

ナトリウムイオン電池の現状と可能性

山田 淳夫

東京大学大学院 教授

はじめに

リチウムイオン電池の駆動原理はそのままに、電気の運び手をナトリウムイオンに置換した電池がナトリウムイオン電池である(図 1)。リチウムは地殻中の存在度が 20 mg/kg と希少で、かつ、産出国が南アフリカやチリなど一部に限られるため、例えば、再生可能エネルギーの電力変動を平準化する大型蓄電デバイスとして利用することはコストや資源量の観点から困難である。従って、地殻中に豊富に存在(20 g/kg)するナトリウムでリチウムを置換し、低コスト・省希少資源のナトリウムイオン電池を実用化することが期待される。本項では、ナトリウムイオン電池の主要な構成部材であるプラス極材料、およびマイナス極材料について現状の技術水準を説明し、その技術水準をベースにしたナトリウムイオン電池の性能やコストをリチウムイオン電池と比較することで、実用化に向けての課題について解説する。

プラス極材料

リチウムイオン電池で使用されるプラス極は、層状酸化物(例えば、 LiCoO_2)、酸素酸塩(例えば、 LiFePO_4)、およびスピネル酸化物(例えば、 LiMn_2O_4)に大別される。しかし、これらのリチウムを含有した化合物をそのままナトリウムに置換してナトリウムイオン電池の正極材料として使用することは困難である。例えば、オリビン構造 LiFePO_4 中の Li を Na に置換するとマリサイト構造 NaFePO_4 が生成し、この構造はナトリウムイオンの通り道を持たないためプラス極として機能しない。他にも、イオン半径の大きなナトリウムイオンは酸化物中の 4 面体位置に存在できないため、スピネル構造 LiMn_2O_4 中の 4 面体サイトを占有するリチウムをナトリウムで置換することもできない。従って、リチウムイオン電池のプラス極材料の構造をそのままにナトリウムイオン電池に応用するのではなく、ナトリウムイオンに適した専用のプラス極材料を開発する必要がある。

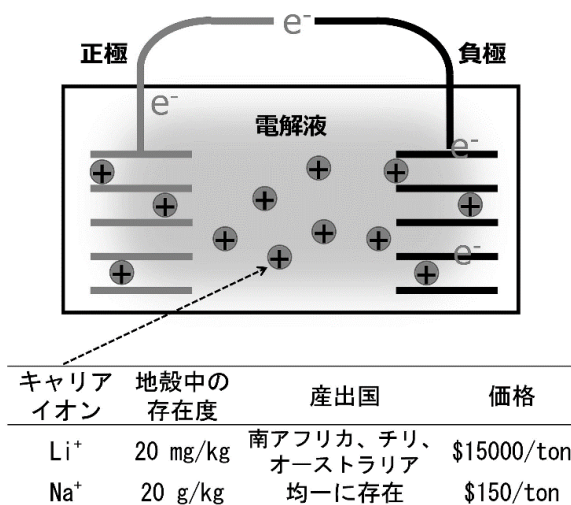


図 1. リチウムイオン電池とナトリウムイオン電池の比較

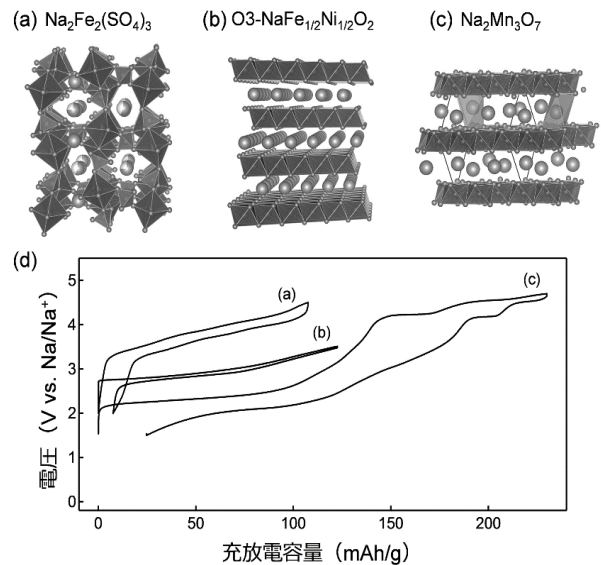


図 2. (a) $\text{Na}_2\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_3$, (b) $\text{O}_3\text{-NaFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, (c) $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ の結晶構造、(d) 各正極活物質の充放電曲

