

戸田工業と鳥取大学が酸化鉄（ナトリウムフェライト）を負極と正極に 用いた革新的なナトリウムイオン電池を共同開発

【概要】

戸田工業株式会社（以下、戸田工業）は、国立大学法人鳥取大学（以下、鳥取大学）と共同で研究開発を行い、戸田工業が独自に開発した酸化鉄の一種であるナトリウムフェライト（ NaFeO_2 、 図1）がナトリウムイオン電池の負極として優れた特性を示すことを発見しました。酸化鉄は無害で資源的に豊富な素材として化粧品などに広く利用されており、主に着色材料として使用される赤色無機顔料（ベンガラ）のヘマタイト（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）以外にも、電子写真に使用されるマグネタイト（ Fe_3O_4 ）や多くの磁性応用製品に使用されるスピネルフェライト（ MFe_2O_4 ）などがあります。

ナトリウムイオン電池は、資源が偏在することで供給不足と価格高騰のリスクが存在するLiとは対照的に、ほぼ無尽蔵で安く入手できるNaを用いるため資源と価格の面で有利な次世代蓄電池です。 α 型のナトリウムフェライト（ $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ）がナトリウムイオン電池の正極として機能することはこれまでに報告されていましたが、本研究では戸田工業が独自に開発した酸化鉄である $\alpha\text{-NaFeO}_2$ を負極に適用し優れた充放電性能が得られることを世界で初めて発見しました。また、同質多形である β 型のナトリウムフェライト（ $\beta\text{-NaFeO}_2$ ）も同様に負極に適用できることを確かめました。さらに、これらのナトリウムフェライトを負極と正極に使用したナトリウムイオン電池を構築し、負極と正極の両方に同種の酸化鉄を用いて可逆的に充放電させることに世界で初めて成功しました。

本成果は、第64回電池討論会（2023年11月30日）において発表されました。



図1. 戸田工業が独自に開発した酸化鉄（ナトリウムフェライト： NaFeO_2 ）の写真

【研究背景】

リチウムイオン電池は、軽量で、多くのエネルギーを貯蔵できるため、携帯用電子機器の電源として広く利用されてきております。今後は、電気自動車や定置用電源の用途に向けてさらなる大型化・高性能化が期待されています。しかしながら、Liの資源は南米やオーストラリアなどに偏在していることに加え、精製できる地域が偏っていることも相まって、需要増加にともなう価格高騰が続いており、資源とコストの問題が懸念されています。

Naの資源は海水中にほぼ無尽蔵に存在し、安く大量に入手できるため、ナトリウムイオン電池は大型の定置用電源にふさわしい安価な蓄電池として期待されています。また、海外では、電気自動車用電源として実用化が進みつつあり、一層注目が集まっています。その負極には、リチウムイオン電池の場合と同様に炭素系材料が使用されていますが、電池の高エネルギー密度化のためにはより多くのNaを吸蔵できる負極材料が求められています。

Fe_2O_3 は非常に大きいNa吸蔵-放出量（理論容量： 1007 mA h g^{-1} ）を有するためその候補になり得ますが、充電-放電のサイクルを繰り返すと Fe_2O_3 が凝集してしまうことで電極の耐久性が低くなってしまいう課題を抱えています。そこで、戸田工業が独自に合成した

Fe_2O_3 微粒子を用い、鳥取大学の発想に基づいて性質の異なる種々の金属（Sb、Sn、Bi、In、ZnおよびAl）と複合化させる検討を行いました（図2）。その結果、Sbとの複合化により、電極の集電性が向上し、 Fe_2O_3 粒子の凝集が抑制されることでサイクル寿命を改善できることを確かめてきております（プレスリリース『鳥取大学と戸田工業が共同で革新的なナトリウムイオン電池負極材料を開発』2022年12月21日）。

