ポストリチウムイオン二次電池・次世代革新的蓄電デバイスの最先端

ナトリウムイオン二次電池の開発と最新技術

●低コスト・急速充放電可能・高エネルギー密度な次世代蓄電池
●次世代大型蓄電池の現実解
●究極の元素戦略電池
●リチウム系とは異なる機能材料を幅広く適用できる
●リチウム電池生産における施設・設備流用可能

■発行：2015年11月30日
■定価：本体55,000円＋税
■B5・223頁「ISBN978-4-907837-26-6」

編集
岡田重人（九州大学）
駒場慎一（東京理科大学）
山田淳夫（東京大学）

◆出版のねらい（本書“はじめに”より）

我が国の電子立国から蓄電立国への産業構造の転換を牽引し、Made in Japan の国際競争力を高めるキーデバイスとして、「ポストリチウムイオン電池」が2012年度より開始された拠点形成型元素戦略プロジェクトの重要なターゲットの１つとなっている。

電池は大型化するほど、電池製造コストに占める材料費の占める割合が増えるため、エネルギー密度からコストパフォーマンスへ電池要求性能の優先度が移行する。次世代大型蓄電池の現実解として、ナトリウムイオン電池の研究が日本のみならず世界的に波及したニーズ側の必然がここにある。

シーズの面においても、ナトリウムと遷移金属のイオン半径コントラストが提供する “Rich Chemistry” はリチウム系を大きく凌駕する未知の広大な物質群を研究対象として提供しており、アカデミックな面からも多くの材料研究者を惹き付けてやまない魅力的なフロンティアといえる。

その研究開発の歴史をひも解くと、層状岩塩型 $LiCoO_2$正極への Li 可逆インターカレーション反応が水島 -Goodenough らによって最初に論文発表されたのは、1980年４月、層状岩塩型 $NaCoO_2$正極への Na 可逆インターカレーション反応は、1980年10月、Hagenmuller のグループから論文発表と両電池はほぼ同じ長さの歴史を持っていながら、リチウムイオン電池市販化から4半世紀遅れて日本では住友電工、英国では Faradion からナトリウムイオン電池のサンプル出荷が始まり、国内外のナトリウムイオン電池実用化の動きにも目が離せない状況になりつつある。

本書は、この時宜を得たタイミングで世に出ることになるナトリウムイオン電池に関する本邦初の体系的書籍である。今日の世界的ナトリウムイオン電池ブームの火付け役となった日本を代表するナトリウムイオン電池研究者により、その開発経緯と背景、現状、要素技術、デバイス技術の最新情報が広くカバーされた内容となっている。次世代蓄電池の研究開発現場のみならず、これから研究開発に従事する読者にとっても、最適な指針となるものと信ずる。

