

全固体ナトリウム電池にむけた 硫化物系ガラスセラミックスの開発

大阪府立大学

林 晃 敏・辰巳砂 昌 弘

Development of sulfide glass-ceramics for all-solid-state sodium batteries

Akitoshi Hayashi and Masahiro Tatsumisago

Osaka Prefecture University

1. はじめに

地球温暖化抑制にむけて、二酸化炭素を排出しない様々なエネルギーデバイスの開発がなされている。現在、日本のCO₂排出量は年間約12億トンであり、その内の約2割が運輸部門からの排出である。運輸部門の中でガソリン車からの年間排出量は約1億トンである。このガソリン車を、走行時のCO₂排出量が小さなプラグインハイブリッド自動車や電気自動車などのエコカーへ置き換えることによってCO₂排出量を大きく減少させることができる。これらエコカーの駆動電源や、太陽光や風力発電によって生み出された再生可能エネルギーを貯蔵するための定置用電源として、高性能な蓄電池の開発が急務となっている。現在は軽量かつ高エネルギー密度という特長を有するリチウムイオン電

池がそれらの用途として用いられてきている。

一方で、ナトリウムイオンを用いて電力を繰り返し貯蔵・放出可能なナトリウム蓄電池は、豊富なナトリウム資源を背景に低コスト化が期待でき、ポスト・リチウムイオン電池として近年研究が進められている。さらに、従来リチウムイオン電池に用いられてきた有機電解液を、無機固体電解質に置き換えた全固体電池は、電解質が不燃性の固体となるため、電池の安全性が向上するだけでなく、高エネルギー密度と長寿命を兼ね備えた次世代の革新型蓄電池として期待されている。全固体ナトリウム電池を実現するための鍵となる材料として、室温でナトリウムイオンが高速移動できる固体電解質が挙げられ、その開発が望まれている。

筆者らはガラスを結晶化させる手法を用いて、これまでに報告例のない立方晶Na₃PS₄相が析出したナトリウムイオン伝導性ガラスセラミックスを作製し、これが10⁻⁴S cm⁻¹以上の高い室温導電率を示すことを明らかにした[1]。さらに、このガラスセラミックスを電解質に用

いた全固体ナトリウム電池が、室温で繰り返し充電・放電できることを報告した。本稿では、この硫化物ガラスセラミックスの開発経緯について述べる。

2. 全固体ナトリウム蓄電池開発のモチベーション

リチウムは資源的にみて、その埋蔵量や産地の偏在が懸念されているため、電池の低コスト化のためには、資源量の豊富なナトリウムを用いた蓄電池が圧倒的に有利である。例えば、各元素の地殻存在割合の尺度となるクラーク数を比較すると、NaはLiに比べて約1,000倍大きい[2]。一方、ナトリウムはリチウムに比べて標準電極電位が0.3V程度高いために電池の作動電圧がこの分小さくなり、重量あたりのエネルギー密度が小さくなる点がデメリットとなる。ただ見方を変えれば、標準電極電位が高い分、負極による電解質の還元分解が低減できるだけでなく、リチウム電池系では合金化のため使用困難であった安価なAlを負極集電体として使用できるというメリットも有している。

しかしながら、有機電解液を用いたナトリウムイオン電池は実用化されておらず、いまだ基礎研究段階にある。ナトリウムイオンを荷電単体とする電池として、唯一実用化されているのがナトリウム-硫黄(NAS)電池である[3,4]。この電池は約760 Wh kg⁻¹の非常に大きな重量エネルギー密度を有することが特長であり、主に定置型の大規模電力貯蔵用蓄電池として工場や変電所などで使用されている。負極に金属Na、正極にS、電解質にはナトリウムイオン伝導性を示すβ-アルミナ固体電解質が用いられており、全反応は、 $3S + 2Na^+ + 2e^- \rightarrow Na_2S_3$ で表される。この電池の運転には300℃以上の温度への加熱が必要である。これはβ-アルミナ電解質のイオン伝導性を高めるとともに、正極および負極を溶融状態で使用するためである。ナトリウム-硫黄電池の克服すべき大きな課題は、その作動温度の大幅な低減である。

