

(資料 1-(2))

【エネルギー(蓄電池)】 ナトリウムイオン電池 リチウムイオン電池

仮訳

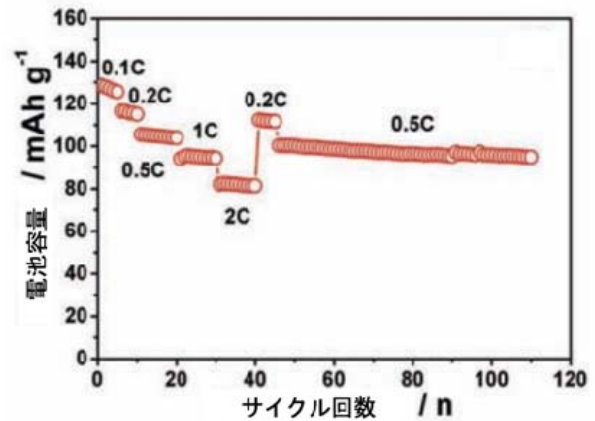
## PNNL の研究チームが充電式ナトリウムイオン蓄電池用に ナトリウムマンガン酸化物を用いた電極を開発 (米国)

2011 年 6 月 7 日

米国エネルギー省 (DOE) パシフィック・ノースウエスト国立研究所(PNNL: Pacific Northwest National Laboratory)の研究チームおよび中国武漢市にある武漢大学からの客員研究者らは、高いナトリウムイオンの可逆的吸蔵/放出能力、優れた充放電サイクル性能、およびナトリウムイオン蓄電池への応用が期待できる反応速度をもった単結晶ナトリウムマンガン酸化物 ( $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ ) ナノワイヤを開発してきた。

研究チームは『Advanced Materials』誌での発表論文において、ナノワイヤの電気容量と耐久性が改善されたことで、今後の電力・エネルギー貯蔵システムのための実現可能で低コストにナトリウムイオン蓄電池システムを構築する有望な候補となったと結論づけた。

供給出力量に変化してしまう再生可能エネルギー資源 (例、太陽光や風力) を配電グリッドに接続するには、グリッド管理側に生産された膨大な量の電気エネルギーを貯蔵できる EES (electrical energy storage) システムが必要となる。充電式リチウムイオン蓄電池は、その性能において優れているがグリッドとして広く普及させるには価格が高すぎる。ナトリウムイオン蓄電池は代替品となる見込みはあるものの、現在使用中のナトリウム硫黄蓄電池は温度  $300^\circ\text{C}$  以上で作動し、常温で作動する他の蓄電池に比べてエネルギー効率と安全性で劣る。



750°Cでの異なる充放電電流密度 12(0.1C)、24(0.2C)、60(0.5C)、120(1C)、240mAh g<sup>-1</sup>(2C)における充放電サイクルに応じた、Na<sub>4</sub>Mn<sub>9</sub>O<sub>18</sub> ナノワイヤの放電能力  
クレジット: Yuliang Cao 氏  
[拡大図](#)

ナトリウムイオン蓄電池については、以前から論文内で議論されてきた。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が魅力的であるのは、他に比べてはるかに低価格で安全性も高く、環境負荷も低いとされるためである。また、ナトリウムイオンのインターカレーション<sup>注1</sup>貯蔵メカニズムが科学的に興味深く、研究意欲をそそるのは、ナトリウムイオン分子半径がリチウムイオン分子より約70%大きいからである。このことがナトリウムイオンを収容し、可逆性があり反応の速いイオンの吸蔵/放出特性を活かすための適切な宿主物質の発見を難しくしている。

—Cao氏、他

著者はその論文内で、他の研究成果ではナトリウムイオンの吸蔵/放出反応によってハードカーボンをベースとした陰極が  $300\text{mAh g}^{-1}$  の容量をもたらすことが報告されていると述べているが、ナトリウムイオン蓄電池電極材料が優れた性能を示した報告はほとんどないといっている。

