

全固体電池への応用にむけた ナトリウムイオン伝導性硫化物電解質の開発

大阪公立大学 大学院工学研究科応用化学分野

林 晃敏, 本橋 宏大, 作田 敦

Development of sodium-ion conducting sulfide electrolytes for all-solid-state batteries

Akitoshi Hayashi, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda

Department of Applied Chemistry, Osaka Metropolitan University

1. はじめに

持続可能な社会の実現に向けた取り組みが世界的に進められている中、安全性が高く、高エネルギー密度で長寿命を兼ね備えた大型蓄電池が求められている。そこで、難燃性の無機材料のみから構成される全固体電池の開発が期待されている。全固体電池を実現するためのキーマテリアルは固体電解質である。固体電解質が備えるべき要件としては、高いイオン伝導度に加えて、優れた成形性や電気化学的安定性などが挙げられる。リチウムイオン伝導性固体電解質については、硫化物と酸化物を中心に探索が進められてきた。特にリチウム含量の多い硫化物ガラスは上記の特長を併せ持つ魅力的な固体電解質である。例えば Li_3PS_4 ガラスは、室温で 10^{-4}

S cm^{-1} 以上のイオン伝導度をもち、室温でのプレス成形のみで固体界面形成が可能であることから、全固体リチウム電池を作製するための標準的な硫化物電解質として広く研究に用いられている [1]。

また全固体電池の普及を見据えた際には、レアメタルであるリチウムを使用せず、資源的に有利なナトリウムをキャリアイオンとする電池を開発していくことが重要である。本稿では、ナトリウムイオン伝導性を示す硫化物電解質の開発経緯について、主に筆者の研究グループの研究成果を基に、ガラス材料と結晶材料に分けて概説する。

2. 硫化物ガラス電解質

ナトリウムイオン伝導性を示す硫化物電解質については、 $\text{Na}_2\text{S}-\text{M}_x\text{S}_y$ ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) 系などの様々な二成分系について検討されている。我々はこれまでに、遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法を用いることによって、熔融急冷法では得ることが困難

〒 599-8531

大阪府堺市中央区学園町 1-1

TEL 072-254-9331

FAX 072-254-9910

E-mail: akitoshihayashi@omu.ac.jp

な Na_3BS_3 や Na_3PS_4 など、オルト組成の硫化物ガラスを作製してきた [2,3]。図 1 に示すようにこれら硫化物ガラスは室温で 10^5 S cm^{-1} 程度の導電率を示し、これは同じオルト組成の Na_3BO_3 酸化物ガラスの導電率と比べて約 3 桁高い。ガラスを構成している硫化物イオンは酸化物イオンと比べて分極率が大きく、ナトリウムイオンとの静電的相互作用が弱まるため、硫化物において高い導電率が得られる。また、ガラスを結晶化することによって高温相を含む準安定相が析出した場合に導電率が増加することが知られている。例えば、 Na_3PS_4 を 270°C で結晶化すると立方晶 Na_3PS_4 が析出して導電率は 10^4 S cm^{-1} オーダーまで増加する [3]。TEM 観察の結果から、得られた Na_3PS_4 ガラスセラミックスでは約 20 nm の結晶子がアモルファスマトリックス中に高分散しており、結晶化率は約 60% である [4]。

また成形性やヤング率（縦弾性率）など、硫化物ガラスの機械的性質についても調べてきた [5,6]。 Na_3PS_4 ガラスは Li_3PS_4 ガラスと比較して室温プレスによって緻密化しやすく、成形性に優れるという特長をもつ。また、超音波パルス法によって決定した $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスのヤング率は、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスと比べて小さい傾向

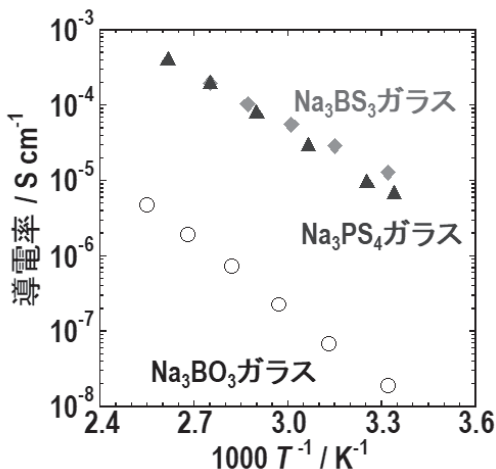


図 1 代表的な硫化物ガラス電解質の導電率の温度依存性

にある。上述したように、ガラスセラミックス中にはガラス成分が残存していることから、このガラス成分の機械的性質もガラスセラミックスの特性に寄与することが考えられる。