◆構成と内容及び執筆者（詳細裏面）

第１編　ナトリウムイオン二次電池の研究開発動向
第１章　ナトリウムを活用する高エネルギー密度蓄電池
東京理科大学　久保田圭、駒場慎一
第２章　ナトリウムイオン二次電池の最新研究開発動向（世界と日本）
東京理科大学　久保田圭、駒場慎一
第２編　ナトリウムイオン二次電池の材料技術
第１章　鉄系正極材料の設計戦略
東京大学　山田淳夫
第２章　プルシアンブルー系正極材料の研究開発
東京大学　大久保將史
第３章　層状酸化物正極の構造安定化
三重大学　松井雅樹
第４章　トンネル構造を有する新規ナトリウム遷移金属酸化物の開発
AIST　片岡邦光、秋本順二
第５章　配位高分子系ナトリウムイオン二次電池材料　筑波大学　守友浩
第６章　酸化物系負極材料の研究開発
鳥取大学　薄井洋行、坂口裕樹
第７章　ナトリウム二次電池電解液の基礎物性
AIST　倉谷健太郎、清林哲
第８章　ナトリウム二次電池用イオン液体電解液
日本大学　江頭港
第９章　無機系固体電解質の開発
大阪府立大学　林晃敏、辰巳砂昌弘
第10章　有機電解液の開発とナトリウムイオン二次電池への適用可能性
横浜国立大学　獨古薫、渡邉正義
第３編　ナトリウムイオン二次電池の作成技術
第１章　水系ナトリウムイオン二次電池の開発技術―水系ナトリウムイオン電池の背景と水系多価カチオン電池の可能性―
九州大学　岡田重人
第２章　イオン液体を用いたナトリウムイオン二次電池の開発
京都大学　萩原理加、松本一彦、野平俊之
住友電気工業㈱　福永篤史、酒井将一郎、新田耕司
第３章　ナトリウムイオン二次電池の研究開発―ＮＴＴにおける取り組み
日本電信電話㈱　林克也、由井悠基、小野陽子、蓑輪浩伸、林政彦
第４章　ガラスセラミックスによるナトリウムイオン二次電池の開発
長岡技術科学大学　本間剛、篠崎健二、小松高行
第４編　ナトリウムイオン二次電池の評価・解析・計測技術
第１章　放射光Ｘ線吸収分光法によるナトリウムイオン二次電池の正極材料の反応解析
京都大学　折笠有基、内本喜晴、松本一彦、野平俊之、萩原理加
第２章　ＮＭＲによる二次電池の計測
岡山大学　後藤和馬
第５編　電池材料と資源問題　二次電池材料の展望と資源戦略
NIMS　原田幸明

注文書をいただいた後、本を送料小社負担で請求書とともに御送付いたします。振込み手数料はご負担下さい。

お申し込みはFAXで
03-5913-8549
編集発行　技術教育出版社
〒166-0015 東京都杉並区成田東3-3-14ニックハイム106
☎ 03-5913-8548（営業部宛）
http://www.kbsweb.org/Gijyutukyouiku

注文書

書　名	ナトリウムイオン二次電池の開発と最新技術	冊	お支払予定日	年　月　日
会社名				
部署名				
氏名（ふりがな）				
住　所	〒			
ＴＥＬ		ＦＡＸ		
E-mail				

※上記のご記入事項は新刊又は既刊のお知らせのために利用する場合がございます。※お支払いは、できるだけ請求書到着後１ヶ月以内にお願いいたします。

16126726

構成と内容及び執筆者（詳細）

第1編 ナトリウムイオン二次電池の研究開発動向

第1章 ナトリウムを活用する高エネルギー密度蓄電池
東京理科大学　久保田圭，駒場慎一

1. はじめに …… 2
2. ナトリウムイオン二次電池の構成と作動原理 … 3
3. ナトリウムイオン二次電池の基本特性 …… 4
4. ナトリウムイオン二次電池とリチウムイオン二次電池の違い …… 6
5. ナトリウムイオン二次電池の課題 …… 9
6. ナトリウムイオン二次電池の注目度と展望 …10

第2章 ナトリウムイオン二次電池の最新研究開発動向（世界と日本）
東京理科大学　久保田圭，駒場慎一

1. はじめに …… 14
2. ナトリウムイオン二次電池の研究開発 …… 14
3. ナトリウムイオン二次電池材料 …… 16
   3-1. 層状酸化物正極材料
   3-2. トンネル型およびオキソ酸系正極材料
   3-3. 負極材料の開発

第2編 ナトリウムイオン二次電池の材料技術

第1章 鉄系正極材料の設計戦略
東京大学　山田淳夫

1. はじめに …… 28
2. 酸化還元中心としての鉄 …… 29
3. オリビン型リン酸鉄リチウム …… 30
4. リチウムからナトリウムへの転換 …… 31
5. 正極材料としてのナトリウム鉄化合物 …… 34
6. アルオード型硫酸鉄ナトリウム …… 35

