

全固体電池の高性能の電極形成法を開発

安全で過酷な環境でも動作する電池の実現に向け前進

ポイント

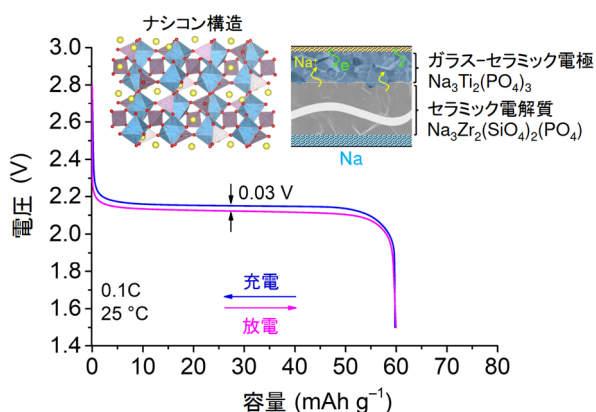
- ① 全セラミックス製のナトリウムイオン電池を構成する上で焼結が課題
- ② 汎用的手法で薄膜を低温化焼結する事でセラミック電極のナトリウム電池を実現
- ③ 資源制約のない、完全に安全で堅固でかつ過酷な環境でも動作する電池の実現に期待

概要

酸化物系セラミックスによる一体構造のリチウムイオン電池は小型電子機器向けの電源として期待されています。この電池は、熱的・化学的・機械的に丈夫であるため、完全に安全であり、電子回路基板への実装性に優れる他、過酷な環境下での使用にも適しています。従来の電解液系電池では、原料コストの低減や安全性の利点からリチウムを代替したナトリウムイオン電池が注目されていますが、酸化物セラミックス系での研究開発は比較的限定的でした。ここで電池性能を向上させるためには、焼結(※1)によって電極材料(※2)と電解質材料(※3)等を緻密化させる事が必要であり、とりわけナトリウム系の材料では困難な課題でした。

九州大学大学院工学研究院応用化学部門の林克郎教授、Jia Shufan 研究員、大野真之助教、赤松寛文准教授、工学府の Wang Jian 博士課程学生、名古屋大学未来材料・システム研究所の長谷川丈二准教授らの研究グループは、優れた特性を有するナシコン型(※4) $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ (NZSP)のセラミック電解質に、同一の結晶構造と類似の化学組成を有するナシコン型 $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP)の電極材料を接合して、高い電池性能を得る事に成功しました。ここでは通常の焼結法ではなく、NTP の組成で一旦ガラスを形成し、その粉末を塗布して加熱する事により、より低温で緻密化させるというガラス-セラミックス法を用いる事で上記の問題を解決しました。また、将来の酸化物セラミックス電池製造で要望のある 1 マイクロメートル水準の厚みを得るために、汎用性の高いスピコート法で実現できる事を示しました。金属ナトリウム対極によって得られた半電池は 2.2 V で充電-放電ができて、非常に低い過電圧と優れた繰り返し充放電特性を示しています。 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ の低温では容量の低下はあるものの、その度合いは一般的なリチウムイオン電池と比較しても少なく、優れた温度特性を得ています。

今後、資源制約のない原料から作られる、完全に安全で堅固かつ過酷な環境でも動作する電池として実用化を目指します。本研究成果は米国化学会の雑誌「ACS Applied Energy Materials」に 2022 年 12 月 28 日(水)に掲載されました。



