

解説

# ナトリウムイオン電池の開発状況、課題、展望

東京大学 Okubo Masashi Yamada Atsuo  
大久保 将史\*1、山田 淳夫\*2

大学院工学系研究科化学システム工学専攻

\*1准教授、\*2教授

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

☎03-5841-7295

## はじめに

リチウムイオン電池の駆動原理はそのままに、キャリアイオン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。リチウムイオン電池のキャリアイオンである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、たとえば、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<sup>1)</sup>。

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正極活物質、および負極活物質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。

## 正極材料

まず、正極材料について概説する。リチウムイオン電池で使用される正極材料は、層状酸化物(たとえば、 $\text{LiCoO}_2$ )、酸素酸塩(たとえば、 $\text{LiFePO}_4$ )、およびスピネル酸化物(たとえば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )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。たとえば、オリビン構造 $\text{LiFePO}_4$ 中のLiをNaに置換するとマリサイト構造 $\text{NaFePO}_4$ が安定相として生成し、この構造はナトリウムイオンの拡散経路を持たないため電極活性を示さない<sup>2)</sup>。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面体サイトを占有できないため、スピネル構造 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 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ができない。従って、リチウムイオン電池の正極活物質を構造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合するホスト化合物を開発する必要がある。

たとえば、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1(a)]は、3.8 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ 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<sup>3)~6)</sup>。この高い電圧は、硫酸イオンの強いイオン性による誘起効果に起因すると考えられている。ほかに高電圧を示す活物質としては、 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{PO}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7$  (3.9 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ , 80 mAh/g)、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (4.5 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ , 95 mAh/g)、 $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$  (4.0 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ , 130 mAh/g) などが報告されている<sup>7)~9)</sup>。

安価な鉄を酸化還元中心として含有する層状酸

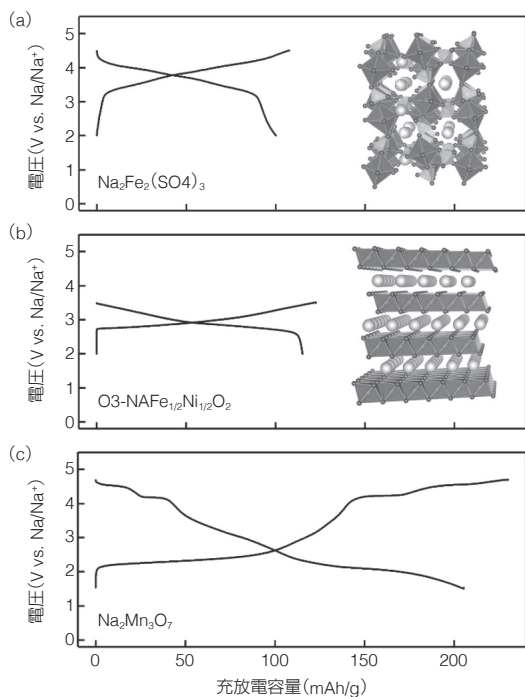


図1 (a)  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、(b)  $\text{O3-NaFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、(c)  $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ の充放電曲線<sup>3)、10)、16)</sup>

化物 $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Fe}$ )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サイト交換してイオン拡散を阻害するため、電極活性が著しく低下する。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 $\text{NaMO}_2$  [たとえば、 $\text{O3-NaFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、図1 (b)]では、鉄イオンのサイト移動が生じないため安定な充放電サイクルが可能である<sup>10)</sup>。ここでO3とは、ナトリウムイオンが八面体サイトを占有すること、および積層構造の周期性(3層繰り返し構造)を示している<sup>11)</sup>。しかし、 $\text{NaMO}_2$ 中の遷移金属Mの酸化還元電位は3 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ 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。この低い反応電圧は、酸化還元を担う遷移金属Mのd軌道が酸素2pバンドと強く混成し、電子の電気化学ポテンシャルの遷移金属依存性を抑制することに起因している。層状酸化物には、ほかにもP2型と呼ばれるナトリウムイオンがプリズムサイトを占有し、積層構造が2層繰り返し構造になっている化合物も多数報告され

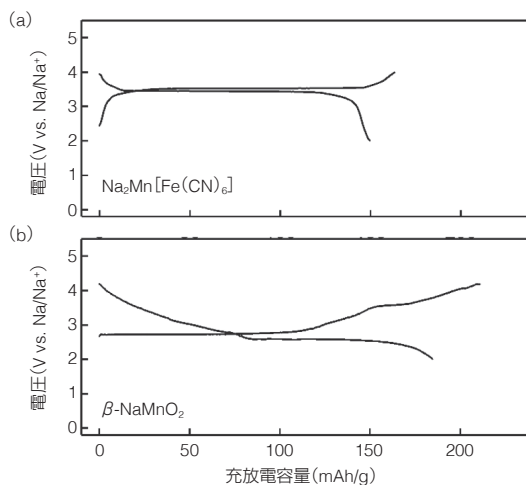


図2 (a) プルシアンブルー類似体 $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、および(b)  $\beta\text{-NaMnO}_2$ の充放電曲線<sup>23)、24)</sup>

