果から、SIB用炭素負極材料として業界最高容量を実証するとともに、炭素閉孔容積の増大によるSIB用炭素負極の高容量化、という指針の信頼性を十分にすることで、SIBの高エネルギー密度化の可能性を有することを確認することができた。

## 4. まとめ

炭素物性とNa吸蔵放出特性の相関性について調べ、以下の知見・結果を得た。

- 炭素細孔中の主なNaの吸蔵放出サイトは、閉孔であることが示唆された。
- 炭素閉孔容積の増大によるSIB用炭素負極のさらなる高容量化が可能であることが示唆された。
- 炭素構造内に閉孔形成剤を導入することで、0.49 cc/gの閉孔容積を有する新規炭素材料を開発し、業界最高容量（438 mAh/g）を確認した。

今後は、SIB用炭素材料のさらなる高容量化に取り組むとともに、長期信頼性の確保や低コスト化など、環境エネルギー用蓄電用途として要求される諸特性の評価・改善に取り組む。最終的には正極材料も含めこのような要求特性トータルで最適な材料を提案・提供し、より付加価値の高い二次電池を実現する。

## 参考文献

- [1] S. Komaba et al., "Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, issue 20, pp.3859-3867, 2011.
- [2] S. Komaba et al., "2. ナトリウムイオン二次電池—新しい電池反応系への挑戦—," *Electrochemistry*, vol. 80, no. 2, pp. 93-97, 2012.
- [3] N. Yabuuchi et al., "Research Development on Sodium-Ion Batteries," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 23, pp.11636-11682, 2014.
- [4] K. Kubota et al., "Review-Practical Issues and Future Perspective for Na-ion batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, issue 14, p.A2538-A2550, 2015.

- [5] Y. Takahashi et al., “層状酸化物正極のナトリウム二次電池特性” 第45回電池討論会講演要旨集, 3B23, 2004.
- [6] N. Yabuuchi et al., “P2-type  $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries,” *Nature Materials*, vol. 11, pp.512-517, Apr. 2012.
- [7] P. Barpanda et al., “A 3.8-V earth-abundant sodium battery electrode” *Nature Comm.*, vol. 5, pp.4358-4365, July 2014.
- [8] S. Matsumoto et al., “ナトリウムイオン電池用炭素負極材料の物性と電極特性,” 電気化学会第79回大会講演要旨集, 3D29, 2012.
- [9] Edward Buiel et al., “On the Reduction of Lithium Insertion Capacity in Hard-Carbon Anode Materials with Increasing Heat-Treatment Temperature,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, issue 7, pp.2252-2257, 1998.
- [10] S. H. Joo et al., “Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles,” *Nature*, 412, pp.169-172, May 2001.

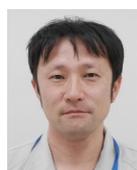
## 執筆紹介



蚊野 聡 Akira Kano  
先端研究本部  
エネルギー材料プロジェクト室  
Energy Materials Research Lab.,  
Advanced Research Div.



岡野 哲之 Tetsuyuki Okano  
オートモーティブ&インダストリアルシステムズ社 エネルギー技術開発センター  
Energy Technology Development Center,  
Automotive & Industrial Systems Company  
(2017年3月まで先端研究本部に所属)



北條 伸彦 Nobuhiko Hojo  
オートモーティブ&インダストリアルシステムズ社 エネルギー技術開発センター  
Energy Technology Development Center,  
Automotive & Industrial Systems Company  
(2017年3月まで先端研究本部に所属)



名倉 健祐 Kensuke Nakura  
先端研究本部  
エネルギー材料プロジェクト室  
Energy Materials Research Lab.,  
Advanced Research Div.  
工学博士