ガラス-セラミック・ナシコン型 NTP 電極の室温での充放電特性

ナシコン型の結晶構造を持つセラミック製電解質と電極材料から構成される

【研究の背景と経緯】

酸化物系セラミックスによる一体構造のモノリス型リチウムイオン電池が我が国の複数の電子部品メーカーから上市されていて、小型電子機器向けの電源として期待されています。酸化物セラミックス系の電池は、熱的・化学的・機械的に極めて丈夫であるため、完全に安全であり、電子回路基板への実装性に優れる他、過酷な環境下での使用にも適しています。また、従来の電解液を用いた電池と比較して、高温・低温での特性劣化と低下が抑えられ広い温度範囲での利用に対応します。電解液系電池では、原料コストの低減や安全性の利点からリチウムを代替したナトリウムイオン電池が着目されていますが、酸化物セラミックス系での研究開発は比較的限定的でした。特に酸化物セラミックス系では、イオン伝導度(※5)などの基本的な性能でリチウム系より優位にあるナトリウム系材料が認知されているものの、セラミックス製造に重要な焼結(※1)の特性では劣る場合が多く、酸化物セラミックス系のナトリウムイオン電池の開発を妨げる要因となっていました。ここで、電池性能を向上させるためには、焼結によって電極材料と電解質材料等を密に接触させる(緻密化)が必要ですが、焼結性の悪い材料を高温に晒すだけでは、意図しない反応により特性を損ねてしまう事が問題でした。

【研究の内容と成果】

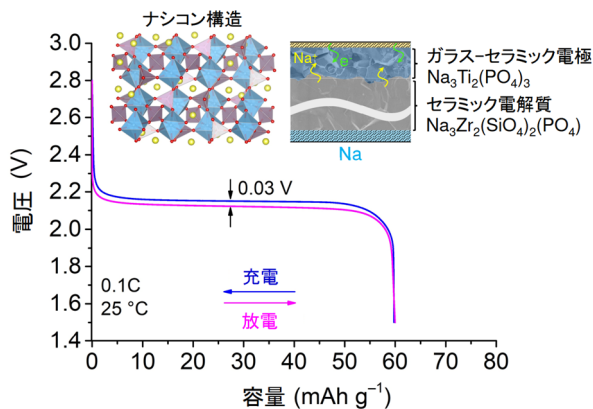
本研究では、優れた特性を有するナシコン型(※4) $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ (NZSP)のセラミック電解質(※3)に、同一の結晶構造と類似の化学組成を有するナシコン型 $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP)の電極活物質(※2)を接合して高い電池性能を得る事としました。これらの組み合わせにより、焼結中の意図しない反応による影響を最小限にする事が期待されます。さらに、通常の焼結法ではなく、NTP 組成で一旦ガラスを形成し、その粉末を塗布して加熱する事により、より低温で緻密化させる手法(ガラス-セラミックス法)を検討しました。今回焼結に要した温度は約 850 °C でした。また、焼結前の塗布層の厚みを制御する事も重要であり、とりわけ将来の酸化物セラミックス電池製造で要望のある 1 マイクロメートル水準の厚みを目指しました。この様な厚みを得るためには、一般に大がかりな設備を要する物理蒸着法や極めて高精度な鋳込み法を要しますが、本研究では、汎用性の高いスピコート法で実現できる事を示しました。

得られた接合と金属ナトリウム対極によって得られた半電池は 2.2 V で充電-放電ができて、非常に低い過電圧(0.1C(=10 時間での放電)条件において 0.03 V, 図 1)と優れた繰り返し充放電特性を示しました。-20 °C の低温では、容量の低下はあるもののその度合いは、一般的なリチウムイオン電池と比較しても少なく、優れた温度特性を示しました(図 2)。作成したコイン型電池の内部で用いられている電極は、実際には 1 マイクロメートル前後の厚みであり、磁器表面の絵付け程度に相当する微量ですが、写真の例ではデジタル時計を駆動しています(図 3)。

