

2022年12月21日
国立大学法人鳥取大学
戸田工業株式会社

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

【概要】

国立大学法人鳥取大学工学部の薄井洋行准教授、道見康弘准教授、坂口裕樹教授らの研究グループは、戸田工業株式会社（以下、戸田工業）と共同研究を行い、戸田工業が独自に開発した酸化鉄（ Fe_2O_3 ）微粒子に対してアンチモン（Sb）を添加すると、ナトリウムイオン電池の負極として優れた特性が得られることを発見しました。酸化鉄は赤色の無機顔料（ベンガラ）として古くから知られており、安価で資源豊富な素材として広く利用されています（図1）。本研究では、資源が偏在するLiとは対照的に、ほぼ無尽蔵で安く入手できるNaを用いたナトリウムイオン電池の負極に、戸田工業が製造した超微細酸化鉄粒子を使用しました。ただし、酸化鉄のみでは電子伝導性が低いうえに、充放電反応を繰り返すと粒子の凝集を招き、負極特性が低下する課題がありました。そこで、種々の金属の添加によりこの問題の解決を試みた結果、酸化鉄とアンチモンとの複合化により、電子伝導性の向上と凝集の抑制に成功し、負極性能が大幅に向上することを見出しました。

本成果は2022年12月5日の化学工業日報の1面に掲載されました。



図1. 戸田工業が製造する酸化鉄（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ：ヘマタイト）。本研究では、戸田工業の独自技術により超微細化した Fe_2O_3 粒子をナトリウムイオン電池の負極材料に適用した。

【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することができるため、非常に優れた電気化学デバイスであり、携帯用電子機器の電源として広く利用されてきました。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る蓄電池です。ただし、Li 資源は南米やオーストラリアなどに偏在しており、また、最近では需要の増大にともない価格高騰が続いているため、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。リチウムイオン電池と同様に、ナトリウムイオン電池は一価のイオンの吸蔵-放出により充電-放電を行い（**図 2**）、その負極には炭素系材料が主に検討されてきています。ただし、電池の高エネルギー密度化のため、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。**Fe₂O₃** は非常に大きい Na 吸蔵-放出量（理論容量：1007 mA h g⁻¹）を有するうえに、資源量が豊富で安価なため魅力的な負極材料になり得ます。戸田工業は独自の液相合成技術により、粒子サイズ、結晶構造、結晶性を自在に制御した酸化鉄材料の調製を得意としており、その技術を活かして作製した**超微細 Fe₂O₃ 粒子を負極に適用したところ（図 3）**、高い充放電容量が得られることを確認しました。しかしながら、**Fe₂O₃** のみを負極に用いても、その電子伝導性が低いうえに、充放電を繰り返すと負極中で **Fe₂O₃** の粒子が凝集することで電氣的孤立と電極の崩壊を招いてしまうため、電極としての耐久性が低い（充放電サイクル寿命が短い）という問題があることがわかりました。そこで本研究では、鳥取大学の独自の発想に基づき、**性質の異なる種々の金属（Sb、Sn、Bi、In、Zn および Al）を Fe₂O₃ と複合化**させ、集電性の向上と **Fe₂O₃** 粒子の凝集の抑制による問題の解決を試みました。