ているが(たとえば、 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ )<sup>12)</sup>、遷移金属の反応電圧がおおむね3 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ 以下となる点は同様である。

そこで、酸化物正極の高電圧化、高容量化を目指し、近年では遷移金属だけでなく酸化物イオンの酸化還元反応を利用する正極材料(酸素レドックス材料)が着目されている<sup>13)~15)</sup>。たとえば、 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$  [図1 (c)]は4 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ を超える高電圧で電位平坦部を示し、酸素K吸収端の軟X線吸収分光により4 V以上の電位範囲では酸化物イオンの酸化還元が生じている<sup>16)</sup>。酸化物イオンの酸化還元とMnの酸化還元を合わせた充放電容量は200 mAh/gに達しており、本手法の有用性が示されている。実際、 $\text{Na}_{2/3}\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_2$ <sup>17)</sup>、 $\text{Na}_2\text{RuO}_3$ <sup>18)、19)</sup>、 $\text{Na}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ <sup>20)</sup>、 $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ <sup>21)</sup>など、多くの酸素レドックス材料が最近では報告され、酸化物イオンの酸化還元反応を利用した大きな充放電容量が得られている。

そのほかの正極材料として、シアノ基が遷移金属イオンを架橋したプルシアンブルー類似体が盛んに研究されており<sup>22)</sup>、たとえば、 $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は3.4 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ で150 mAh/gを示す [図2 (a)]<sup>23)</sup>。ほかにも、特殊なジグザグ層構造を持つ $\beta\text{-NaMnO}_2$ が2.7 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ で180 mAh/g程度の容量を示すことも報告されている [図2 (b)]<sup>24)</sup>。

## ●●● 負極材料

次に、負極材料の開発状況について概説する。リチウムイオン電池で使用される負極材料は黒鉛である。しかし、ナトリウムイオン電解液中で黒鉛電極の充放電を行っても有意な可逆容量は得られず、ナトリウムイオン挿入脱離反応がほとんど生じない。すなわち、正極材料と同様に、リチウムイオン電池の負極活物質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負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Dahnらはハードカーボン(難黒鉛化炭素)がナトリウムイオン電解液中で可逆な充放電容量を示すことを発見した<sup>25)</sup>。ハードカーボンの反応電圧は平均で0.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>程度、充放電容量は250~350 mAh/g程度である(図3)。ハードカーボンは、欠陥を多く含むグラフェン層が複雑に積層・凝集した構造を持つため、これまでにさまざまな微視的解析や理論計算が行われてきたものの<sup>26)~31)</sup>、ナトリウムイオン電解液中での電極反応機構は完全には解明されていない。たとえば、0.1 V以下での電位平坦部について、空孔内へのナトリウム挿入脱離、または、グラフェン層間へのイオン挿入脱離のいずれであるかは議論の分かれるところであるが、最新の山田らの系統的な解析結果では、空孔内でのナトリウムクラスタ形成が有力と結論されている<sup>29)</sup>。Dahnらの発見以降、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精力的に行われ<sup>32)</sup>、現在に至るナトリウムイオン電池研究の興隆につながっている。

炭素材料以外のインターカレーション負極材料としては、酸化物ではNa<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>が報告されている。Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>はジグザグ層Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>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 vs. Na/Na<sup>+</sup>で示し、その容量は200 mAh/g(Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ↔ Na<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)程度である<sup>33)</sup>。酸素酸塩では、NASICON構造のNa<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>が2.15 V vs. Na/Na<sup>+</sup>で90 mAh/gを示すことが報告されている<sup>34)</sup>。ほかにも、MXene

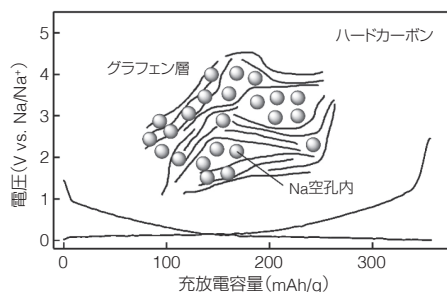


図3 ハードカーボンのナトリウムイオン電解液中での充放電曲線<sup>31)</sup>

(マキシン)と総称される層状チタン炭化物が平均反応電圧1.3 V vs. Na/Na<sup>+</sup>で175 mAh/g程度の充放電容量を示すことが報告されている<sup>35)~37)</sup>。

インターカレーション反応以外の負極材料として、合金化反応を示す14族(Si, Ge, Sn, Pb)および15族(P, As, Sb, Bi)が調べられている<sup>32)</sup>。たとえば、15族元素はX → Na<sub>3</sub>Xまで合金化反応を生じ、X = 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が報告されている<sup>38)</sup>。しかし実用化のためには、リチウムイオン電池におけるSiの合金化反応と同様に、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。

## ●●● リチウムイオン電池に対する優位性と課題

最後に、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、VaalmarらのBatPaC(Battery Performance and Cost、<sup>39)</sup>)による材料費の試算結果を紹介し<sup>40)</sup>、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、たとえば、正極活物質にLiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>を、負極活物質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と見積もられる(図4)。一方、現行の技術水準でのナトリウムイオン電池として、正極活物質にβ-NaMnO<sub>2</sub>を、負極活物質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