例えば、安価で資源量が豊富な鉄と硫酸イオンから構成されるアルオード石型硫酸鉄ナトリウム $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (図 2(a)) は、3.8 V という高い反応電圧と、100 mAh/g を超える大きな充放電容量を示すことが報告されている (図 2(d))。この高い電圧は、硫酸イオンの強いイオン性によると考えられている。他に高電圧を示す活物質としては、 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (3.9 V, 80 mAh/g) や $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (4.5 V, 95 mAh/g) などが報告されている。

安価な鉄を酸化還元中心として含有する層状酸化物 LiMO_2 (M = Fe) をリチウムイオン電池正極に利用した場合、同程度のイオン半径を持つ鉄イオンとリチウムイオンが位置を交換してイオンの動きを阻害するため、プラス極としての性能が著しく低下する。一方、イオン半径が大きなナトリウムを含有する層状酸化物 NaMO_2 (例えば、 $\text{NaFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, 図 2(b)) では、鉄イオンの位置が変わらないため、繰り返し充放電が可能である (図 2(d))。しかし、 NaMO_2 中の遷移金属 M が発生する電圧は 3 V 以下に限られ、高エネルギー密度化という観点から不十分である。層状酸化物には、他にも多数報告されているが電圧が概ね 3 V 以下となる点は同様である。

その他の正極材料として、シアノ基が遷移金属イオンを架橋したプルシアブルー類似体とよばれる物質が盛んに研究されており、例えば、 $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は 3.4 V で 150 mAh/g を示す (図 3)。他にも、特殊なジグザグ層構造を持つ $\beta\text{-NaMnO}_2$ が 2.7 V で 180 mAh/g 程度の容量を示すことも報告されている (図 3)。

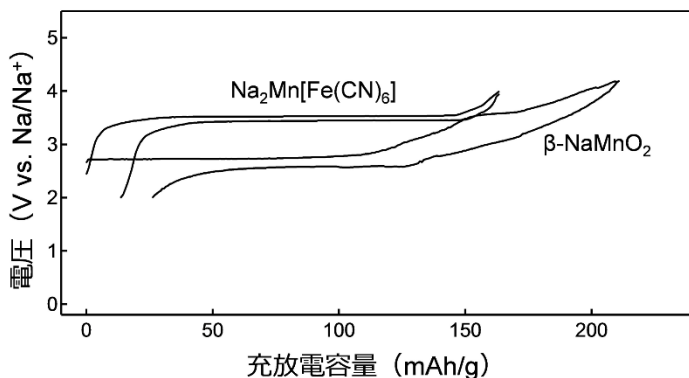


図 3. プルシアブルー類似体 $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、および $\beta\text{-NaMnO}_2$ の充放電曲線

マイナス極材料

リチウムイオン電池で使用されるマイナス極材料は、黒鉛である。しかし、ナトリウムイオンに対しては黒鉛は全く機能しない (図 4)。すなわち、プラス極材料と同様に、リチウムイオン電池のマイナス極材料をそのままナトリウムイオン電池に適用することはできない。充放電容量、反応電圧、可逆性、コストといった多くの要求性能を満たすマイナス極材料が存在しなかったことが、ナトリウムイオン電池の開発を遅らせた主因の一つである。

2001 年にハードカーボン (難黒鉛化炭素) にナトリウムイオンを可逆的に出し入れ可能であることが発見された。反応電圧は平均で 0.2 V vs. Li/Li⁺ 程度、充放電容量は 280 mAh/g 程度であった (図 4)。ハードカーボンは、欠陥を多く含み、複雑に積層・凝集した構造を持つため、これまでに様々な研究が行われてきたものの、ナトリウムイオンを出し入れする仕組みは完全には解明されていない。しかし、電解液への添加剤、電極のバインダーなどによる大幅な性能改善が行われ、ナトリウムイオン電池研究の興隆に繋がっている。

