

全固体Naイオン二次電池の開発

日本電気硝子(株) 開発部

山内 英郎

Development of All-Solid-State Na-Ion Batteries

Hideo Yamauchi

Development Div., Nippon Electric Glass Co., Ltd.

全固体 Na イオン二次電池。それは全く新しく、ガラスの持つ無限の可能性を引き出すことにより誕生した革新的な蓄電池である。この誕生は日本電気硝子の企業理念に支えられ、“文明の産物”の創造を通して社会に貢献するという創業の精神が底流をなす。

1. はじめに

地球温暖化防止のため脱炭素・カーボンニュートラルの実現が急務である。

2021年11月に開催されたCOP26では1.5℃目標（世界の平均気温上昇を産業革命以前の1.5℃に抑制する）を主たる目標として合意し、その達成には2030年までに世界のCO₂排出量を2010年比で45%削減し、2050年までに実質ゼロにする必要性を認識しなくてはならないと

明記された。この持続可能な社会の創造のためには、化石燃料を使わないバッテリーEVへの移行や、自然エネルギーの活用が考えられる。

2015年に国連サミットで採択されたSDGsの目標7にも「2030年までにすべての人が手頃な価格で信頼できるエネルギーを普及させる」と掲げられている。再生可能エネルギーである風力や太陽光により発電したエネルギーを電池に蓄え、この電池をエネルギーキャリアとして輸送やインフラに使うのが有効な手段である。これらの手段により、2030年までに蓄電池はCO₂排出量の30%削減を可能にする見込まれており、大容量の蓄電池の急拡大が求められている¹⁾。一方で、この蓄電池の急拡大は今後10年間で19倍に達するため、すでに多方面で議論されているLiイオン二次電池の課題がより深刻なものになることが予想される。

一つは資源の問題である。この旺盛な需要に必要な原料となるリチウムは6倍、コバルトは2倍、ニッケルは1.5倍をそれぞれ確保しなければならない。しかし、これらはレアメタルで

〒520-8639

滋賀県大津市青嵐 2-7-1

TEL 077-537-1700

FAX 077-534-3572

E-mail: hdyamauchi@neg.co.jp

あるため現在でも供給が不足し、原料の価格高騰が生じている（図1）。

もう一つは安全性の問題である。現行のLiイオン二次電池は電解液に可燃性の有機溶媒が使用されているため発火する危険性がある。加えて、一部材料には毒性もある。このため使用する場合だけでなく、リサイクルにおいても高い安全対策が必要とされており、循環型社会の構築を妨げる要因となっている。

2. モチベーション

筆者らは、地球温暖化の防止のため現行のLiイオン二次電池が抱える問題を解決する全固体Naイオン二次電池の開発を行っている。それは電解液を不燃性、且つ無毒な酸化物固体電解質へ変換し、LiやCoから資源リスクのないNaやFeに置き換えた蓄電池である²⁾（図2）。

