

希少資源・毒性元素に頼らない新型蓄電池： ナトリウムイオン電池

東京理科大学理¹, 京都大学 ESICB² 駒場 慎一^{1,2}

金属リチウムを負極に用いたリチウムイオン電池の安全性を改善するため、金属リチウムを用いずに同等の電圧を実現した“リチウムイオン電池”は1991年に日本で初めて市販された。現在では、携帯電子機器の電源としてだけでなく電気自動車等のエコカー電源や家庭用据置型蓄電池、さらに風力発電や大規模太陽光発電と組み合わせた電力貯蔵用途で、大型リチウムイオン電池に期待が寄せられている。しかし、電力貯蔵のような非常に大型の用途で用いる場合、材料コストが大きなウエイトを占めるため、資源の豊富な元素へのシフトが課題である。今後、大型蓄電池の高い性能を維持しつつ価格を下げるのが強く求められているが、このような背景のもと、究極の元素戦略電池として“ナトリウムイオン電池”に注目が集まっている。

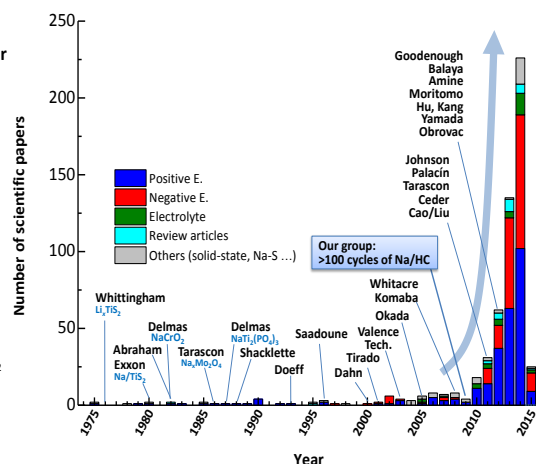
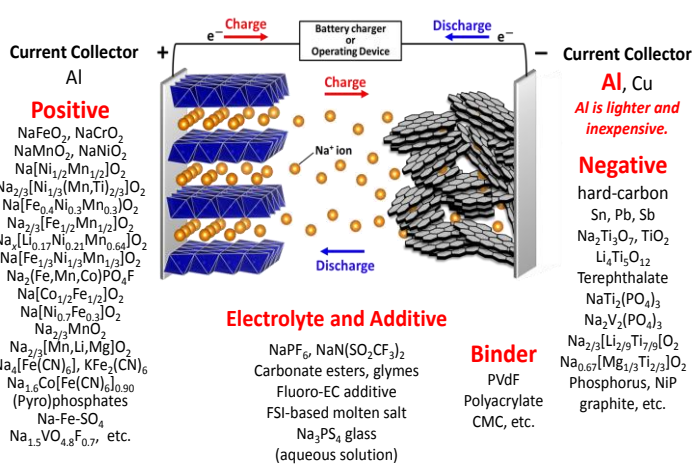
リチウムイオン電池の充放電は、正極と負極でリチウムイオン (Li⁺) の挿入、脱離を伴う酸化還元反応によって行われる。Fig. 1 に示したように、リチウムをナトリウムで置き換えたのが“ナトリウムイオン電池”である。充電では、Na⁺イオンと電子が正極から負極へ移動する。放電では、その向きが逆となる。Fig. 1 に示すような主要構成要素は、負極、電解液、正極材料についてこれまで多くの材料が見いだされ、Fig. 2 から明らかなように、2010年以降、その論文発表数が顕著に伸びている[1]。

リチウムイオン電池の負極では、黒鉛へのリチウムインターカレーションが利用され、その容量は1gあたり370 mAhを示す。しかし、同様の条件ではナトリウムを黒鉛層間に取り込む反応は進行しない。一方で、黒鉛の層状構造が未発達でナノ細孔を持つハードカーボン（難黒鉛化性炭素）を用いた場合、300 mAh g⁻¹ の可逆容量が得られるという報告がされていたが、充放電時の容量低下が激しいことが課題であった。我々はこのハードカーボンと電解液、バインダーに焦点をあて、電解液の系統的な調査をおこない100 サイクル以上の長期充放電が可能であることを実証、さらにNa合金負極の大容量作動にも成功した[1]。

ナトリウムイオン電池用正極材料は負極材料と比較してこれまでも多くの報告がされていたが、2004年には層状岩塩型鉄酸化物 (α型 NaFeO₂) で、3.3 V vs. Na で可逆的なナトリウムの脱挿入が行えるという報告がされた。我々のグループでもこれまでにNa[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O₂やNa₂₃[Fe₁₂Mn₁₂]O₂といった層状酸化物が可逆的にナトリウムの脱挿入が可能であることを報告している。

ハードカーบอนを負極、Na[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O₂を正極として作製した全電池構成のナトリウムイオン電池の充放電では、室温にて3 V級二次電池として安定に充放電を実証している。エネルギー密度を見積もると、一般的な黒鉛とLiCoO₂からなるリチウムイオン電池に比べ約60-80%を達成している。さらに、急速充放電時の容量低下は小さく、リチウムイオン電池に比べてレート特性が優れている。Li⁺イオンに比べてNa⁺イオンはレイス酸性が小さく、負電荷との静電的相互作用が弱く、結果として電極内、電解液中、さらには電極と電解液界面でのナトリウムイオンの輸送が速いためと考えられる。周期表でリチウムのすぐ下にあるナトリウムで非水二次電池の動作が可能となり、リチウムから予期できない結果が次々と見出されている。大型用の高性能蓄電池の候補として、究極の元素戦略電池“ナトリウムイオン蓄電池”の実用化を目指し、公的研究費や産学連携を生かして研究を推進している。

[1] Our group, *Adv. Funct. Mater.*, 21, 3859 (2011), *Nature Mater.*, 11, 512 (2012), and *Chem. Rev.*, 114, 11636 (2014), etc.



left: **Figure 1.** Charge-discharge scheme and materials library for sodium-ion batteries.

right: **Figure 2.** Yearly number of published papers of Na-ion battery study up to Jan-2015.