炭素材料以外のマイナス材料としては、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が報告されている。ジグザグ層 Ti_3O_7 の層間空間へのナトリウムイオン挿入脱離反応を 0.3 V で示し、その容量は 200 mAh/g 程度である。合金化反応を示す 14 族 (Si, Ge, Sn, Pb) および 15 族 (P, As, Sb, Bi) もマイナス極としての性能が調べられている。例えば、15 族元素は $\text{X} \rightarrow \text{Na}_3\text{X}$ まで合金化反応を生じ、 $\text{X} = \text{P}$ での理論容量は 2600 mAh/g という非常に大きな値となる。実際、炭素材料とナノ化した P の複合電極で 2000 mAh/g が報告されてい

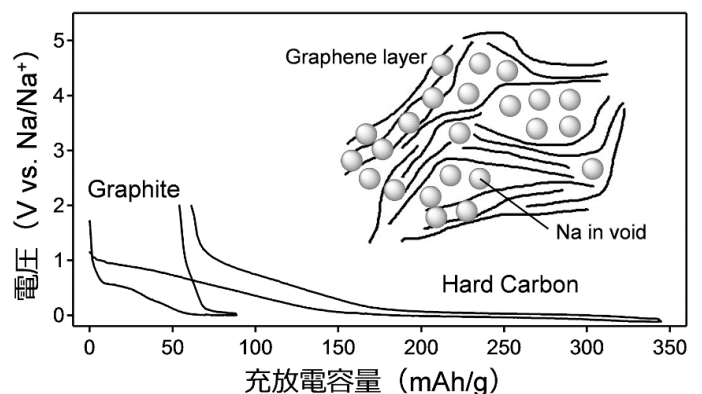


図 4. 黒鉛、およびハードカーボンのナトリウムイオン電解液中での充放電曲線

る。しかし実用化のためには、その反応活性の高さ故に生じる副反応による、初期不可逆容量、電解液分解、サイクル劣化などの課題を解決する必要がある。

ナトリウムイオン電池

上述した現在の技術水準をベースにしたナトリウムイオン電池について、Vaalma らの BatPaC (Battery Performance and Cost, [1]) による材料費の試算結果を紹介し、リチウムイオン電池に対する利点、および課題を述べる。

一般的なリチウムイオン電池は、プラス極材料に遷移金属酸化物を、マイナス極材料に黒鉛を用いて製造される。例えば、代表的なプラス極材料としては、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (充放電容量: 155 mAh/g, 充放電電圧: 3.8 V, 密度: 4.7 g/cm³, 価格: \$20/kg) が挙げられる。Vaalma らの試算では、プラス極材料に $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を、マイナス極材料に天然黒鉛を用いたモデル電池 (11.5 kWh, 7.0 kW) について、材料費は \$124/kWh、間接経費を含めた製造原価は \$240/kWh と見積もられている (図 5)。

一方、現行の技術水準でのナトリウムイオン電池として、プラス極材料に $\beta\text{-NaMnO}_2$ を、マイナス極材料にハ

ードカーボンを用いたモデル電池について試算を行うと、材料費は \$157/kWh、製造原価は \$287/kWh となり、いずれもリチウムイオン電池のコストを上回る結果となる (図 5)。この原因を分析すると、まず、リチウムをナトリウムに置換することによるコスト削減効果として、プラス極材料のコスト削減 (\$18/kg → \$7.6/kg) を挙げることができる。また、リチウムイオン電池では負極におけるリチウムとの合金化反応を避けるために高コストな銅を集電体として使用しているのに対して、ナトリウムイオン電池では安価なアルミニウムを使用することが可能となる点もコスト削減に寄与する。しかし、ナトリウムイオン電池では黒鉛をマイナス極材料として使用することができないため (図 4)、高コストのハードカーボンを使用する必要がある。また、ハードカーボンは密度が低いいため電極膜厚が厚くなり、電池に注液する電解液量の増加、すなわち電解液コストの増加に繋がる。更に、プラス極材料の電圧がリチウムイオン電池の 3.8 V からナトリウムイオン電池の 2.7 V に低下することに伴い、より多くのプラス極、マイナス極材料が必要となりコスト増加の一因となる。従って、Li → Na、および Cu → Al による原材料費削減の効果はあるものの、黒鉛 → ハードカーボンに伴う電解液量の増加、および正極電圧の低下による電極物質コスト増大の