Liイオン二次電池の充放電は、正極と負極の間でLiイオン (Li^+) の吸蔵・放出を伴う酸化

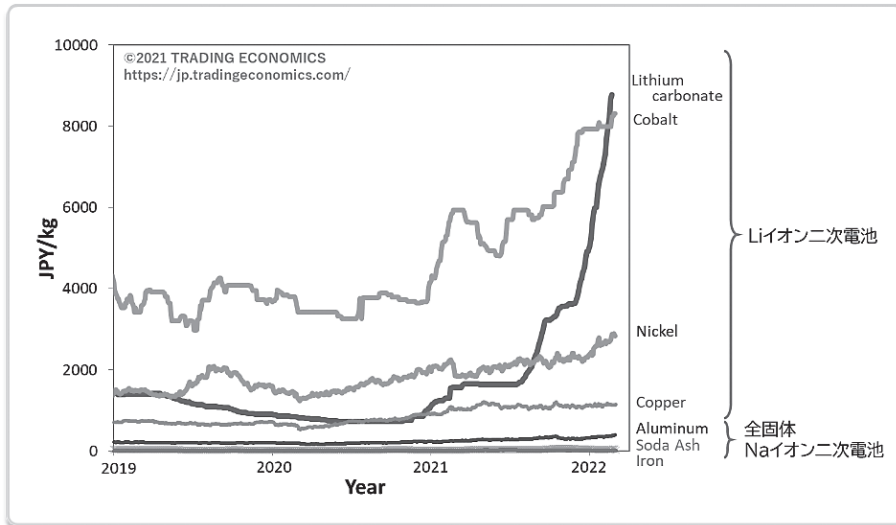


図1 電池に用いられる原料価格の動向（引用：トレーディングエコノミクス）

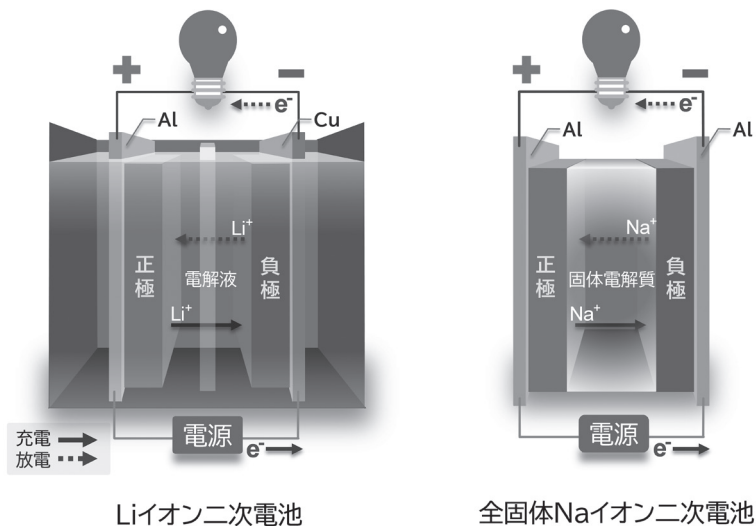


図2 電池の構成と充放電の作動原理

還元反応によって起こる。充電では、正極から Li^+ が放出され電解液を移動して負極に吸蔵される。これと同時に電子 (e^-) が外部回路を通じて正極から負極へ移動する。放電では、 Li^+ と電子の移動の向きが逆になる。電池内部を移動するキャリアイオンの Li^+ を Na^+ で置き換え、電解液を固体に変えたのが全固体 Na イオン二次電池である。

では、キャリアイオンである Li^+ を Na^+ にするとどうなるか原理的な側面から説明する (表 1)。元素周期表において Li と Na はアルカリ金属に属しており 3 番目と 11 番目に位置する。原子核の周りの電子は、Li の 3 個に対し Na は 11 個と約 4 倍多いため、イオン半径が大きい。しかし、その大きさは約 1.4 倍でしかない。このため Na^+ の方がプラスイオンとしての電荷密度が低く、弱いプラスの電荷を帯びている。これが酸化材料中におけるキャリアイオンの移動という点で有利になる。キャリアイオンはマイナスイオンである酸素 O^{2-} の束縛を受ける。この束縛が Li^+ と比較して小さくなるため移動しやすくなり、急速充放電や低温特性に有利に働くと考えられる。

一方、電気化学当量 (1 クーロンの電気量の移動にともなう原子団の質量) は Na^+ が大きい分、 Li^+ と比較して蓄えられる容量が僅かに小さくなる。また、Li/Li⁺ 基準の電極電位で比較すると Na^+ は 0.3V の電圧低下が懸念される。つまり Na^+ を用いることでイオンの移動は有利になり、エネルギー密度は不利に働く。しかし、実際は同等のエネルギー密度が期待できる。それは、電池電圧が正極と負極のそれぞれの酸化還元反応に由来する電位差によって決まるということに起因する。材料の開発や組合せ次第で、電極電位の影響をキャンセルできるのである。さらに、電池パックとしてのエネルギー密度を考えると Na イオン二次電池の方が有利になる。Li イオン二次電池において、電池の容量と電圧に寄与する正極や負極の重量は電池パックの 3 割ほどを占める。これと同等の量の

銅 (Cu) 箔が負極の集電体に使用される。一方、Na イオン二次電池の負極集電体には銅の代わりに密度が 1/3 のアルミ (Al) が使用できる。これは電池パックの軽量化に大きく貢献する。このように Na イオン二次電池は、Li イオン二次電池の Li、Co、Cu といった資源に依存せず、Na、Fe、Al などの豊富な資源で構成 (図 1) でき、且つ同等の電池性能が期待できる。このため、Li イオン二次電池のカウンターパートとして位置づけできる。



筆者らが開発する氧化物固体電解質を用いた全固体 Na イオン二次電池は上記に加えて「高い安全性」というアドバンテージが加わる。極めて安全な電池であれば、電池が使われるアプリケーションにおいて安全対策に必要なパッケージや部品を減らすことができる。また、使用済み電池の解体においても安全対策が不要となる。全固体 Na イオン二次電池を利用することで、更なるエネルギー密度の向上と循環型社会の構築が期待できる。

3. 結晶化ガラスによる全固体化

筆者らが開発する全固体 Na イオン二次電池の大きな特長として、電池を構成する正極、電解質、および負極をすべて酸化化物で構成できる点が挙げられる (図 3)。

酸化物全固体電池はその優れた熱的安定性に

表 1 電池における Li イオンと Na イオンの比較

表 1	Li イオン	Na イオン
イオン半径	0.68Å 	0.97Å 
イオンの電荷密度	高い	低い
電気化学当量 (mg)	0.07	0.24
電極電位 (vs Li/Li ⁺)	0V	0.3V
地殻中の元素の存在度 (質量比)	Li 17ppm Co 30ppm Cu 68ppm	Na 2.3% Fe 6.3% Al 8.2%