第2章 プルシアンブルー系正極材料の研究開発
東京大学　大久保將史

1. PBA の合成方法，構造，および組成 …… 42
2. PBA の基本的な電気化学特性 …… 44
3. $AMFe^{3+}$-PBA の電極特性 …… 45
   3-1. $AM^{2+}Fe^{3+}$-PBA（M=Mn, Co, Ni, Cu, Zn） …… 45
   3-2. $KFe^{3+}Fe^{3+}$-PBA …… 46
4. $NaM^{2+}M'^{2+}$-PBA の電極特性 …… 47
   4-1. $NaM^{2+}Fe^{2+}$-PBA（M=Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn） …… 48
   4-2. AMnMn-PBA …… 49
5. まとめと今後の展望 …… 50

第3章 層状酸化物正極の構造安定化
三重大学　松井雅樹

1. はじめに …… 53
2. カルシウム置換 P2 型 Na_xCoO_2 の合成 …… 54
3. カルシウム置換 P2 型 Na_xCoO_2 の電気化学特性 …… 55
4. カルシウム置換 P3型 $Na_xNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$（$Na_x$NCMO）の合成 …… 58
5. カルシウム置換 P3型 $Na_{0.60-x}Ca_x$NCMO の電気化学特性 …… 59
6. ナトリウムサイト置換効果の結晶学的考察 …… 60
7. おわりに …… 62

第4章 トンネル構造を有する新規ナトリウム遷移金属酸化物の開発
産業技術総合研究所　片岡邦光，秋本順二

1. はじめに …… 64
2. ナトリウムマンガン酸化物 $Na_4Mn_9O_{18}$ …… 66
3. ナトリウムチタン酸化物系の結晶化学 …… 67
4. ナトリウムチタン酸化物 $Na_2Ti_4O_9$ …… 70
5. おわりに …… 72

第5章 配位高分子系ナトリウムイオン二次電池材料
筑波大学　守友　浩

1. 配位高分子とは …… 74
2. プルシャンブルー類似体 …… 74
   2-1. プルシャンブルー類似体とは …… 74
   2-2. 二次電池正極材としての歴史 …… 75
   2-3. プルシャンブルー類似体の合成 …… 76
   2-4. 電極特性の概観 …… 77
3. マンガンプルシャンブルー類似体 …… 77
   3-1. 充放電特性 …… 77
   3-2. イオンの脱離／挿入とホスト構造 …… 78
   3-3. イオンの脱離／挿入と遷移金属の価数 …79
4. コバルトプルシャンブルー類似体 …… 80
   4-1. 充放電特性 …… 80
   4-2. イオンの脱離／挿入とホスト構造 …… 81
   4-3. イオンの脱離／挿入と遷移金属の価数 …81
5. プルシャンブルー類似体の特徴 …… 83
   5-1. 平坦な放電曲線 …… 83
   5-2. イオン引き抜きに対する安定性 …… 83
   5-3. 大きなイオン拡散係数 …… 84

第6章 酸化物系負極材料の研究開発
鳥取大学　薄井洋行，坂口裕樹

1. はじめに …… 86
2. NIB 負極活物質の材料設計 …… 87
3. ニオブをドープしたルチル型酸化チタン（Nb-doped rutile TiO_2） …… 88
4. 酸化スズ（SnO）とリン化スズ（Sn-P） …… 92
5. 酸化ケイ素（SiO） …… 94
6. おわりに …… 96

第7章 ナトリウム二次電池用電解液の基礎物性
産業技術総合研究所　倉谷健太郎，清林　哲

1. はじめに …… 99
2. 密度 …… 99
3. 粘度 …… 101
4. 比伝導度 …… 104
   4-1. 溶液中のイオンの移動 …… 104
   4-2. 立方根（$C^{1/3}$, Cube root）則 …… 106
   4-3. イオン半径 …… 107
5. ラマン分光によるカチオン―溶媒相互作用の検討 …… 108
6. おわりに …… 110

