

ナトリウムイオン電池の研究動向と課題

EHS&S 研究センター研究員 兼 バッテリー技術部主任 趙 潔

Keyword：リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、ナトリウム硫黄電池、正極、電解液、負極

1. はじめに

技術の進展に従って、現在我々の日常生活に電池は欠かせないものとなっている。電池の動作原理は材料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換する化学反応である。そして充電可能かどうかにより、一次電池と二次電池に分かれている。現在の主な二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、リチウムイオン電池等、何種類もある。その中でリチウムイオン二次電池は他のニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池と比べると、同じ体積、重量でエネルギー密度と電圧が2～3倍高く、充放電のサイクルの寿命も長いため、モバイル機器に広く利用され、電気自動車（EV）および電力貯蔵装置にも広がっており、さらなる需要の拡大が見込まれている。図1に二次電池のエネルギー密度の比較を示す。

2. ナトリウムイオン電池研究の背景

上述のように、リチウムイオン二次電池は現在広く使われているが、この普及と大型化がさらに進展すると、コバルト等のレアメタルがリチウムイオン電池で使用されているため、将来的な資源の確保とコスト等の課題が指摘されている。また、リチウム自体も高品位な資源が南米に集中するなど地域的に偏在しているため、将来大量需要時代が到来すると、資源の安定供給が重要な課題

になると考えられている。

たとえば、電気自動車向けに LiCoO_2 正極を使用した場合、現状技術では1台当たり約20kgのリチウムと40kgのコバルトを必要とするが、全世界の年間生産量に相当するリチウムとコバルトをすべてEVのみに使ったとしても、それぞれ700万台と100万台分にしかない^{1,2)}（表1）。

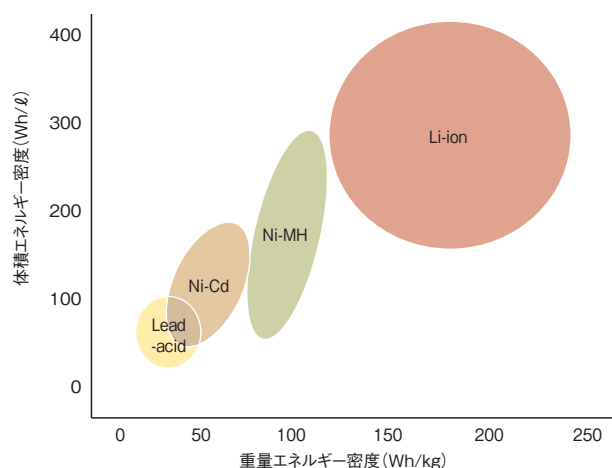
また、有機電解液と電極の界面に生成する、SEI (Solid Electrolyte Interphase) と呼ばれる皮膜（反応生成物）の生成が、リチウムイオン電池が安定に存在する理由であるが、この安定性は使用温度が60℃を超えると低下する。電池の大型化による電池内部への熱の蓄積や、高集積化における放熱の困難などが、リチウムイオン電池の最大の特徴の一つである高エネルギー密度を活かすことを困難にしている³⁾。

上述の背景から、リチウムイオン電池の代替技術が不可欠だと考えられており、マグネシウム二次電池、カルシウムイオン電池、アルミニウムイオン電池、ナトリウムイオン電池等、非リチウムイオン電池の研究が活発化しつつある。

マグネシウムイオン電池については、充放電可能な正極材料と電解液の研究が進められ、 MgFeSiO_4 正極材料や、新規電解質材料の研究が進められており⁴⁾、今後進展が期待されるが、未だ研究の段階である。アルミニウムイオン電池は3価の金属イオンが可動イオンとなるため、大きな容量が期待される。ただし、Alの標準電極電位が高いため、平均電池電圧は低く高エネルギー密度電池は未だ開発されていない。