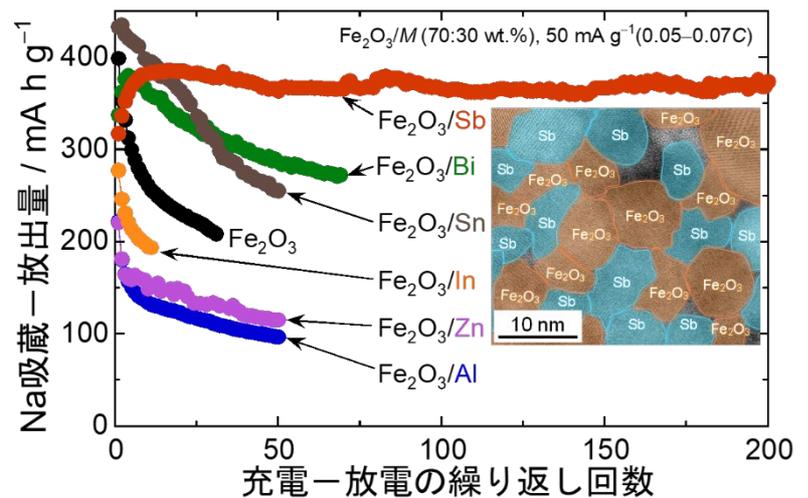


図2. 種々の金属（M）と Fe_2O_3 からなるコンポジット負極のNa吸蔵-放出量（放電容量）の充放電繰り返し特性

Sbは希少金属の一種であることから、戸田工業と鳥取大学はSbを使わずに酸化鉄単独での課題の解決を目指して、種々の酸化鉄系材料の開発に取り組みました。戸田工業は燃焼排ガスなどに含まれる CO_2 の吸収材として、他社に類を見ない NaFeO_2 の開発に成功しております。この NaFeO_2 をナトリウムイオン電池の負極として適用したところ、充放電が可能であることを新たに見出しました。また、この材料であれば、 Fe_2O_3 のみを負極に用いた場合の課題であった耐久性の低さ（短い充放電サイクル寿命）を酸化鉄単独で克服できることを明らかにしました。

【研究成果】

まず、正極としての充放電特性をコインセルで評価した結果、既報の通り、 α 型の NaFeO_2 は充放電反応を示すものの、 β 型のものとは全く充放電しないことを確認しました。これは、層状構造を有する α 型では Na 拡散経路を介しての Na の放出-吸蔵反応（インサージョン反応）が可能となるが、拡散経路の無い β 型は Na を放出-吸蔵できなかったためと考えられます。

次に、負極として NaFeO_2 電極の充放電評価試験を行いました（図3）。その結果、 α 型と β 型のいずれもが充放電反応を示すことを確かめました。 α 型と β 型とでは結晶構造が大きく異なるにもかかわらず、互いに類似した充放電特性が得られた理由については、炭素系材料のようなインサージョン反応ではなく、 Fe_2O_3 のようなコンバージョン反応（ Na 吸蔵にともない相分離が進行する機構）に基づいて充放電が行われたためと考えました。そこで、充放電後の負極の構造を調べたところ、予想通り、結晶構造の種類によらず最初の充電時において不可逆的な相分離（ $\text{NaFeO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ ）が起これることを確認し、コンバージョン反応に基づく充放電機構が進行していることを解明しました。このことから、 NaFeO_2 は正極とは異なるメカニズムで負極として動作することが確かめられました。

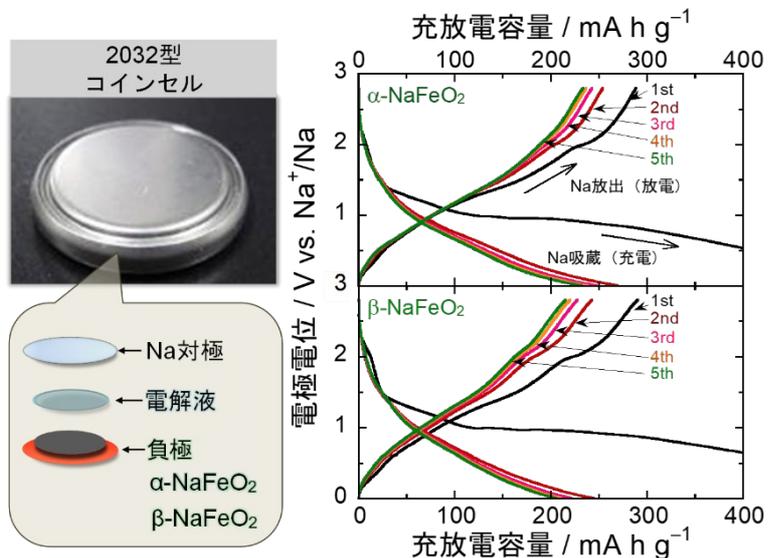


図3. コイン型セルでの負極特性評価の結果。電位幅は $0.005\text{--}2.800\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ とし、電流密度は 50 mA g^{-1} (0.07C)、温度は $30\text{ }^\circ\text{C}$ として評価を行った。

