



平成 25 年 1 月 30 日

報道関係者各位

国立大学法人 筑波大学

高性能ナトリウムイオン電池の実現に道筋

研究成果のポイント

1. プルシャンブルー類似体の新たな性能を発見
2. 大容量・ハイパワーで安価な新型ナトリウムイオン電池実現の可能性を示唆

国立大学法人筑波大学【学長 山田信博】(以下「筑波大学」という)数理物質系【系長 三明康郎】守友浩教授は、プルシャンブルー類似体の立体構造が、ナトリウムイオンを高速で安定的に出し入れできることを発見し、これを正極材料とするナトリウムイオン電池が、従来の電極材料よりも高い容量・起電力・サイクル特性を示すことを見出しました。この研究成果は、安価で入手容易なナトリウムを活用した大型蓄電池の開発へとつながることが期待されます。

イオン電池は、材料からイオンを出し入れすることにより、電気エネルギーを蓄えます。現在、普及しているリチウムイオン電池に使われるリチウムは希少元素であり、海外からの輸入に頼っています。これを豊富なナトリウムに置き換えたものがナトリウムイオン電池です。大型のナトリウムイオン蓄電池が実用化されれば、天候に左右されやすい風力発電や太陽光発電を安定的に利用することが可能になります。ジャングルジム構造を持つプルシャンブルー類似体は、イオンの出入り口となる格子の間隔が広いだけでなく、その経路が三次元的に広がっていることから、大きなナトリウムイオンを安定して出し入れできる電極材料になりうると考えられます。本研究では、この材料を正極とするナトリウムイオン電池が、容量、起電力、サイクル特性の面で高い性能を示すことを見出しました。

プルシャンブルー類似体は、コバルト、鉄、炭素、窒素、といった安価な元素だけで構成されており、これを活用することで、低コストのナトリウムイオン電池の開発が期待されます。今後、本研究グループでは、コイン型電池やナトリウム金属を使わない電池の試作などを通じて、新しいナトリウムイオン電池の実現を目指します。

本研究は、筑波大学の守友 浩 教授らによる成果で、応用物理学会が発行する雑誌「Applied Physics Express」のオンライン版に 1 月 31 日に公開されます。

研究の背景

リチウムイオン電池は、コンピューターや携帯端末の電源だけでなく、電気自動車の電源や高容量の蓄電池への応用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材料は 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。ナトリウムイオン電池は、リチウムイオン電池よりも大きな電流を取り出すことができるため、これが実現すれば、天候に左右されやすい風力発電や太陽光発電の安定利用が可能となります。

本研究グループはこれまで、ジャンブル構造を持つプルシャンブルー類似体(図1)に着目し、その格子空間にさまざまなイオンや分子を収容する研究を系統的に進めてきました。そこで得た知見を活かして、ナトリウムイオン電池用の正極材料への応用を試みました。

研究内容と成果

材料の本来の性能を引き出すためには、プルシャンブルー類似体(「活物質」と電気を取り出す金属(「集電極」との電氣的接触をよくする必要があります。そこで、「集電極」上に直接「活物質」を電界析出^{*1}させた薄膜を作成し、それを正極としました。具体的には、プルシャンブルー類似体 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ を「活物質」とし、透明電極であるインジウム錫酸化物を「集電極」としました。正極の膜厚は $1.1 \mu\text{m}$ 、負極はナトリウム金属です。電解液は NaClO_4 の炭酸プロピレン溶液(1M)、制限電圧は 2.0V–4.0V、充電レートは 0.6C (0.07mA/cm²) で固定し、ビーカー型電池セルで試験を行いました。

図2に、従来のナトリウム電極材料 ($\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$) とプルシャンブルー類似体正極材料 ($\text{Na}_{1.6}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$) の放電曲線を示します。従来の電極材料では容量が小さく(80mAh/g) 起電力も持続しないのに対し、プルシャンブルー類似体では、高い起電力(平均 3.6V) と高い容量(135mAh/g) が観測されました。この容量は、ナトリウムが全て取り出せると仮定した場合の理論容量(125mAh/g)に近い値です。また、サイクル特性を測定したところ、100 サイクルで初期値の 71% の値を得ました。

このプルシャンブルー類似体は、高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリー(PF)の 8A ビームラインで実施した X 線回折による構造解析から、面心立方格子であることが確認されました。また図3に示すように、正極薄膜の表面を SEM(走査電子顕微鏡)で観察したところ、充放電を 100 サイクル繰り返した後も粒構造の変化は観測されませんでした。これらの結果は、プルシャンブルー類似体の構造がナトリウムイオンの出入りに対してきわめて安定であることを意味し、これがナトリウムイオン電池の安定性・安全性に寄与すると考えられます。

今後の展開

本研究により、ナトリウムイオン電池の正極材として、プルシャンブルー類似体が有望であることが分かり、安価で高性能なナトリウムイオン電池実現の可能性が示唆されました。今後さらに、プルシャンブルー類似体の高い電極性能を維持したペースト型電極の作成、コイン型電池の試作、ナトリウム金属を使わない電池の試作、などの研究を通じて、新たなナトリウムイオン電池の実現を目指します。

