

(資料 1-(1))

【エネルギー (蓄電池)】 ナトリウムイオン蓄電池 アノード

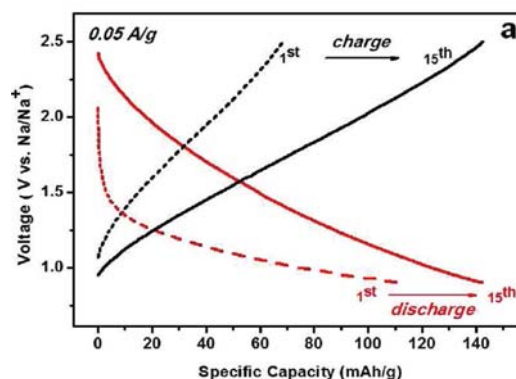
仮訳

ナトリウムイオン蓄電池向けの アモルファスTiO₂ナノチューブ・アノードが 充放電容量を自己増大する能力を発揮 (米国)

(2011年11月3日)

米国エネルギー省のアルゴンヌ国立研究所の研究者チームが、ナトリウムイオン蓄電池アノードとして使用するアモルファスTiO₂ナノチューブ (TiO₂NT) 電極を、結合材や添加剤を使わずに集電板上に直接成長させて合成した。

これらの電極は、蓄電池が充放電を繰り返す都度、その相を変えることが可能であり、徐々に使用可能な (充放電) 容量を増大してゆくのである。研究室での実験では、*in operant* (動作中) の容量を最大にすると、15サイクルで、電極が150 mAh/gの可逆容量に達した。また、研究者チームは、室温で良好な (充放電) 速度を示す初のフルセル型全酸化ナトリウムイオン蓄電池を実証した。アノード材料とナトリウムイオン電池に関するレポートは、ACS Journal of Physical Chemistry Lettersに掲載されている。



ハーフセル・ナトリウム電池におけるアモルファス TiO₂NT の充放電定電流曲線 (赤: 放電、黒: 充電) は、Na/Na⁺が 0.05A/g であるのに対し、2.5~0.9 V の間のサイクルであった。

著作者: ACS, Xiong 他

ナトリウムイオン蓄電池 ([参考記事](#)) は、リチウムイオン蓄電池の魅力的な代替品になるかもしれないと考えられている。リチウムイオンの代わりにナトリウムイオンを使用した蓄電池は、コストが大幅に下がり、安全性が向上する可能性があり、また環境的にもより優しくなる。しかしながらナトリウムイオン蓄電池は、高温時を除くと充放電挙動が落ちる、つまり標準的な炭素アノードにおいて反応が停滞すると見られている ([参考記事](#))。

積層酸化物材料等、ナトリウムイオン蓄電池のカソード材料について様々な研究が行われているにもかかわらず、アルゴンヌの研究チームが論文で述べていることによると、ナ

トリウムイオン蓄電池を室温で可逆的に作動させることが可能な低電圧金属酸化物アノードは、ほとんどない。

これは、ナトリウムイオンのイオン半径(1.02)が、リチウムイオンのそれ(0.76)と比較すると、非常に大きいことが原因であると考えられる。それゆえ、ナトリウムイオンの侵入には、金属酸化物の格子を大きく歪曲させることが必要であるが、それには電池の作動にとって受け入れ難いほど非現実的な温度に上昇させることが必要となる。

本研究で、我々はナトリウムイオン蓄電池のアノードとして、電気化学的に合成したアモルファスな一次元TiO₂ナノチューブ (TiO₂NT) を使用し、可逆による自己改良により充放電容量が~150 mAh/gと増大することを実証した。加えて、我々は室温で作動するTiO₂NTアノードを用いた初めての可逆的ナトリウムイオン蓄電池も実証した。

...TiO₂はエネルギー貯蔵用途、特にリチウムイオン蓄電池において、大きな注目を集めた。TiO₂は、優位なグラファイト・アノードに匹敵する容量があり、適度な低電圧(~1.5 V vs Li/Li+)で、リチウムイオンが侵入できる遷移金属酸化物の1つである。様々な金属酸化材がナトリウムイオンのカソード材として評価されてきたが、アノード材として適切であると報告された材質はわずかしかない。リチウムイオン蓄電池のアノード材としてTiO₂が成功したことにより、ナトリウムイオン蓄電池への活用を研究することに関心が高まっている。