一方、ナトリウムはリチウムと同じ1価アルカリ金属であり、相似な化学特性を持つことと、すでにナトリウム硫黄電池が市販されている等、実用の観点から興味を持たれる。

図2に各元素の地殻中存在比をプロットしたものを示



出典：科学技術未来戦略ワークショップ「次々世代二次電池・蓄電デバイス技術」報告書, CRDS-FY2010-WR-08 P21

図1 二次電池のエネルギー密度の比較

表1 25kWh級電気自動車の LiCoO_2 正極の使用量¹⁾

	リチウム	コバルト
使用量/台	20kg	40kg
生産量/年	700万台	100万台

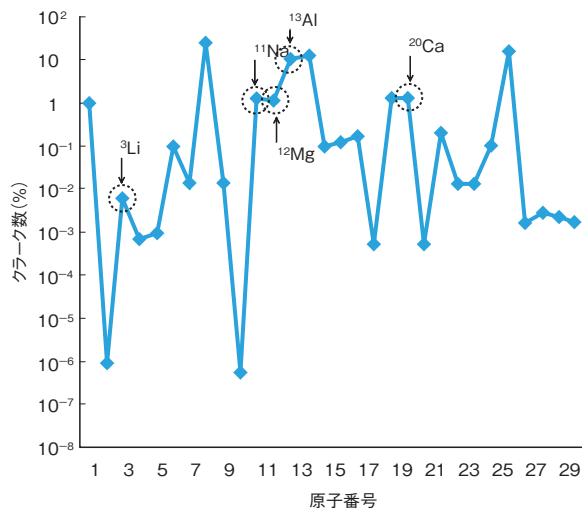


図2 各元素の地殻中含量¹⁾

す。横軸に原子番号，縦軸にクラーク数を表し，クラーク数が大きいものほど地球に多く存在している。ナトリウムは埋蔵量がリチウムより3桁程大きいことから，ナトリウムの利用は電池の需要増加に有利と考えられる。また，大型電池用の材料としてコストの安さからも研究の意味がある（表2）。このようなことから，ナトリウムイオン電池が注目されている。

3. ナトリウム硫黄電池

ナトリウムを利用した二次電池として，現在ナトリウム硫黄電池が市販されている。ナトリウム硫黄電池の構造を図3に模式的に示す。

この電池は，負極にナトリウム（Na），正極に硫黄（S），両電極を隔てる電解質にβアルミナ（セラミックス）を用い，硫黄とナトリウムイオンの化学反応で充放電を繰り返す仕組みである。300℃の高温作動でナトリウムと硫黄を熔融させることによって， $2\text{Na} + x\text{S} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_x$ という可逆充放電反応を可能にしておき，理論エネルギー密度は，786Wh/kgで4,500サイクルの寿命が期待されている。さらに，高価な貴金属を使用しないため，資源的な制約も少なく素材コストが低いことから，電力貯蔵用途などの大容量蓄電システムとしての導入例が増えている。

一方で，金属ナトリウムや硫黄を使用することから，取り扱い上での安全確保や事故発生時の対策が大きな課題となっている。2011年9月21日に発生した東京電力所有の電力貯蔵用のナトリウム硫黄電池の火災事故では，

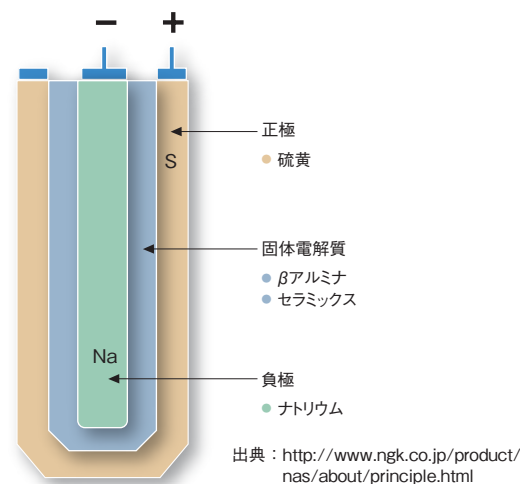


図3 ナトリウム硫黄電池の模式図

水をかけると爆発する恐れがあるため，消火活動が通常よりも難しく，火災は小康状態のまま2週間続いた⁵⁾。

このため，電池システム運用に制限せず，安全の観点から室温駆動可能なナトリウムイオン二次電池の開発が期待されている。ナトリウムはリチウムと相似な化学特性を持つため，同じ原理で材料開発がされている。

