

2025年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	資源制約フリーなナトリウムイオン電池の開発
重点課題	I-B
新規・継続	新規
研究代表者	コバヤシ ゲンキ
氏名	小林 玄器
所属機関・部局・職名	理化学研究所・開拓研究所 小林固体化学研究室・主任研究員
研究分担者 (氏名・所属機関・部局・職名)	研究代表者: 小林 玄器 研究分担者: 小沼 諒人、矢口 寛
研究所側 受入教員名	大久保 將史

研究目的

本研究ではナトリウムイオン電池 (SIB: sodium ion battery) の普及に向けた課題であるエネルギー密度とサイクル特性の改善を目指し、正極材料の高電位領域での構造安定性の向上とサイクル特性の向上に取り組んだ。これらの課題解決には、正極材料の電極特性向上が必要であり、特性向上に向けた研究が盛んに行われてきた⁽¹⁾。正極材料の筆頭候補には比較的高エネルギー密度の O3 型層状岩塩型構造の NaMO_2 ($\text{M} = 3d$ 遷移金属) が挙げられ、本研究では比較的に高容量かつ高サイクル特性を示すことが報告されている O3 型 $\text{Na}_{0.96}\text{Ca}_{0.02}[\text{Fe}_{0.41}\text{Ni}_{0.28}\text{Mn}_{0.31}]\text{Si}_{0.001}\text{O}_2$ を選択した。しかし、この材料の普及には更なる特性向上が必要である。そこで、高電位領域における構造安定性を高めるために、リチウムイオン電池 (LIB: lithium ion battery) の正極材料に対して表面修飾を施すことで、結晶表面にコアシェル構造を形成し、高電位領域における相転移を抑制することで、サイクル特性が向上した報告に基づきフッ化物の表面修飾に着目した⁽²⁻³⁾。本研究における添加剤の選択は、フッ素が高電位耐性に効果的であること、多価カチオンが層状岩塩型構造の表面近傍に局在化しやすいという知見に基づき、 NaF と CaF_2 を選択した。そこで、Na 系においても Li 系と同様にフッ化物の表面修飾処理によってサイクル特性が向上するのかを検証するとともに、表面修飾処理によってバルク内での相転移挙動に及ぼす影響についても検討した。以上に基づき、本研究ではフッ化物の表面修飾がサイクル特性に与える影響を明らかにすることで、今後の SIB の正極材料開発において高エネルギー密度化に向けた新たな材料設計の指針を示すことを目的に据えた。

実験内容と研究成果

(応募時の申請で掲げた予想成果に対し、どこまで達成できたかを明記してください。)

本研究では、層状岩塩型酸化物正極材料の中で比較的に高容量かつ高サイクル特性を示すことが報告されている、O3 型 $\text{Na}_{0.96}\text{Ca}_{0.02}[\text{Fe}_{0.41}\text{Ni}_{0.28}\text{Mn}_{0.31}]\text{Si}_{0.001}\text{O}_2$ に着目した。この材料を SIB の実用的な正極材料として普及させるには更なる高エネルギー密度化と高サイクル特性化が必要である。そこで、 LiCoO_2 へ LiF と MgF_2 によって高電位領域での相転移が抑制され、サイクル特性が向上した報告に基づき²⁾、リチウムイオン電池 (LIB: lithium ion battery) よりも充放電反応中の構造変化がサイクル特性に大きな影響を与える SIB においても、フッ化物の表面修飾を施すことで高電位領域での相転移を抑制し、サイクル特性を向上させることができるのかを検証した。