ここで紹介した研究は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究(A)「シアノ架橋金属錯体界面を通じた物質移動と電場誘起機能性」(研究代表者:守友 浩)(21244052)の研究テーマの成果です。本研究は、三菱財団およびキャノン財団からも助成を受けています。

参考資料

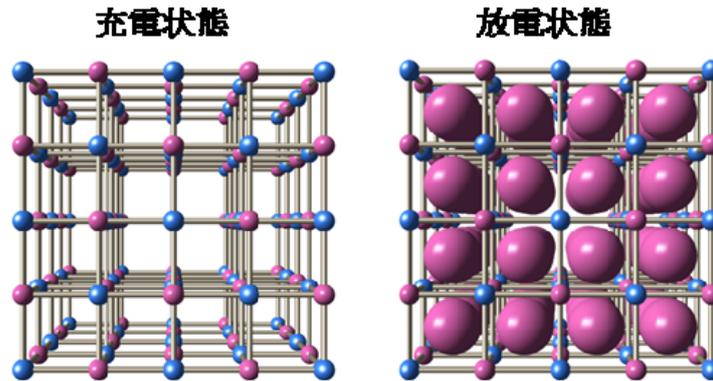


図1: 充電状態および放電状態のプルシャンブルー類似体の構造。大きな球はアルカリ金属イオン、小さな球はコバルトイオンまたは鉄イオンを示す。

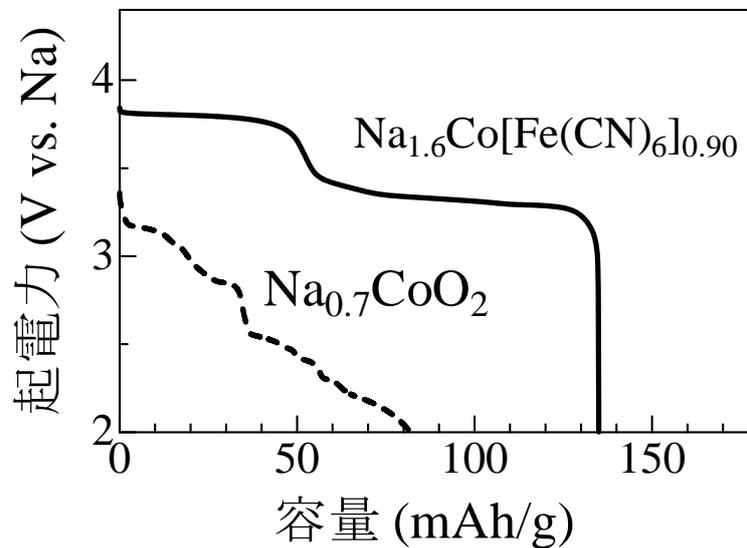
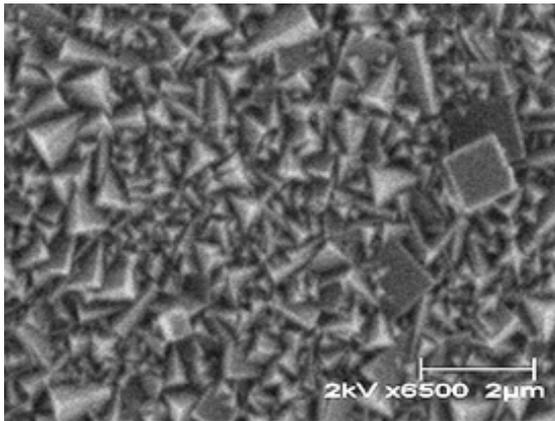
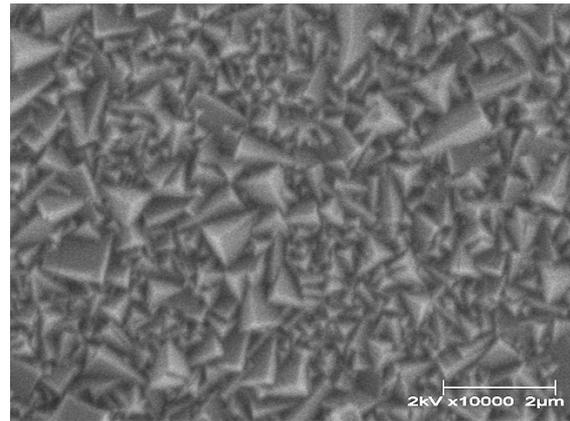


図2: 従来の電極材料(点線)とプルシャンブルー類似体電極(実線)の放電曲線(放電レート:0.6C)。一定の電流を取り出しながら、電池の起電力を測定している。



充放電前



充放電100サイクル後

図3: プルシヤンブルー類似体の SEM(走査電子顕微鏡)画像。

用語解説

※1 電界析出

金属メッキと同様に、電流を流すことにより電極上に材料を析出させる方法。

掲載論文

題名: Cobalt hexacyanoferrate as cathode material for Na⁺ secondary battery

日本語訳: ナトリウムイオン電池用正極材料としてのコバルトプルシヤンブルー類似体

著者: Masamitsu Takachi (高地雅光), Tomoyuki Matusda (松田智行), Yutaka Moritomo (守友 浩)

ジャーナル名: Applied Physics Express

発行日: 2013年1月31日

問い合わせ先

守友 浩 (モリトモ ユタカ)

筑波大学 数理物質系 教授