—Xiong、他

研究チームは、これまでの未発表の研究の中で、アモルファスTiO₂NT電極が、リチウムイオンと共に電気化学サイクル上で、自己組織化による不可逆の相転移をすることを既に発見していた。新たに形成された立方相は、フルセル型リチウム電池で、310 mAh/gの値まで自己改良による充放電容量を示す。

研究チームによると、ハーフセル・ナトリウムイオン電池の電極としてアモルファスTiO₂NTを使用したとき、アモルファスTiO₂の幅の狭いナノチューブ(内径<45 nm、壁の厚さ10 nm)のサイクルでは、特筆するようなナトリウムイオンの侵入には至らないことが分かった。しかしながら、ナノチューブのサイズを内径>80 nm (壁の厚さ>15 nm) と徐々に増加させると、初めは比較的低い比容量の充放電サイクルであったが、サイクルを重ねるにつれ自動的に容量が増加することが観察された。

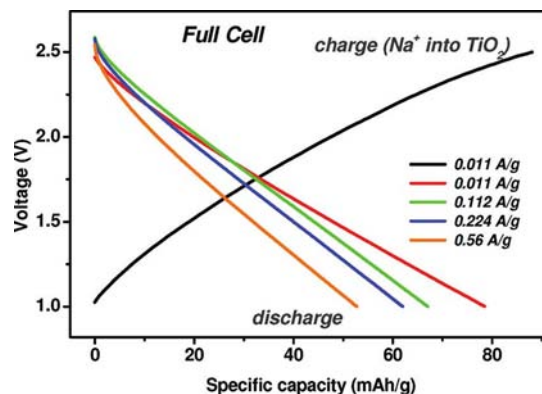
充放電容量は、最初のサイクルは75mAh/gから始まり、たった15サイクル後にほぼ2倍

の150 mAh/gに達した。3 A/gの高速サイクルでのみ起こるLi/TiO₂NTシステムの充放電容量の自己改良と比較すると、この系ではサイクルによる充放電容量の自己改良は、0.05 A/gの低電流で起こる。

これは、非常に珍しい材料挙動である。我々は科学的観点から大変興味深いナノスケールの相転移をいくつか確認しており、電気エネルギーの貯蔵システムで使用される材質の謎を解き明かすことが、これらの材料挙動について深く理解することである。

—アルゴンヌ研究所のエネルギー貯蔵に関する
主要イニシアティブを率いる化学者
Jeff Chamberlain

室温で作動するナトリウムイオン蓄電池のアノードとして、この材質の実用的用途を展示するために、TiO₂NTアノードを用いたナトリウムイオン電池や、アノードの質量によって制限されたセル容量を有するNa_{1.0}Li_{0.2}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O₆カソードを研究チームは作り上げた。このセルは、~1.8 Vの動作電圧と、~80 mAh/gの放電容量を示す。(得られた電圧は、リチウムイオン蓄電池と比較すると少ないが、現在ほとんどのハイブリッド車で使用されているNiMH蓄電池の動作電圧である1.2 Vよりは依然として高い、と著者は述べている。)



大気温度でのナトリウム・イオン蓄電池の充放電の分析データによると、様々な変化率で 2.6 ~ 1 V の間のサイクルであった。
著作者：ACS, Xiong、他

このセルは、11C (0.56 A/g)の電流密度を維持し、~70%の低率容量比を有した素晴らしい(充放電)速度性能を示した。

したがって、ナトリウムイオン酸化物蓄電池は、優れた電極を用い、安価で性能の良いエネルギー貯蔵デバイスを形成する新しい室温ナトリウムイオン蓄電池システムの更なる開発において、実に期待できるものである。

—Xiong, 他

出典

- ・ Hui Xiong, Michael D. Slater, Mahalingam Balasubramanian, Christopher S. Johnson, and Tijana Rajh (2011) Amorphous TiO₂ Nanotube Anode for Rechargeable Sodium Ion Batteries. The Journal of Physical Chemistry Letters 2 (20), 2560-2565 DOI: 10.1021/jz2012066

翻訳：NEDO（担当 総務企画部 室井 紗織）

出典：本資料は、Green Car Congress の以下の記事を翻訳したものである。

“Amorphous titanium dioxide nanotube anodes for sodium-ion batteries show ability to self-improve specific capacity”

<http://www.greencarcongress.com/2011/11/xiong-20111103.html>