負極中に Fe_2O_3 のみが存在する場合は、充放電にともないその凝集が進み、電氣的孤立と電極の崩壊が発生するため充放電サイクル寿命が短い課題がありました。他方、 NaFeO_2 負極の場合は、相分離で生じた酸化ナトリウム (Na_2O) が凝集を軽減することでこの課題を解決できたものと考えられます。ただし、最初から Fe_2O_3 と Na_2O を混ぜて負極を作製しても良好な負極性能が得られないことがわかりました。したがって、 NaFeO_2 を出発物質として充電時の相分離反応により、 Fe_2O_3 と Na_2O が微細なスケールで混在した組織を形成させることが重要であると考えられます。また、種々の性状を最適化した β 型の NaFeO_2 からな

る負極においてはコンバージョン反応が促進され、従来の $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Sb}$ 複合負極や炭素系負極を上回る優れた負極性能が得られることを見出しました (図4)。以上の結果より、 NaFeO_2 が有望な負極材料となり得ることが確かめられました。

同じ材料であっても負極と正極とで異なる Na 吸蔵-放出機構で充放電動作を行うという実験結果は、同じ材料を負極と正極に用いてナトリウムイオン電池を構成できる可能性を示しております。そこで、この考え方に基づき α 型の NaFeO_2 を負極および正極に用いたフルセルを構築し、充放電特性を評価しました (図5)。その結果、 NaFeO_2 負極と NaFeO_2 正極からなるフルセルを可逆的に充放電させることに世界で初めて成功しました。また、負極を β 型の NaFeO_2 に替えたフルセルにおいても同様の充放電特性が得られることが確かめられました。

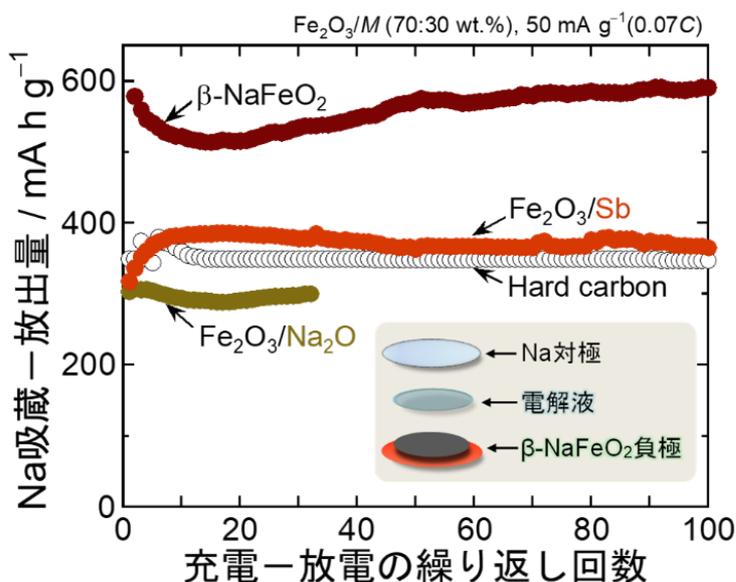


図4. $\beta\text{-NaFeO}_2$ 負極の Na 吸蔵-放出量 (放電容量) の充放電繰り返し特性。比較として、 Fe_2O_3 と Na_2O を用いて作製した負極の結果も併せて示す。