4. ナトリウムイオン電池の課題と研究動向

4.1 ナトリウムイオン電池の課題

ナトリウムはリチウムと同じアルカリ金属であるが，原子量はリチウムの3倍，イオン体積はリチウムの2倍であるので（表3），これまで研究されたりチウムイオン電池の正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困難となる。したがって，正極材料の探索はこの電池の研究の一つの課題である。また，ナトリウムの理論容量はリチウムの1/3で，標準電極電位はリチウムより0.3V低く，リチウムイオン電池より高容量を出しにくい欠点がある⁶⁾。また，ナトリウム金属はリチウム金属に比べ保護膜を形成しにくく，このためリチウム金属より活性であると考えられており，安全性の検討も課題の一つである¹⁾。

4.2 ナトリウムイオン電池の研究動向

4.2.1 正極

ナトリウムイオン電池の正極の研究はいくつかあるが，その中にLiCoO₂と同じ層状構造を持つNa_xMO₂（M=遷

表2 リチウムおよびナトリウムの価格と原子量の比較^{1,2)}

金属	リチウム	ナトリウム
コスト(炭酸塩)	\$ 5,000/t	\$ 150/t
原子量	6.9 g/mol	23 g/mol

表3 リチウムおよびナトリウムの物理量比較^{1,2)}

金属	リチウム	ナトリウム
イオン体積	1.84 Å ³	4.44 Å ³
理論容量	3,829 mAh/g	1,165 mAh/g
標準電極電位	-3.045 V	-2.714 V

表4 ナトリウムイオン電池の層状構造正極材料研究の現状

層状構造電極	電圧 (V)	実容量 (mAh/g)	サイクル特性*
⁷ NaMnO ₂	2.0-3.0	185	~71% (20)
⁸ NaNiO ₂	1.2-3.0	120	~94% (20)
^{9,10} NaCrO ₂	2.0-3.6	120	~83% (50)
^{11,12} Na _x VO ₂	1.2-2.4	120	~100% (14)
¹³ NaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	2.2-3.8	100-125	~75% (50)
¹⁴ NaNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	2.5-3.7	120	~96% (50)
¹⁵ NaFeO ₂	1.5-3.6	85	~75% (30)
¹⁶ Na _{1/3} Fe _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	1.5-4.3	190	~80% (30)

* (): サイクル数

移金属) 化合物が、Na⁺イオンの収容と拡散パスを提供でき、相対的な安定構造を持つため、主な研究対象として注目されている。この層状構造Na_xMO₂正極材料の研究は1970年代から始まり、その後、研究者たちは正極材料Na_xCoO₂を通し、充放電中の構造変化を研究し、可逆充放電できることを証明したが、その後リチウムイオン電池の研究の進展と普及のため、ナトリウム材料の研究には大きな進展がなかった。近年、リチウムイオン電池に代わる電池としてナトリウムイオン電池が注目される中、化合物の中心の遷移金属をいろいろに変えた研究が行われている(表4)。しかし、実用の観点からみると、すべての遷移金属が有利な正極材料として使えるわけではない。たとえば、Cr、Vなどの元素は有毒で、Co、Niは高価である。経済性に加え環境の面から考え、資源豊富で安価なFeとMnが最適な遷移金属だと考えられている。最近Yabuuchiたちは正極材料Na_{1/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂が、電圧範囲が1.5-4.3Vで、これまでの層状構造の材料で最高容量の190mAhを持つことを報告した¹⁶⁾。しかし、多くの層状構造正極材料と同様に、充放電中に相変移の現象があるためサイクル特性が劣化するという現象がみられ、この改善が課題となっている。