ナノ材料とナノテクノロジーにより、すでに確立されていたエネルギー用途素材の構造と性質を微調整する新たなチャンスが生まれた。特にナノロッド<sup>注2</sup>とナノワイヤはイオン拡散距離が短く、優れた伝導性、卓越したストレス耐性を有しているため、リチウムイオン蓄電池の電池容量と安定性を改善するうえで期待できる成果を示している。ここで、繰り返し充電できる高い電池容量とナトリウムイオン蓄電池並みの優れた充放電性能をもつ、単結晶 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$  ナノワイヤの作成方法を報告する。 $750^\circ\text{C}$ で焼成した $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$  ナノワイヤ電極材料は  $0.1\text{C}$ <sup>注3</sup>において  $128\text{mAh g}^{-1}$  ( $1\text{C}$ は  $120\text{mA g}^{-1}$ に相当) の再充電可能な電池容量をもたらし、1000回の充放電後でも  $0.5\text{C}$ において初期の電池容量の77%を保持した。

—Cao氏、他

ナノワイヤは高分子熱分解法によって合成された。 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$  は斜方晶系格子構造を持つ。単位格子(unit cell)は  $\text{MnO}_5$  の四角錐と  $\text{MnO}_6$  の八面体から成り、二種類のトンネル(大きなS型トンネルと小さい五角形トンネル)を形成するよう配列されている。この構造にはナトリウムサイトが三カ所ある。小さいトンネルのナトリウムサイトは全てふさがっている一方、S型トンネルの方は半分しかふさがれていない。大きなS型トンネル内のナトリウムは可動性があり、可逆的に取り出せる可能性がある一方で、小さいトンネル内のナトリウムイオンは固定され、抽出はできない。大きなトンネルのナトリウムイオンは理論値で  $121\text{mAh g}^{-1}$  の電気容量を生み出すとされる。

注1 訳者注 インターカレーション：分子間のすき間に他の分子が入り込む、または挿入されること。

注2 訳者注 ナノロッド：ナノ技術によって生成された棒状構造をもつ物質

注3 訳者注 C (クーロン)：1秒間に1アンペアの電流によって運ばれる電流量が1クーロン

研究チームは素材を 450℃～900℃の温度で処理し、どの方法によるものが最善に機能するかを試験した。走査型電子顕微鏡を使用し、温度の違いによって異なる特性の素材が作りだされた。750℃で処理された酸化マンガンが最も優れた結晶を作りだした。

PNNL のキャンパス内にある環境分子科学研究所(EMSL: Environmental Molecular Sciences Laboratory)に設置された透過型電子顕微鏡を使用して、研究チームは 600℃まで加熱されたマンガン酸化物ナノワイヤ上に小さなくぼみがあり、ナトリウムイオンの働きを邪魔する可能性があること、750℃で作成されたワイヤは均一で全くの結晶質であることを観察した。

研究チームはこの素材を使った実験セルへの充電速度が速くなればなるほど、蓄えられる電気量が少なくなることに気づいた。これはマンガン酸化物内へのナトリウムイオンの拡散スピードが蓄電池セルの電池容量を制限することを意味するとチームは考えている。ナトリウムイオンの充電速度の遅さを補うため、研究チームは将来さらに小さなナノワイヤを作り、蓄電と放電のスピードを上げることを提示している。

この研究は DOE の科学局(Office of Science)と配電・電力信頼性局(Office of Electricity Delivery & Energy Reliability)からの助成で行われた。

## 出展

Yuliang Cao 氏、Lifen Xiao 氏、Wei Wang 氏、Daiwon Choi 氏、Zimin Nie 氏、Jianguo Yu 氏、Laxmikant V. Saraf 氏、Zhenguo Yang 氏、Jun Liu 氏 (2011)

“Reversible Sodium Ion Insertion in Single Crystalline Manganese Oxide Nanowires with Long Cycle Life”

『Advanced Materials』 doi: 10.1002/adma.201100904

翻訳：NEDO（担当 総務企画部 望月 麻衣）

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。

“PNNL team develops sodium-manganese oxide electrodes for sodium-ion rechargeable batteries”

<http://www.greencarcongress.com/2011/06/pnnl-20110607.html>