

水溶液系ナトリウム-空気電池を開発 —電気自動車で内燃機車並みの航続距離実現に第一歩—

【要 点】

- リチウムイオン電池の3~10倍の重量当たりの放電出力(エネルギー密度)を実証
- 高速ナトリウムイオン伝導性セラミックスを用いる新構造により水性電解質の利用を実現
- 放電生成物の水酸化ナトリウムが高い溶解度を持ち、従来型空気電池の放電停止の問題を解決

【概要】

東京工業大学応用セラミックス研究所セキュアマテリアル研究センターの林克郎准教授らの研究グループは、新タイプの金属-空気電池である「ナトリウム-空気電池」を試作し、放電容量などの特性がリチウムイオン電池の10倍以上であることを確認した。近年、開発が盛んになっているリチウム-空気電池の諸課題を解決し、内燃機車並みの航続距離の電気自動車実現につながる成果だ。

同研究グループは高い反応性を持つ金属ナトリウムを化学的に安定なセラミックス・セパレーターで保護し、陰極側の水性電解質に放電生成物を溶解させることで、放電生成物の堆積による放電停止を避け、高い放電容量を実現した。具体的にはナシコンと呼ばれる高速ナトリウムイオン伝導性セラミックスを挟んで、金属ナトリウム陽極と有機電解液および空気極と水溶液電解液を分割する構造を用いることで、1グラム当たり約600ミリアンペア時(mAh/g)の放電容量と1平方センチメートル当たり10ミリワット(mW/cm²)の出力を得た。今後は二次電池化と性能の向上を目指す。

この研究は文部科学省元素戦略プロジェクト研究拠点形成型の支援によって行われ、成果は米国電気化学会誌(Journal of The Electrochemical Society)の電子版(doi: 10.1149/2.067309jes)に公開された。また成果の基になった技術は特許を申請中である。

【研究の背景】

リチウムイオン電池などの高いエネルギー密度(用語 2)を有する電池は、様々な電気機器の他に、近年ハイブリッド車や電気自動車などへの普及が進んでいる。電気自動車に内燃機関車と同等の航続距離を与えるには、さらに 3~10 倍のエネルギー密度を有する電池が必要である。しかしリチウムイオン電池の改良では達成できないと認識されており、新しい原理で動作する革新電池の必要性が望まれている。このため、金属と空気中の酸素を反応させることで電力を取り出す金属-空気電池(用語 1)が注目されている。

そのひとつとして近年、リチウム-空気電池の研究・開発が盛んになっている。リチウム-空気電池は、金属リチウム自体を陽極(用語 3)に用い、有機電解液が含浸された高分子セパレーター等を介して陰極(用語 3)で酸素と反応させることで動作し、理論的に極めて大きいエネルギー密度が得られる。しかし放電生成物が陰極に目詰まりすることで放電が停止し、本来のエネルギー密度を発揮できないことが課題の一つとなっている。

一方リチウムイオン電池の需要の増大により中期的にはリチウム資源のひっ迫が危惧されている。ナトリウムは、リチウムより小さな標準電位や重い質量により、陽極活物質としては原理的に不利ではあるが、豊富な資源であるほかに、ナトリウムイオン電池の研究の過程で、活物質のほか、集電材、電解液などにも安価な材料が適用可能であることが明らかになり、注目されている。

【研究内容と成果】

同研究グループは、 Na^+ イオンを導通する酸化物系セラミックスのナシコン(Na super ionic conductor)を固体電解質(用語 4)セパレーターとして用いることで、陽極側に有機電解液を、陰極側に水性電解液を導入した電池を構成した。このような水溶液系ナトリウム-空気電池の模式的な構造を図 1 に示す。陽極には金属ナトリウムが配置され有機電解液を用いることで、放電性を促進させている。ナシコン・セラミックスは金属ナトリウムや強アルカリ性の水性電解質に対しても化学的に安定であり、また室温から 50°C の温度範囲で 1センチメートル当たり $1\sim 2 \times 10^{-2}$ ジーメンス ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) の高いイオン伝導度を有することからナトリウム - 空気電池に有効な材料である。これらの特徴により、リチウムを用いた同様の構造の水溶液系リチウム-空気電池でのいくつかの課題(セラミックス・セパレーターの金属リチウムやアルカリ性電解液に対する腐食、相対的に低いイオン伝導度)を解決もしくは改善した。