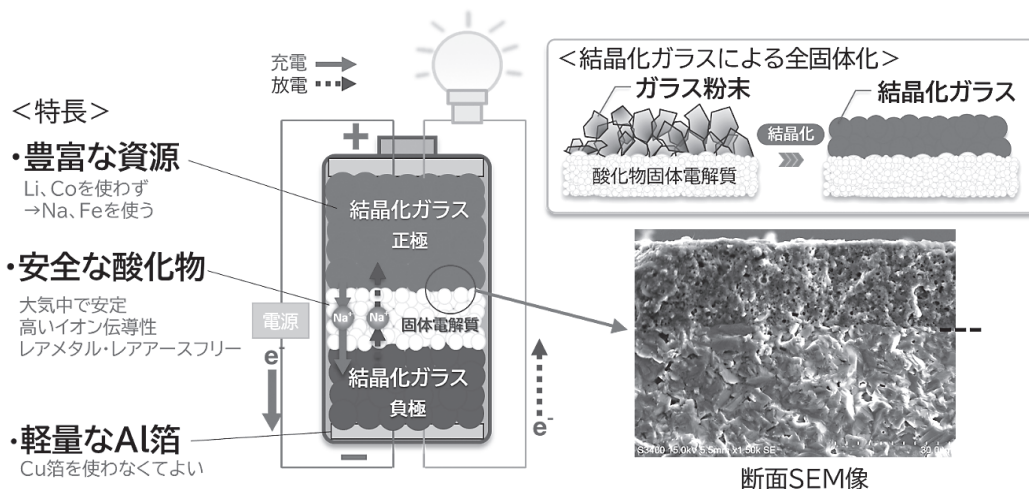


図3 オール酸化物全固体 Na イオン二次電池

より、安全性において大きなアドバンテージとなる。しかしながら、正極、負極、および固体電解質の一体化に大きな課題があった。硬い酸化物無機材料同士を一体化させることは非常に困難であり、1000℃を超える温度で熱処理を施しても完全に一体化させることができず、部材間に良好なイオン伝導パスを形成することができないのである。その結果、電池内部の界面抵抗が上昇し、Na イオン二次電池のメリットとして期待される低温特性や急速充放電などの特性を發揮させることが困難となる。

そこで、結晶化ガラスの技術を活かすことで正極や負極を固体電解質と一体化できると考え、新たな全固体化の手法を提唱するに至った³⁾。所望の組成に設計した特殊なガラスは加熱すると軟化流動を示し溶けて軟くなる。そして、ガラスから所望の結晶を析出させることができる。この結晶化ガラスの技術を正極材料に適応させることで固体電解質と一体化させ、正極として機能する結晶^{4,5)}を析出させることに成功した。正極と固体電解質との間に良好なイオン伝導パスが形成され、電池の室温作動を実現したのである。さらに、電池の内部抵抗を現行のLi イオン二次電池と同等まで低減し、-20℃という低温でも電池作動できることを実

証した²⁾。

この結晶化ガラスの技術を正極だけでなく負極にも駆使することで、世界で初めてオール酸化物全固体 Na イオン二次電池の作動に成功したのである⁶⁾ (写真4)。この電池は非常に優れた安全性を示し、釘やナイフが刺さっても発火や有害ガスの発生がない極めて安全な電池である。出力電圧3Vは現行のLi イオン二次電池に匹敵し、様々なデバイスの電源としての利用が期待できる。豊富な資源で構成し、Al 集電体を用いているため、今後、大型の電池や高エネルギー密度な電池に有利に働くと考える。



写真4 開発した電池とその作動

今後の展望

電池を酸化物材料で構成することで、高い安全性を有し、且つ資源リスクのないオール酸化物全固体 Na イオン二次電池の作動を実現している。今後、さらなる電池性能の向上を目指して材料開発を推進するとともに、電池の実用化に取り組んでいく。この実現にはパートナーの存在も不可欠であると考えている。資源の乏しい日本から資源に依存しない日本独自のクリーンな電池の実用化にむけて、多くの賛同を得ながら共に挑む所存である。滋賀・琵琶湖の地から脱炭素社会に貢献できる新たな電池の実現を目指して。

〈参考文献〉

- 1) Global Battery Alliance: A Vision for a Sustainable Battery Value Chain in 2030
- 2) H. Yamauchi, J. Ikejiri, K. Tsunoda, A. Tanaka, F. Sato, T. Honma, T. Komatsu, *Sci. Rep.*, **2020**, *10*, 9453
- 3) H. Yamauchi, J. Ikejiri, F. Sato, H. Oshita, T. Honma, T. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2019**, *102*, 6658-6667
- 4) T. Honma, T. Togashi, N. Ito, T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2012**, *120* 344-346.
- 5) T. Honma, N. Ito, T. Togashi, A. Sato, T. Komatsu, *J. Power Sources*, **2013**, *227* 31-34.
- 6) 角田 啓, 山谷将大, 田中 歩, 池尻純一, 山内英郎, 坂本太地, 池内勇太, 田中秀明, 妹尾 博, 本間 剛, 駒場慎一, 第 62 回電池討論会講演予稿集, **2021**, *1F10*