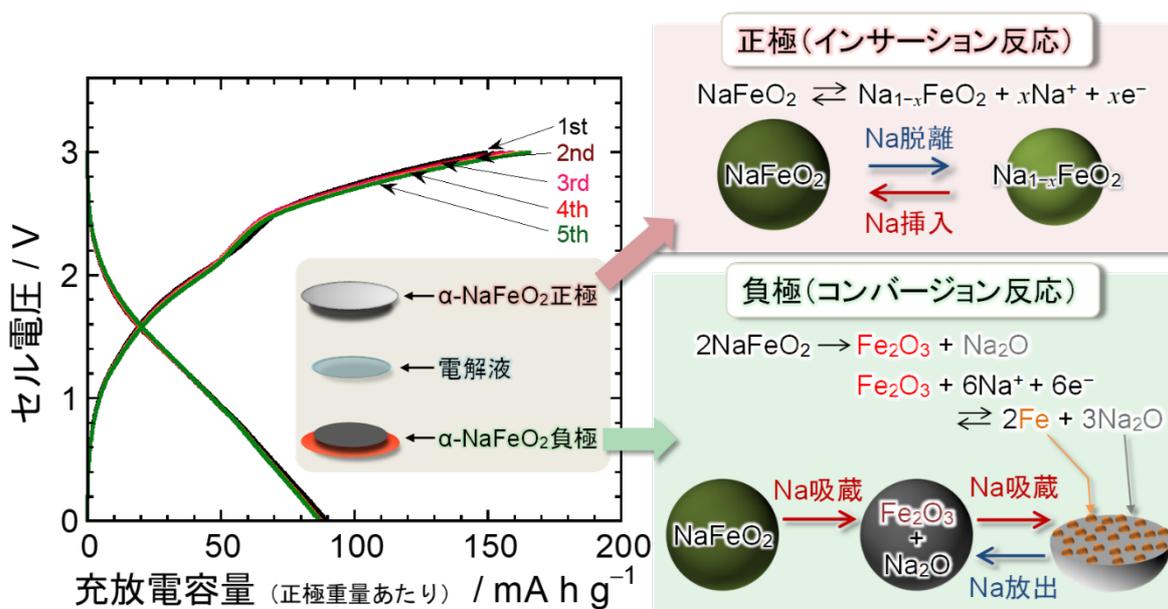


図5. $\alpha\text{-NaFeO}_2$ を負極と正極に用いたナトリウムイオン電池の充放電特性。負極を $\beta\text{-NaFeO}_2$ に替えた場合においても同様の充放電動作が確認された。

【今後の展開】

Fe_2O_3 をはじめとする酸化鉄系材料は、ナトリウムイオン電池だけでなくリチウムイオン電池においても古くから研究されてきた負極材料ですが、充放電にともなう凝集が課題となっていたため、これまでほとんど注目されていませんでした。本研究では、 NaFeO_2 という酸化鉄を使用することで、他の金属との複合化を行うことなくその高容量を効果的に引き出せることを発見しました。現在のリチウムイオン電池には高価なコバルトやニッケルが使用されておりますが、本研究では安価で資源豊富な鉄系材料を負極と正極に用いてナトリウムイオン電池を構築できることを実証しました。ナトリウム自体も安価で資源豊富であるため、本研究の知見が安価なナトリウムイオン電池の普及に貢献するものと期待されます。

【学会情報】

標題： 新規酸化鉄系電極のナトリウム二次電池負極特性

発表者：西田尚大、薄井洋行、道見康弘、植竹玖瑠実、渡邊浩康、黒川晴己、坂口裕樹

学会名：第 64 回電池討論会、3F23 （2023 年 11 月 30 日）

【新聞報道】

化学工業日報（2023 年 11 月 28 日 5 面），化学工業日報（2024 年 1 月 25 日 5 面）など

【特許情報】

戸田工業株式会社，国立大学法人鳥取大学，特願 2023-199016

【問い合わせ先】

[研究内容に関して]

戸田工業株式会社：

渡邊浩康（0827-57-6129），黒川晴己（0827-57-6129）

鳥取大学 工学部 化学バイオ系学科：

薄井洋行（0857-31-5634），道見康弘（0857-31-5249），坂口裕樹（0857-31-5265）

[報道に関して]

戸田工業株式会社 経営企画室 広報グループ：

宮原幸治（082-577-0055）

鳥取大学 総務企画部 総務企画課：

広報企画係（0857-31-5006）