常温で作動する全固体ナトリウム-硫黄電池が実現できれば、ヒータなどの補機を必要としないため電池トータルとしてのエネルギー効率が向上する。また電池の安全機構を簡略化できるため電池の小型化、軽量化が可能となり、高安全性と高エネルギー効率を両立する蓄電池として期待できる。そのためには、粒界抵抗を含めた全導電率が高く、電極活物質との界面接合の容易な固体電解質の開発が必要となる。

3. 硫化物系ガラスセラミック固体電解質の開発

全固体ナトリウム蓄電池を実現するためには様々な課題があるが、キーマテリアルである高いナトリウムイオン伝導性を示す固体電解質材料の開発が優先課題として挙げられる。これまでに、酸化物系および硫化物系ナトリウムイオン伝導体の研究が行われてきたが、リチウムイオン伝導体に比べて報告例は圧倒的に少ないのが現状である。

筆者らは、遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法を用いて75 Na₂S・25 P₂S₅ (モル%, Na₃PS₄組成に相当) ガラスを作製した[1]。ZrO₂製のポットとボールを用い、Aldrich製のNa₂SおよびP₂S₅結晶粉末の混合物に対して20時間ミリング処理することによってガラス粉末が得られた。この粉末は、X線回折においてハローパターンを示し、かつ熱分析において180℃付近にガラス転移現象が確認された。またこの粉末のラマンスペクトルにはPS₄³⁻イオンに帰属できる420 cm⁻¹のバンドのみが確認されたことから、仕込み組成に対応したNa₃PS₄ガラスが作製されたと判断した。室温におけるコールドプレスによって作製したガラス粉末成型体に対して、交流インピーダンス法を用いて導電率を求めた。導電率の温度依存性を、これまでに報告されている無機系ナトリウムイオン伝導体と比較して図1に示す。作製したNa₃PS₄ガラス(○)は室温で6×10⁻⁶ S cm⁻¹の導電率を示し、伝導の活性化エネルギーは47 kJ

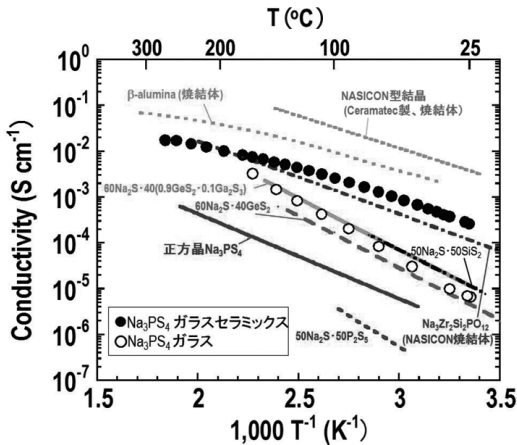


図1 ナトリウムイオン伝導性固体電解質の導電率の温度依存性

mol^{-1} であった。室温導電率については、これまでに報告されている硫化物系ガラスのそれとほぼ同程度であった。一方、ガラスの第一結晶化温度以上の 270°C で結晶化することによって、導電率は約 30 倍増大し、得られたガラスセラミックス (●) は $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の室温導電率を示した。また活性化エネルギーはガラスに比べて減少し 27 kJ mol^{-1} となった。このガラスセラミックスと比較して、より高い導電率を示す材料も存在するが (例えば β -アルミナ)、これらはいずれも 1000°C 以上の高温で焼成することによって得られた焼結体に対する測定値である。そこで、焼結を施さず、室温で圧粉成型するのみで得られた β -アルミナの伝導性について調べた。図2には、 β -アルミナと Na_3PS_4 ガラス系電解質のインピーダンス ($|Z|$) の周波数分散を示した。括弧内の数値は測定温度を示している。 β -アルミナ (70°C) は $0.1 \sim 10 \text{ Hz}$ の低周波数領域に周波数に依存しないインピーダンス (直流抵抗成分に相当) が観測される。一方、 Na_3PS_4 ガラスセラミックス (25°C) は、 $10^4 \sim 10^7 \text{ Hz}$ の高周波数領域にインピーダンスの平坦部が観測され、インピーダンスは β -アルミナと比べて6桁も小さいことがわかる。以上の結果から、粉末成型体としては、 Na_3PS_4 ガラスセラミックスは β -アルミ