第8章 ナトリウム二次電池用イオン液体電解液
日本大学　江頭　港

1. はじめに：ナトリウム二次電池におけるイオン液体利用の意義 …… 114
2. ポリエーテルを第三成分とする三成分電解液の開発 …… 115
3. プロピレンカーボネートを第三成分とする三成分電解液の開発 …… 119
4. おわりに …… 121

第9章 無機系固体電解質の開発
大阪府立大学　林　晃敏，辰巳砂昌弘

1. はじめに …… 124
2. 硫化物固体電解質の特長 …… 125
3. 全固体ナトリウム電池の作製 …… 130
4. おわりに …… 132

第10章 有機電解液の開発とナトリウムイオン二次電池への適用可能性
横浜国立大学　獨古　薫，渡邉正義

1. はじめに …… 134
2. 電解質塩 …… 135
3. 溶媒 …… 138
4. SEI …… 140
5. 溶媒和イオン液体 …… 141
6. おわりに …… 143

第3編 ナトリウムイオン二次電池の作成技術

第1章 水系ナトリウムイオン二次電池の開発技術―水系ナトリウムイオン電池の背景と水系多価カチオン電池の可能性―
九州大学　岡田重人

第2章 イオン液体を用いたナトリウムイオン二次電池の開発
京都大学　萩原理加，松本一彦，野平俊之
住友電気工業　福永篤史，酒井将一郎，新田耕司

1. はじめに …… 154
2. 無機 FSA 系イオン液体の性質 …… 155
3. 無機―有機ハイブリッド FSA 系イオン液体の性質 …… 156
4. FSA 系イオン液体のナトリウム二次電池への応用 …… 158
5. イオン液体を用いたナトリウム二次電池の実用化 …… 159
6. おわりに …… 161

第3章 ナトリウムイオン二次電池の研究開発―NTT における取り組み―
NTT環境エネルギー研究所　林　克也，由井悠基，小野陽子，蓑輪浩伸，林　政彦

1. はじめに …… 163
2. ナトリウム金属電極 …… 163
3. Sn-Co 合金負極 …… 165
4. $NaCuO_2$ 正極 …… 168
5. プルシアンブルー正極 …… 170
6. おわりに …… 173

第4章 ガラスセラミックスによるナトリウムイオン二次電池の開発
長岡技術科学大学　本間　剛，篠崎健二，小松高行

1. はじめに …… 175
2. リン酸鉄系ガラスセラミックス正極 …… 176
3. スズリン酸ガラス負極 …… 178
4. NASICON 型 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$（NZP）と低融性 Na^+ 伝導ガラスとの複合固体電解質 …… 179
5. 主要部材全てリン酸塩にこだわること－ 新奇全固体電池への展開 …… 181
6. まとめ …… 183

第4編 ナトリウムイオン二次電池の評価・解析・計測技術

第1章 放射光 X 線吸収分光法によるナトリウムイオン二次電池正極材料反応解析
京都大学　折笠有基，内本喜晴，松本一彦，野平俊之，萩原理加

1. はじめに …… 186
2. X 線吸収分光法の概要 …… 186
3. ナトリウムイオン二次電池正極材料への適用例 …… 192
4. まとめ …… 196

第2章 NMR による二次電池の計測
岡山大学　後藤和馬

1. NMR によるリチウムおよびナトリウムの観測 …… 199
2. 正極材料 …… 201
   2-1. リチウムイオン電池正極 …… 201
   2-2. ナトリウムイオン電池正極 …… 203
3. 負極材料 …… 205
   3-1. リチウムイオン電池負極炭素 …… 205
   3-2. ナトリウムイオン電池負極炭素 …… 207
   3-3. 炭素以外の負極材料研究 …… 208
4. 電解液 …… 208
5. おわりに …… 209

第5編 電池材料と資源問題
二次電池材料の展望と資源戦略
物質・材料研究機構（NIMS）原田幸明

1. 関連資源の消費動向 …… 212
2. 資源制約の５つの要因 …… 212
3. 資源をめぐる持続可能性の３つの視点 … 216
4. 今後の資源動向 …… 219