XRD 測定から、フッ化物との表面修飾処理によって格子の a , b 軸方向への縮小と、 c 軸方向への膨張が認められた。この格子定数変化は、 NaMO_2 ($\text{M} = 3d$ 遷移金属) から Na が脱離した時の傾向と一致しており、表面修飾処理の過程で Na の一部が Ca , O の一部が F に置換された、もしくは、 Na がフッ化物と反応して表面修飾層に引き抜かれたなど、バルクの組成に何らかの変化が生じたことを示唆している。また、XPS 測定によって表面修飾処理後の粒子表面の化学結合を調べた結果、 NaF と CaF_2 に加え、 Fe , Mn , Ni と F の結合を示唆するピークが検出された。この結果は F が NaMO_2 に固溶した酸フッ化物層が少なくとも粒子表面近傍に形成されていることを示している。フルセルで実施した低電流中放電測定において、カットオフ電圧が 1.0-4.3 V の条件下では、100 サイクル後に容量維持率が未修飾試料で 69%、2wt% 修飾した試料で 76% となり、有意な効果が現れた。また、測定温度が 50 °C の条件下でも、未修飾試料で 100 サイクル後に容量維持率が 42% であったのに対し、2wt% 表面修飾試料では 49% となり、サイクル特性の向上が認められた。充放電レート 0.05 C (12mA g^{-1}) で実施した初期 2 サイクルのオペランド XRD 測定では、未修飾試料が既報通り O3-P3-OP2 の相転移を示した一方で⁴⁾、2wt% の表面修飾を施した試料では 4.3 V の高電位領域においても P3 相が主相として残存し、OP2 相への転移が抑制されていることが確認できた。この OP2 相への転移が抑制される傾向は、より遅い充放電レート 0.025 C (6mA g^{-1}) でのも測定でも同様に捉えることができた。さらに、100 サイクル充放電反応を実施した後のセルを解体し、取り出した電極の結晶構造を XRD 測定で調べた。カットオフ電圧を 1.0-4.3 V とした場合、未修飾試料では XRD パターンが O3 型に戻らず P3 型に変化していたのに対し、2wt% 表面修飾試料では O3 型構造が維持されていることを確認できた。この結果は、表面修飾処理によって相転移の可逆性が改善したことを示している。この表面修飾の有無による相転移挙動の違いは、劣化が激しい 50 °C での充放電反応後により顕著に現れた。未修飾試料では P3 相と OP2 相への相分離が進行した一方で、2wt% 表面修飾試料では、P3 型構造が維持できている。以上の結果から、フッ化物表面修飾によって OP2 型構造への転移が抑制されたことがサイクル特性の向上に支配的に寄与していたものと考えられる。

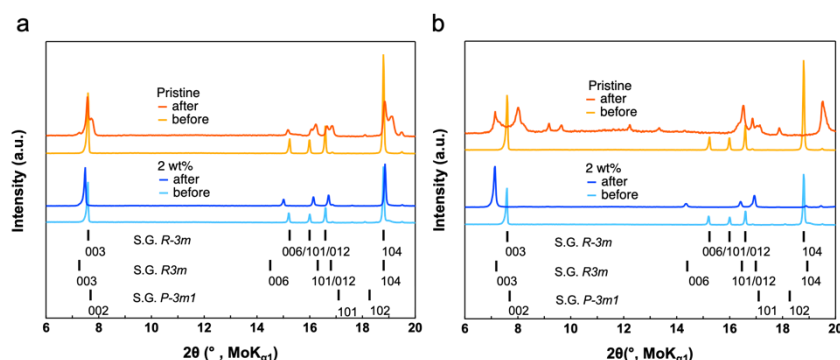


Fig.1 Comparison of XRD patterns of pristine and 2 wt% sample before and after 100 cycles charge/discharge measurements (a) cut-off voltage: 1.0-4.3 V vs. Na/Na^+ (b) temperature: 50 °C. For comparison, XRD patterns has been

参考文献

- 1) N. Yabuuchi *et al.*, *Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014).
- 2) M. Mayumi *et al.*, *Commun. Mater.*, **5**, 108 (2024).
- 3) G. Kobayashi *et al.*, *J. Power Sources*, **303**, 250 (2016).
- 4) L. Julia *et al.*, *Chem. Mater.*, **32**, 7389 (2020).

研究成果の公表状況 (論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

学会発表

小沼諒人, 梶山智司, 矢口寛, 川本益揮, 久保田圭, 大久保将史, 小林玄器, 「O3 型 NaMO_2 ($\text{M} = \text{Fe}$, Ni , Mn) へのフッ化物表面修飾がサイクル特性に与える影響」, 第 66 回電池討論会, 名古屋市, 2025 年 11 月 18 日