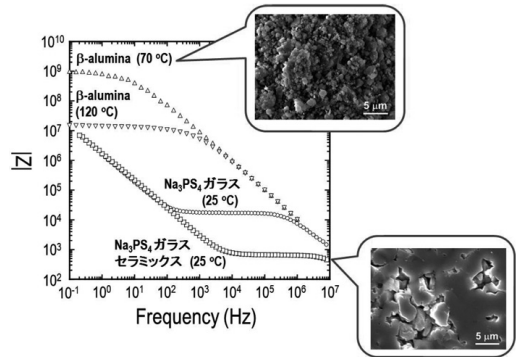


図2 β -アルミナ、 Na_3PS_4 ガラスおよびガラスセラミックスのインピーダンスの周波数分散。吹き出しにはそれぞれの粉末成型体の断面SEM像を示している。

ナに比べて極めて高い導電率を示すことがわかる。吹き出しには、ペレット断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示しており、 β -アルミナでは粒子間の界面が明瞭に観察されるのに対して、 Na_3PS_4 ガラスセラミックスでは比較的緻密な組織が観察されている。よって硫化物電解質は、粉末の積層によって作製されるパルク型全固体ナトリウム電池に応用する上で、実用材料である β -アルミナ電解質に比べて有利であると考えられる。

結晶化に伴う導電率の増加は、ガラス中に析出した結晶相によってもたらされたと考えられる。図3には Na_3PS_4 ガラスセラミックスのX線回折パターンを示す。 Na_3PS_4 ガラス (a) を 270°C で結晶化して得られたガラスセラミックス (b) のパターンは、 Na_3PS_4 正方晶を基に立方晶として指数付けすることができた。 Na_3PS_4 立方晶は、正方晶の高温相としての存在が推定されていた[5] が、筆者らが初めて Na_3PS_4 立方晶を作製することに成功した。さらに高温の 420°C で結晶化させたガラスセラミックス (c) のパターンは、低温相である Na_3PS_4 正方晶と一致した。筆者らはこれまでに、ガラスから高温相である超イオン伝導相が初晶として析出する例 (α -AgI[6]や $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [7]) をいくつか報告しており、 Na_3PS_4 ガラスからも同様に高温相である Na_3PS_4 立方晶が析出したものと考え

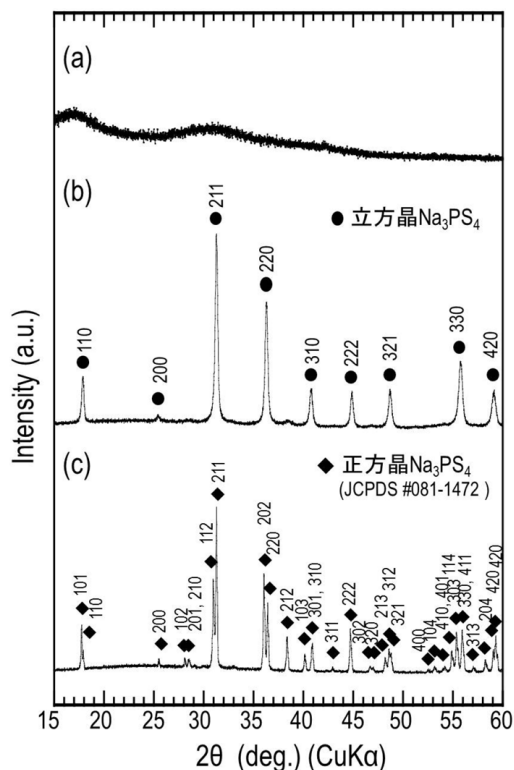


図3 Na_3PS_4 ガラス (a), 270°C (b) および 420°C (c) で結晶化させて作製したガラスセラミックスの X 線回折パターン

られる。よって、図1で見られた Na_3PS_4 ガラスの結晶化に伴う導電率の増大は、ガラスから超イオン伝導性を示す Na_3PS_4 立方晶が析出したためと考えられ、ガラス電解質は超イオン伝導相を析出させるための前駆体として極めて重要である。