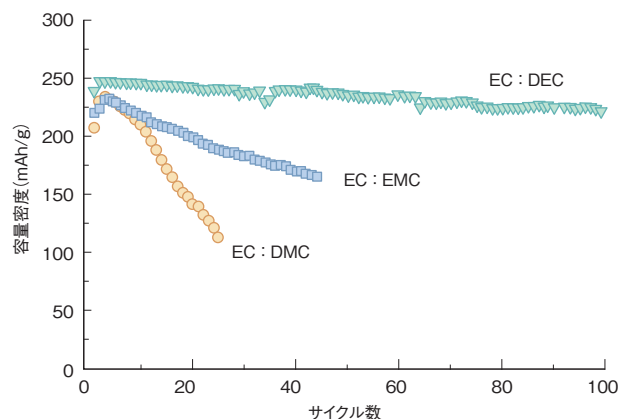
4.2.2 電解液

ナトリウムイオン電池の性能はリチウムイオン電池と同様に、使用される電解液によって大きく左右される。

ナトリウムイオン電池の代表的な有機溶媒は主にEC (Ethylene carbonate), PC (Propylene carbonate),

表5 二次電池用非水溶媒¹⁷⁾

溶媒	沸点 (°C)	凝固点 (°C)	粘性率 (cP)	比誘電率
EC	248.2	36.4	1.9	89.8
PC	241.7	-54.5	2.53	64.62
DMC	90.1	3	0.59	3.1
DEC	126.8	-43.0	0.75	2.82

図4 電解液の違いがサイクル特性に及ぼす影響²⁰⁾

DMC (Dimethyl carbonate), DEC (Diethyl carbonate) である。表5において、ECやPCは高誘電率・高粘性率、DMC、DECは低誘電率・低粘性率溶媒であることがわかる。高粘性率の溶媒からなる電解液を用いるとイオン移動度の低下をもたらす、導電率は一般に水溶液よりも1桁以上低くなる傾向があるので、電圧降下の原因となる。したがって、電解液溶媒としては低粘性率のものが要求される。しかしながら、低粘性率の溶媒は一般に低誘電率であり、単一溶媒のみの使用では優れた電解液が得られにくい。実用化されたリチウムイオン電池では、高誘電率で低粘性率溶媒を得るため、混合溶媒が多用されている。溶媒の伝導率は混合する溶媒の種類により以下になる^{16,17)}。

(EC:DMC) > (EC:PC) > (EC:DEC) > PC >>> DMC, DEC

しかし、図4に示すように、駒場らはハードカーボンを電極とし電解液の違いによるサイクル特性への影響を研究しており、電解液の種類によりサイクル特性に影響があることを報告している。これらの結果は、リチウムイオン電池の場合と同様、負極や電解液の組み合わせが充放電サイクル特性に重要であることを示している^{19,20)}。

また、上記電解液以外にも、イオン液体を電解液とする電池が開発されており、現在は90℃という中温作動の電池で適用範囲に制限はあるが、今後の動向が注目される²¹⁾。

4.2.3 負極

実用化されたリチウムイオン電池は、主にグラファイトを使用しているが、ナトリウムイオン電池には容量がでないため使えない。現在研究中のナトリウムイオン電池では、主にハードカーボンを使用している。ハードカーボンは放電によって電圧が変動するため、リチウムイオン電池ではあまり用いられないが、ナトリウムイオン電池では有力な候補となる²⁰⁾。しかし、図4に示したように電解液との適合性等今後検討すべき課題も多い。

5. おわりに

ナトリウムイオン電池は、材料の資源が豊富で安価であることからリチウムイオン電池に次ぐ電池として注目されている。しかし、リチウムイオン電池に比べると電圧が低く、エネルギー密度が低いため、高い性能を得ることが課題になっている。ナトリウム硫黄電池のように、厳しい環境に耐えることができるようになれば、これまでの2次電池を補完するものになると考えられる。