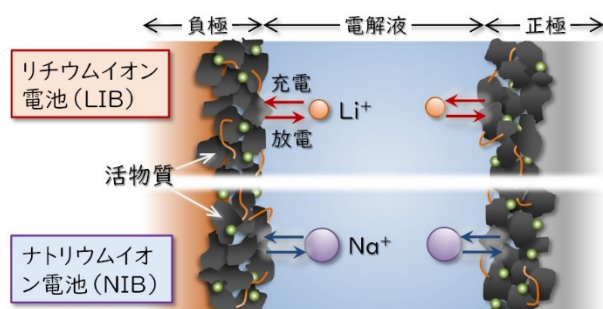


図 2. リチウムイオン電池とナトリウムイオン電池の構成。いずれにおいても、正極と負極の活物質が一価の金属イオンを吸蔵-放出することで充電-放電が進行する。

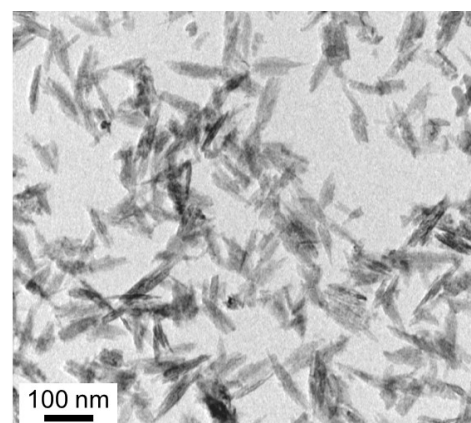


図 3. 超微細 Fe₂O₃ 粒子の写真。微細化により Na との反応面積が増大し、高い充放電容量が得られることを確認した。

【研究成果】

図4に示すようなナトリウムイオン電池セルを試作し、種々の金属と複合化させた Fe_2O_3 からなる電極の充放電試験評価を行った結果、使用する金属の種類によって負極性能が顕著に異なることが明らかになりました(図5)。超微細 Fe_2O_3 粒子のみを負極に用いた場合は、その乏しい電子伝導性に加え、粒子の凝集により、充電-放電のサイクルが進むと急激に容量が失われることを確認しました。Al もしくは Zn と複合化させても、この問題は改善されませんでした。これらの金属は電子伝導性には優れるものの、負極中において Na イオンの移動を妨げてしまったために、 Fe_2O_3 が Na を吸蔵できず性能改善に至らなかったものと推測できます。一方、Na と合金化反応を示すことでその伝導経路として機能する Sn や Bi を用いた場合には、容量の衰退は軽減されることが確認されました。同じく Na との合金化反応を示す Sb を Fe_2O_3 と複合化させた電極は初期サイクルからの容量衰退が大幅に改善され、優れたサイクル安定性を発揮することを確認されました。この電極の充放電後の断面構造を調べたところ、容量衰退の要因となる亀裂(クラック)の発生が Sb の添加により抑制されていることがわかりました。これらの結果より、 Fe_2O_3 粒子の間に介在する Sb が充放電時の体積変化に追従して膨張-収縮することで凝集を防いだため、電極構造の崩壊を抑制できたものと考えられます。Bi や In、もしくは Sn を用いた場合は、Na 吸蔵時の体積膨張率が小さ過ぎる、もしくは、大き過ぎることで電極の崩壊を抑制しきれなかったものと推察されます。

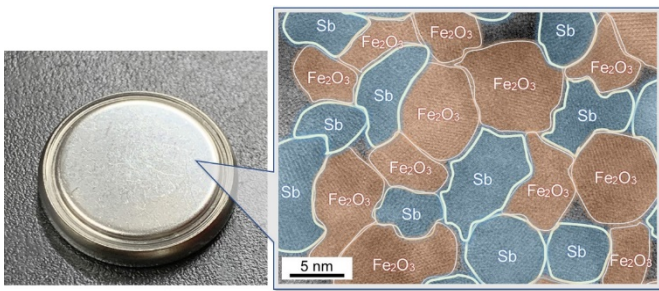


図4. (a) 酸化鉄系負極を用いた Na イオン電池セルの試作品。(b) Fe_2O_3 と Sb のコンポジットからなる負極の微細構造。Sb が Fe_2O_3 粒子の凝集を抑制し、超微細 Fe_2O_3 由来の高容量を損なわずに充放電が進行することを発見した。

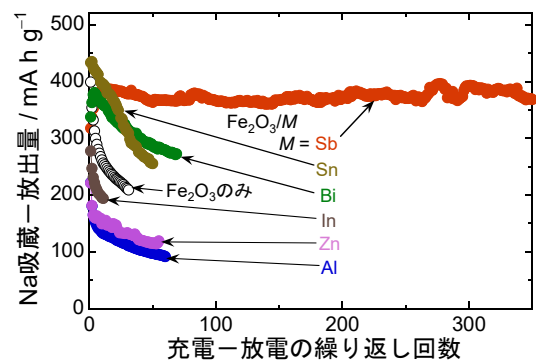


図5. 種々の金属 (M) と Fe_2O_3 からなるコンポジット負極の Na 吸蔵-放出量 (放電容量) の充放電繰り返し特性。Sb を Fe_2O_3 と組み合わせた場合に、 380 mA h g^{-1} 程度の容量を 300 サイクル以上にわたり維持する優れた負極性能が発揮されることがわかった。

【今後の展開】

酸化鉄は、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、電子伝導性の低さや、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おりました。本研究では、ある種の金属との複合化がその課題を解決する鍵となり、超微細酸化鉄の高容量を効果的に引き出せることを発見しました。この知見は液体の電解質を用いたリチウムイオン電池やナトリウムイオン電池のみならず、固体電解質を用いた電池においても有用であるため、種々の次世代蓄電池の材料開発に貢献するものと期待されます。

【学会情報】

標題：Fe₂O₃ と Sb を用いて作製したコンポジット電極の電気化学的 Na 吸蔵－放出特性

発表者：岩間詠志、薄井洋行、道見康弘、渡邊浩康、黒川晴己、坂口裕樹

学会名：第 63 回電池討論会、3G06 (2022 年 11 月 10 日)

【論文情報】

タイトル：α-Fe₂O₃ Conversion Anodes with Improved Na-Storage Properties by Sb Addition

著者名：Hiroyuki Usui, Yasuhiro Domi, Eiji Iwama, Haruki Kurokawa, and Hiroki Sakaguchi

掲載誌：Materials Chemistry and Physics, DOI : 10.1016/j.matchemphys.2021.125023

【研究内容に関する問い合わせ先】

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)

戸田工業株式会社

渡邊浩康 (0827-57-6129)

黒川晴己 (0827-57-6129)

【報道に関する問い合わせ先】

鳥取大学 総務企画部 総務企画課

広報企画係 (0857-31-5006)

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)