4. 全固体ナトリウム電池の試作

立方晶 Na_3PS_4 が析出したガラスセラミックスを固体電解質に用いて、全固体ナトリウム電池を試作した。作用極には TiS_2 活物質と電解質を重量比 1:1 で混合した電極複合体を用い、対極(兼参照極)には Na-Sn 合金を用いた。コールドプレスによって得られた全固体電池 Na-Sn/ TiS_2 の室温における定電流充放電曲線を図4に示す。作製した全固体電池が、室温(25°C)で二次電池として作動し、10回の繰り返

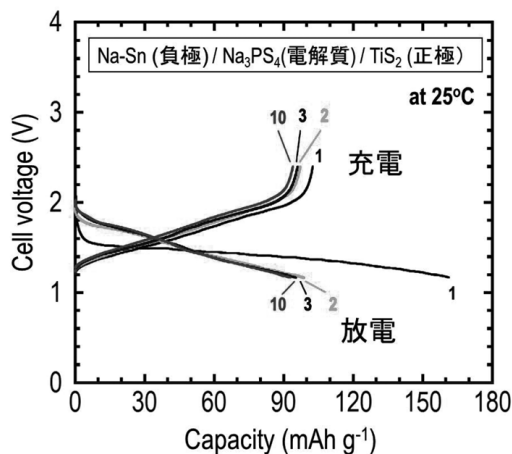


図4 Na_3PS_4 ガラスセラミックスを固体電解質に用いた全固体電池 Na-Sn/ TiS_2 の定電流充放電曲線

返し測定を行った後においても、 TiS_2 活物質重量あたり約 90 mAh g^{-1} の可逆容量を保持することがわかった。現状では、 TiS_2 の理論容量 (240 mAh g^{-1}) に比べて容量は小さいが、焼結プロセスなしの加圧成型のみで室温作動する全固体ナトリウム電池を作製できることがわかった。今後、電極-電解質間の接触面積を増大させることによって、電極活物質の利用率を高めることができると考えられる。

5. おわりに

全固体ナトリウム電池への応用にむけた固体電解質として、立方晶 Na_3PS_4 が析出したガラスセラミックスについて述べた。全固体電池の特性向上のポイントは、ガラスセラミックスの組成や結晶化条件を最適化することによる導電率の増加と全固体電池に適した電極活物質との良好な固体界面構築である。 Na_3PS_4 電解質を用いた全固体ナトリウム-硫黄電池の構成材料は、ナトリウム、硫黄、リンというクラーク数上位の元素のみから成っているため、資源に乏しい日本にとっては研究開発に取り組むべき格好の電池系である。経済的、社会的観点から見ても他の蓄電池に比べて優位性があると考えられるこの電池の実現に向けて、研究が活発化す

ることを期待したい。

謝辞

本稿で紹介した研究は、JSTの先端的低炭素化技術開発事業（ALCA）の支援を受けて行われたものである。この場を借りて関係各位に謝意を示す。

参考文献

- [1] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda and M. Tatsumisago, *Nature Commun.*, 3, 856 (2012).
 [2] 岡田重人, 図解革新型蓄電池のすべて (小久見善八,

西尾晃治監修), 工業調査会, pp. 70 (2010).

- [3] 電気化学会電池技術委員会編, 電池ハンドブック, オーム社, pp. 336 (2010).
 [4] X. Lu, G. Xia, J. P. Lemmon and Z. Yang, *J. Power Sources*, 195, 2431 (2010).
 [5] M. Jansen and U. Henseler, *J. Solid. State Chem.*, 99, 110 (1992).
 [6] M. Tatsumisago, Y. Shinkuma and T. Minami, *Nature*, 354, 217 (1991) ; M. Tatsumisago, T. Saito and T. Minami, *Chem. Lett.*, 790 (2001).
 [7] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, 17, 918 (2005) ; K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 118, 305 (2010).