【参考文献】

- 1) S. Okada and S. -I. Park, *Electrochemistry*, ナトリウムイオン電池の現状と展望, 79 (6), 470, 2011
- 2) M. D. Slater, D. Kim, E. Lee and C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.*, Sodium-ion Battery, 23, 947, 2013
- 3) 蓄電デバイスの今後の展開と電解液の研究開発, 蔦島真一, p.227, シーエムシー出版, 2014
- 4) Y. Orikasa, T. Masese, Y. Koyama, T. Mori, M. Hattori, K. Yamamoto, T. Okado, Z.-D. Huang, T. Minato, C. Tassel, J. Kim, Y. Kobayashi, T. Abe, H. Kageyama, Y. Uchimoto, *Scientific Reports*, High energy density rechargeable magnesium battery using earth-abundant and non-toxic elements, DOI: 10.1038/srep05622
- 5) 片寄雅之, NAS電池の課題と対策, *safety&Tomorrow*, No.144, 2012
- 6) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S. Komaba, *Chem. Rev.*, Research Development on Sodium-ion Batteries, 114, 11636, 2014
- 7) X. H. Ma, H. L. Chen and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO₂, 158, A1307, 2011
- 8) P. Vassilaras, X. H. Ma, X. Li and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, Electrochemical Properties of Monoclinic NaNiO₂, 160, A207, 2013
- 9) S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata and N. Yabuuchi, *Electrochem. Commun.*, Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO₂ vs. LiCrO₂, 2, 355, 2010
- 10) J. J. Ding, Y. N. Zhou, Q. Sun and Z. W. Fu, *Electrochem. Commun.*, Electrochemical properties of P2-phase Na_{0.74}CoO₂ compounds as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries, 22, 85, 2012
- 11) D. Hamani, M. Ati, J. M. Tarascon and P. Rozier, *Electrochem. Commun.*, 13, 938, 2011
- 12) C. Didier, M. Guignard, C. Denage, O. Szajwaj, S. Ito, I. Saadoun, J. Darriet and C. Delmas, *Electrochem. Solid State Lett.*, 14, A75, 2011
- 13) S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Nakayama, A. Ogata, T. Ishikawa and I. Nakai, *Inorg. Chem.*, Study on the Reversible Electrode Reaction of Na_{1-x}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O₂ for a Rechargeable Na-Ion Battery, 51, 6211, 2012
- 14) M. Sathiy, K. Hemalatha, K. Ramesha, J. M. Tarascon and A. S. Prakash, *Chem. Mater.*, 24, 1846, 2012
- 15) J. Zhao, L. Zhao, N. Dimov, S. Okada and T. Nishida, *J. Electrochem. Soc.*, Electrochemical and Thermal Properties of α -NaFeO₂ Cathode for Na-Ion Batteries, 160, A307, 2013
- 16) N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, *Nat. Mater.*, P2-Type Na_xFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ Made from Earth-Abundant Elements for Rechargeable Na Batteries, 11, 512, 2012
- 17) 電池ハンドブック, Ohmsha出版, p.534, 2010
- 18) A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J. -M. Tarascon, and M. Rosa Palacin, *Energy Environ. Sci.*, In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries, 5, 8572, 2012
- 19) 自動車用リチウムイオン電池, 金村聖志, 日刊工業新聞社, p.112, 2010
- 20) S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, and K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries, 21, 3859, 2011
- 21) C. Ding, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, Effects of temperature and Na ion concentration on the charge-discharge performance of sodium secondary batteries using NaFSA-C₄C₃pyrFSA ionic liquids, The 54th Battery symposium in Japan, 3D03



ちょう じえ
趙 潔

EHS&S 研究センター研究員 兼 バッテリー技術部主任
リチウムイオン電池の性能評価, 安全性評価業務に従事
工学博士

Synopsis

Introduction of Sodium Ion Battery

Jie ZHAO

Li-ion batteries have the highest energy density among all commercially available alternatives. Virtually all portable electronic devices are powered by Li-ion batteries. The highest energy density of the Li-ion batteries results in further expansion to larger-scale applications such as battery-assisted bicycles, hybrid electric vehicles, electric vehicles, and load-leveling systems. Such a scaling-up requires substantial cost reduction to be feasible. The abundance of elements in the Earth's crust and their cost follow this order; $O > S > Fe > Ca > Na > \dots$. High energy density electrochemical reactions involving these five most abundant elements are under investigation for possible replacement of the high energy density but costly Li-ion batteries technology. Among these most abundant elements, Na and Na-ion batteries that could developed in the near future have the potential to offer an almost drop-down, rare-metal-free replacement for Li-ion batteries technology. This is because the intercalation chemistry of Na^+ resembles that of Li^+ , which has been extensively investigated in the past two decades. There are however, some substantial differences between Li^+ and Na^+ electrochemistry in aprotic solvents as well.

Na-ion batteries use Na-ions as charge carriers. This type of battery is still in development, but Na-ion batteries have the potential to offer drop-down replacement for their Li-ion counterparts. This is because the charge storage mechanism is similar. With the rapid development of renewable energy sources and the gradual adoption of electric vehicles, the scaling up of electrical energy storage systems becomes extremely important. However, scaling up will become feasible only if the cost of the battery packs is reasonably low. The Na-ion batteries could provide minor-metal-free cathode material and allow this goal to be achieved.