

研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム
ハイリスク挑戦タイプ 事後評価報告書

研究開発課題名	: ナトリウムイオン二次電池の実用化に向けた電極材料の研究開発
プロジェクトリーダー	: 三菱ケミカル株式会社
所属機関	: 三菱ケミカル株式会社
研究責任者	: 駒場慎一（東京理科大学）

1. 研究開発の目的

資源的に豊富な Na をイオンキャリアとするナトリウムイオン電池材料系を開発する。エネルギー密度、出力特性、安全性、コストなどを含めた総合性能で、一定の市場・用途においてリチウムイオン電池に対して優位性を示すナトリウムイオン電池材料系を実現する。製造工程は現行リチウムイオン電池の製造設備の活用を前提とし、資源戦略面では Li、Cu の不使用に加え希少金属の使用を低減する。エネルギー密度は 80Wh/kg 以上、安全性はリチウムイオン電池同等以上、室温稼働を仕様の基本ベースとする。

2. 研究開発の概要

①成果

研究開発課題のシーズ技術である正極材料を用いた小型ラミネート NIB セルの評価を実施し、課題抽出を行った。寿命評価を実施し、容量劣化の原因を特定、解決策を考案した。これに基づき負極材、電解液を改良し、特性を改善したセルで長期寿命試験を実施した。さらに、安全性試験を実施し、LIB 並みの安全性とする指針を示した。最終的に、NIB を定置用大型電池として実用化する際に求められる、長寿命特性、入出力等の電池性能の向上を達成した。

研究開発目標	達成度
① 高容量負極材料の開発： LIB 黒鉛負極同等以上である 350 mAh g ⁻¹ 以上(100 サイクルを目処とする)を示す炭素負極材料を炭素の微細構造制御により開発する。	① 容量 350 mAh g ⁻¹ の難黒鉛化炭素材料を得た。(達成度 100%)
② 長寿命正極材料の開発： LIB 正極同等の容量、寿命を有する 120 mAh g ⁻¹ 以上(500 サイクルを目処とする)を示す正極材料を異種元素固溶置換、表面改質により開発する。	② 耐水性の高い P2 型層状 Ni-Mn 系材料は長期寿命が達成できる 4V 以下では容量が目標に到達しなかった。O3 型層状 Ni-Mn 系材料で 120 mAh g ⁻¹ の容量を 100 サイクル以上維持した。(達成度 80%)
③ 実用サイズ(1Ah 級)のナトリウムイオン電池の開発： 研究開発目標 1.2 で開発した電極材料を用いてラミネートセルを作製・評価し、実用を志向した電池構造の設計指針、製造上の課題を抽出する。	③ 実用の障害となるセル電圧 4.0V 超での劣化解析をラミネートセルで行い、カーボネート系電解液では 4.0V が上限と結論した。その電圧で 3500 サイクルの寿命試験を行い、容量維持率 88%を確認した。目標①の材料よりも更に高容量(420mAhg ⁻¹)な炭素系負極を調製し、寿命等を確認のうえ、シーズ技術の正極材を用いて 96 mm×84 mm、10 積層、容量 900mAh のラミネートセルを作成、入出力特性を

<p>④ Na イオンの高拡散性を生かした優位性構築: Na イオンの高拡散性による LIB に対する優位性実現についての判断を行う。拡散係数、反応速度パラメーターなどの物性値を取得する。</p> <p>⑤ Na イオン電池に関わる安全性の確認: 析出金属 Na と電解液との反応性や、充電正極の分解熱を測定して得た熱量データをもとに、開発した電極材料を用いたセル設計において安全性がどの程度となるかを評価する。</p>	<p>確認、製造上の課題を明確化した。(達成度 100%)</p> <p>④ GITT 法で P2 型層状 Ni-Mn 系材料の拡散係数を算出し、正極材の高拡散性を確認した。ラミネートセルを用い、セル抵抗の帰属を実施、正極抵抗は LIB と比較して低いものの、負極抵抗、特に界面反応抵抗が高く、全体として LIB よりも高抵抗であることを見出した。この課題に対し、低温での負極界面反応抵抗を大幅に低減する電解液を開発した。その結果、入出力特性を大きく改善し、さらに副反応の抑制により、高温サイクル寿命が LIB 同等以上となった。(達成度 100%)</p> <p>⑤ 析出金属 Na と各種電解液との反応性を詳細に解析し、析出金属 Li 並みとの結果を得た。各部材の反応熱を実測し、大型電池の安全性推算を行った。シーズの正極材を用いる以上、NMC 正極使用の LIB と比較して安全上の優位性は無く、異なる構造の正極を用いる必要があると判断した。(達成度 100%)</p>
--	--

②今後の展開

ナトリウムの豊富な資源的特徴を生かす用途として、数量が多くなると想定される分散型定置向け電池用に NIB を設計する場合、Wh 単価を意識した材料構成が必要となる。電解液として比較的安価なカーボネート系有機電解液を使用する前提で材料系を設計し、その中でエネルギー密度を向上するには、量産性を備え、4.0V 以下で 120 mAh g⁻¹以上の容量を発現する正極材料が必要である。従って、本研究開発成果の製品化には、該当する正極材料のシーズを有する研究機関および企業によって検討が継続されることが有効である。さらには、本検討で示された高容量の負極材料を製造・量産することができる技術・設備を有する企業の参画を得ることが好ましい。

3. 総合所見

概ね目標を達成し、次の研究開発フェーズに進むための成果が得られている。今後の取り組み次第ではイノベーション創出が期待できる。

特に、産学の適切な連携により正極及び負極電極材料に加え電解液の開発の方向性を見出し、ナトリウム二次電池の実用化の可能性を示したことは評価できる。

今後は、関連する企業との連携体制を構築し、更なる研究開発による実用化に期待したい。