高エネルギー密度の全固体電池を得るためには、金属ナトリウムと同等の低電位を示す負極活性物質に対して、固体電解質が電気化学的に安定であることが求められる。硫化物電解質について電気化学安定性を評価したところ、 Na_3BS_3 ガラスは Na_3PS_4 ガラスに比べて、金属ナトリウムに対する還元安定性に優れていることがわかった [7]。金属ナトリウムとの界面における電解質の構造を XPS で調べたところ、 Na_3BS_3 では界面近傍でのみ還元分解生成物である Na_2S の形成が認められたのに対して、 Na_3PS_4 では Na_2S に加えて Na_3P などの電子伝導性をもつ生成物が界面から深い位置まで確認された。よって Na_3BS_3 中のホウ素のように、Na と化合物を作りにくい中心元素を選択することが、電解質の継続的な還元分解を抑制する上で重要である。

3. 硫化物結晶電解質

硫化物結晶としては、 Na_3SbS_4 が室温で 10^3 S cm^{-1} 以上の高い導電率を示すことが 2016 年に報告された [8]。我々は Sb の一部を W などの高価数元素に置換することによって、ナトリウム欠損を導入した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ を作製した。適切な熱処理条件で焼結させることによって室温で $3.2 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ まで導電率が増加した [9]。この導電率は、リチウムイオン伝導体の中で最大の導電率を示す LGPS 型硫化物結晶 ($2.5 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$) [10] よりも高い。酸化物結晶の代表例である NASICON 型電解質においても、リチウムイオン伝導体よりもナトリウムイオン伝導体の方が導電率の高いことが知られている。このように結晶内で伝導経路が十分に確保されれば、表面電荷密度の小さなナトリウムイオンの方が高い導電率を実現しうることが実験的に示されている。

さらに $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 中の硫黄の一部を酸素で置換した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_{4-x}\text{O}_x$ を作製した [11]。 $x \leq 0.3$ の組成領域では x の増大に伴って格子定数が減少し、固溶体が得られた。 $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_{3.7}\text{O}_{0.3}$ は、 $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ と比べて金属ナトリウムに対する耐還元性に優れていることがわかった。図2にはこれら2種類の電解質を用いた全固体電池の25℃、0.038 mA cm^{-2} の定電流における充放電曲線を示す。負極側には $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 活物質とケッチェンブラックの混合物を、正極側には TiS_2 活物質と電解質を重量比 40:60 で混合した複合体 (TiS_2 の充填量は 7.6 mg cm^{-2}) を用いた。電解質として $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_{3.7}\text{O}_{0.3}$ を用いた電池では、より安定に充放電が可能であることから、酸素の一部置換によって $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ の電気化学的安定性の向上することがわかった。

4. おわりに

ナトリウムイオン伝導性硫化物電解質の開発状況について述べた。リチウムイオン伝導体と比べて、導電率や成形性に優れたナトリウムイオン伝導体が見出されており、適切な元素置換によって、導電率だけでなく電気化学的安定性を高めることが可能である。全固体ナトリウム電池を実現するためには、固体電解質に適した電極活物質の選択と界面形成プロセスが重要となる。ガラスの軟化融着プロセスを用いて界面接合を実現したオール酸化物全固体ナトリウムイオン電池についての実用化も進められている [12]。全固体電池に適した新物質探索と界面形成プロセスが、今後益々発展することを期待したい。

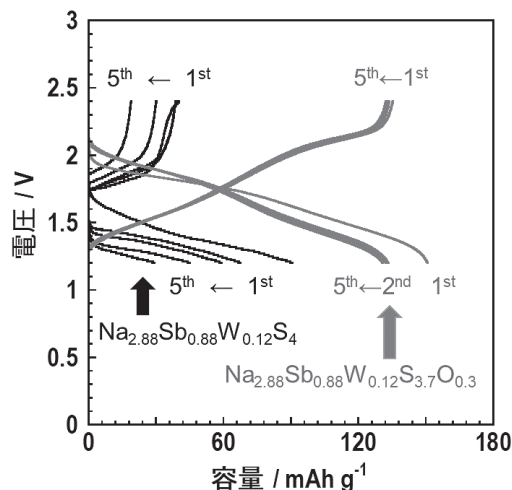


図2 2種類の固体電解質を用いた全固体電池 ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4/\text{TiS}_2$) の充放電曲線

参考文献

- [1] A. Hayashi *et al.*, *Front. Energy Res.*, **4**, 25 (2016).
- [2] F. Tsuji *et al.*, *Mater. Adv.*, **2**, 1676 (2021).
- [3] A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **3** 856 (2012).
- [4] H. Nakajima *et al.*, *J. Power Sources*, **511**, 230444 (2021).
- [5] M. Nose *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 22061 (2015).
- [6] A. Kato *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **126**, 719 (2018).
- [7] A. Nasu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 24480 (2022).
- [8] A. Banerjee *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 9634 (2016).
- [9] A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **10**, 5266 (2019).
- [10] Y. Kato *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016).
- [11] T. Takayanagi *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **130**, 498 (2022).
- [12] <https://www.neg.co.jp/news/20211118-5221.html>