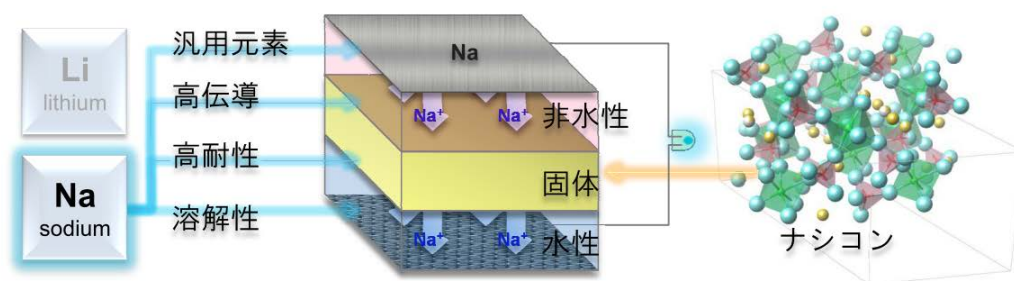


図 1 水溶液系ナトリウム-空気電池の構造と特徴

放電特性を評価したところ、起電力が2.9ボルト（V）であり、ナトリウムおよび水溶液の活物質重量当たりの電気化学容量(用語2)が約600mAh/g、エネルギー密度が1キログラム当たり約1500ワット時（Wh/kg）であった。この値には、電極や固体電解質セパレーターその他の構成材、システム部材などの重量を含まないものの、実用リチウムイオン電池の10倍ないしはそれ以上の値であり、大きなマージンを有している。出力密度(用語2)については電池の各部位の改善で容易に出力の向上がみられ、約10mW/cm²とリチウム-空気電池などと比較しても優れた値を報告している(図2)。しかし電池構成が比較的複雑であることから、実用向け開発研究に展開するためには、面積当たりの出力を100mW/cm²程度に向上することが望まれる。

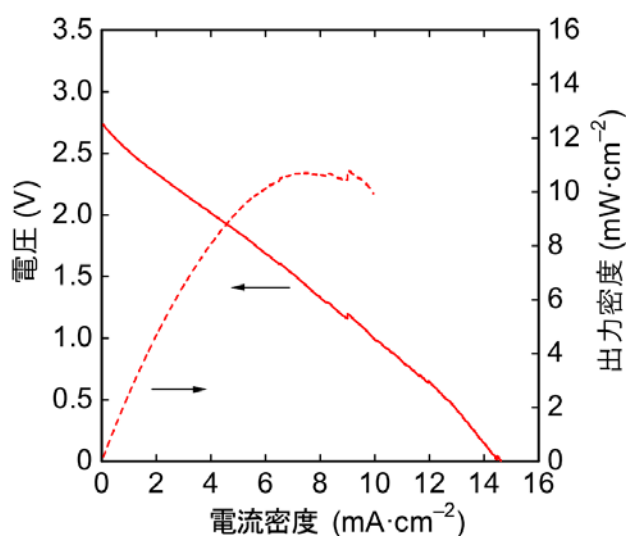


図2 水溶液系ナトリウム-空気電池の放電特性。実線が電流と電圧の関係、点線が、その際の出力を表わす。

【今後の展開】

水溶液系ナトリウム-空気電池の性能向上と二次電池化および、本電池の重要な部材であるNa⁺イオン伝導性固体電解質の伝導性や化学安定性の評価と向上に取り組む。

【掲載雑誌名、論文名および著者名】

論文名：A Mixed Aqueous/Aprotic Sodium/Air Cell Using a NASICON Ceramic Separator

(ナシコン・セラミックス・セパレータを用いた混合水性-非プロトン性ナトリウム-空気電池)

雑誌名：Journal of The Electrochemical Society (米国電気化学会誌)

著者：Katruro Hayashi, Kazunari Shima, Fumiaki Sugiyama (林 克郎, 嶋 一成, 杉山 史明)

doi: 10.1149/2.067309jes

【研究支援】

文部科学省 元素戦略プロジェクト 拠点形成型 (東工大元素戦略拠点)

【研究内容に関するお問い合わせ】

林 克郎 (はやし かつろう)

東京工業大学 応用セラミックス研究所 セキュアマテリアル研究センター 准教授

E-mail: k-hayashi@lucid.msl.titech.ac.jp

Tel: 045-924-5337 Fax: 045-924-5375

【用語説明】

(用語 1)

金属-空気電池：金属と空気中の酸素を反応させることで電力を取り出す電池。現在亜鉛-空気電池が実用化されている。またリチウム-空気電池が研究開発段階にある。陽極(負極)に金属リチウムを用い陰極(正極)に触媒を含む多孔質炭素電極を用いたものの研究例が多い。このタイプでは放電時に陰極に析出する過酸化リチウムを多孔質電極内に貯蔵できる量で電池の容量が決まる。一度の放電のみの一次電池、充電可能な二次電池および、本研究と同様の形態の水溶液系電池の検討がされている。金属-空気電池は、気体燃料を体積の小さな金属に置き換えたものと捉えることができ、酸素が電池反応に関与するため、ハイブリッド燃料電池や「呼吸する」電池とも称される。

(用語 2)

エネルギー密度、出力密度、電気化学容量：電池から取り出すことができる重量もしくは体積当たりの総積算電力量がエネルギー密度、総積算電流量が電気化学容量、瞬間的な出力が出力密度である。燃料電池や太陽電池の出力密度は面積当たりで表記され、本電池の場合もそれに従っている。

(用語 3)

陽極、陰極：低い(卑な)電位を持つ電極が陽極、高い(貴な)電位を持つ電極が陰極。二次電池ではそれぞれ負極、正極に対応するが、陽極、陰極と呼ぶ場合もある。

(用語 4)

固体電解質：一般に塩を溶解した水溶液が電解質として電池や電解に用いられるが、同様にイオンのみを導通する固体物質が固体電解質である。固体電解質自体が構造支持体となることで電池の設計上好都合に働く場合がある。ナトリウムイオン導電性の固体電解質は、中温型(~350°C)溶融二次電池であるナトリウム-硫黄電池向けに古くから開発が進んでいた。ナシコンはナトリウム (Na) ,ジルコニウム (Zr) ,シリコン (Si) ,リン (P) , 酸素 (O) を構成元素とする酸化物セラミックスでありナトリウム-硫黄電池への適用も期待されたが、中温域での腐食のために断念された。

以上