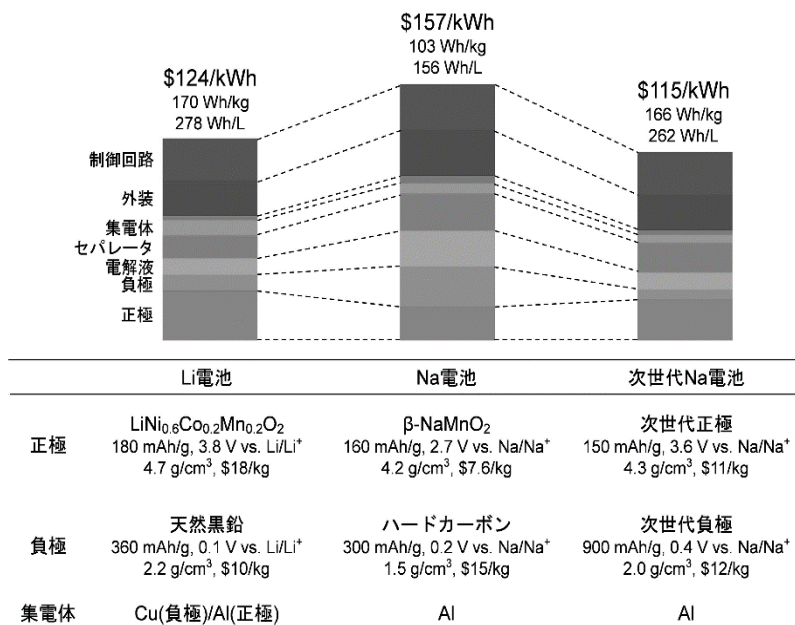


図 5. Vaalma らによるリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、および次世代ナトリウムイオン電池の材料費、およびエネルギー密度の試算結果比較 [1]

効果が原材料費のコスト削減効果を大幅に上回る結果となった。すなわち、現行の技術水準でナトリウムイオン電池を製造しても、価格の観点からはリチウムイオン電池を代替する蓄電デバイスとなりえない。

そこで Vaalma らは、どのような電極材料が開発された場合、リチウムイオン電池のコストを上回るナトリウムイオン電池が製造可能になるかを試算している。その結果、充放電容量 150 mAh/g を平均反応電圧 3.6 V を示す次世代プラス極材料と、充放電容量 900 mAh/g を平均電圧 0.4 V で示す次世代マイナス極材料が必要であることが分かった。この目標性能を満たすことで、コストをリチウムイオン電池以下に抑えつつ、体積エネルギー密度 (262 Wh/L) や重量エネルギー密度 (166 Wh/kg) もリチウムイオン電池 (278 Wh/L, 170 Wh/kg) と同等となることが期待される。しかし、上述の要求水準は、既に説明した現行のプラス極材料、およびマイナス極材料の水準を大きく超えるものであり、今後更なる新材料の開発が必要である。特に、プラス極材料の高電圧化、合金化反応の有効活用によるマイナス極材料の高容量化が重要であると考えられる。

おわりに

次世代電池として開発が行われているナトリウムイオン電池について、要素技術の現状を概説した後に、現行技術をベースにした Vaalma らのコスト試算結果を紹介し、今後の研究開発の方向性、電極活物質の目標性能について議論した。性能、およびコストの観点からナトリウムイオン電池がリチウムイオン電池の競合技術として見なされるためには、正極材料の高電圧化、および負

極材料の高容量化が必要であり、今後の更なる研究開発が期待される。

参考文献

[1] C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini, *Nat. Rev. Mater.*, 3, 18013 (2018)

講演者略歴

山田 淳夫(やまだ あつお)

東京大学大学院工学系研究科教授。1988年筑波大学第三学群 基礎工学類卒業、1990年筑波大学 大学院工学研究科 物理工学専攻、1990年ソニー中央研究所研究員、1996-1997年テキサス大学客員研究員、2000年ソニーフロンティアサイエンス研究所研究室長、2002年東京工業大学准教授、2009年東京大学大学院教授、2012-2022年京都大学拠点教授(兼任)、2016-2022年京都大学元素戦略研究拠点 副拠点長(兼任)。Advanced Energy Materials 誌 Editorial Advisory Board、経済産業省 蓄電池最先端生産技術導入・開発促進審査会委員、Chemical Communications 誌 Editorial Advisory Board、Batteries and Supercapacitor 誌 Editorial Advisory Board、日本固体イオニクス学会 理事幹事、現在科学技術振興機構 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)第3分野アドバイザー。1965年生まれ。