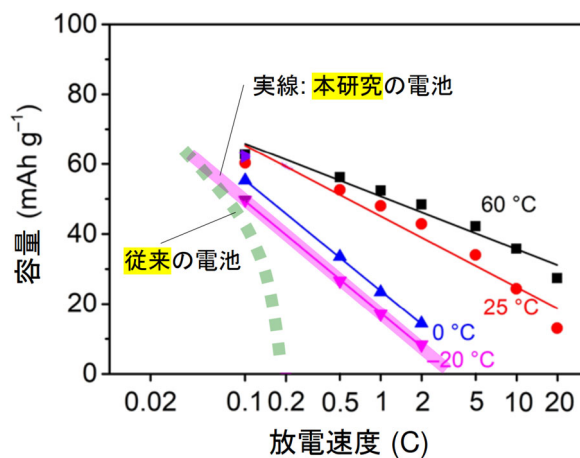
【今後の展開】

今回検討したナシコン型材料には、様々な組成バリエーションがあるため、本手法を展開する事により、より高電圧の電池を設計することが可能と考えられます。電池のより高エネルギー密度化には、今回用いた NZSP 電解質、もしくはこれに代わる材料にも膜厚を制御して低温で緻密化する事が求められ、研究開発を継続していきます。今後、資源制約のない原料から作られる、完全に安全で堅固かつ過酷な環境でも動作する電池としての実用化を目指します。

【参考図】

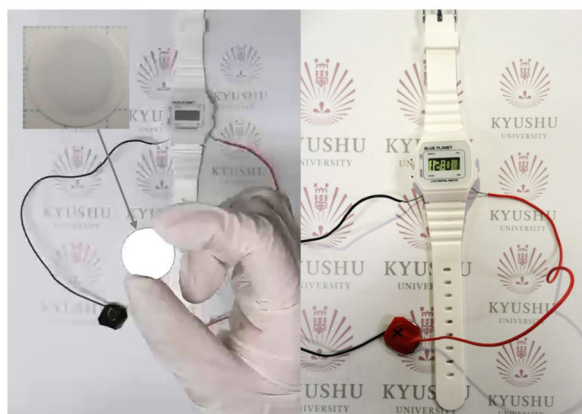


(図1) ガラス-セラミック・ナシコン型 NTP 電極の室温での充放電特性



(図2) 放電速度(C レート)と温度による電池容量の変化

本電池は高温および低温での特性変化が少ない事に特徴があり、一般的なりチウムイオン電池や従来の全固体電池では、点線で模式的に示した様に低温(-20°C)で著しく特性を損なう。



(図3) 本電池でのデジタル時計の駆動

セラミックス電解質上に形成されたガラス-セラミックス電極活物質は薄い青色を呈していて(左側内挿写真)、コイン型電池容器に封入されている。

【用語解説】

(※1) 焼結：工業的および伝統的いずれのセラミックス製造に必須の製造手法と過程。粉末原料を押し固めて成形するか、粘土状(広義には粉末から成る)の原料を成形したものを高温保持する事で、粉末内の粒子を融合させ、緻密な固体を得る。化学反応を伴う場合も多い。金属酸化物のセラミックス製造には、概ね 600~1700 °C の温度範囲が適用される。

(※2) 電極材料/電極活物質：電池の内部で酸化還元反応を伴って電荷を蓄える物質。ナシコン型 (※4 参照) NTP 結晶の場合は Na⁺イオンを伝導して、かつ蓄積と放出を許す。それらに伴って成分の Ti イオンが酸化還元を受ける。

(※3) 電解質/電解質材料：イオンのみの移動を許し電子の移動を許さない物質。一般に特定の塩を溶解させた溶液であり、電池を構成するために必須である。ナシコン型 (※4 参照) NZSP など固体材料にも同様の性質を示すものがあり、これらを固体電解質と呼ぶ。

(※4) ナシコン型：結晶を構成する原子の配列の様式(結晶構造)の一つで、名称は鉱物名ではなくナトリウム超イオン伝導体由来する。2019年ノーベル化学賞を受賞した J. B. Goodenough 教授らが見出した。イオン伝導度 (※5 参照) に優れた結晶が得られる。高温熔融後の急冷により非晶質のものも得られやすい。

(※5) イオン伝導度：Na⁺イオンなどの電荷担体の移動のしやすさで、電子伝導と同様にジーメンズ等の単位で表す。電池の性能には、電解質と電極活物質の両方に高いイオン伝導度を有する事が望ましい。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 (JP19H00828)、NEDO エネルギー・環境新技術先導研究プログラム (19101163-0) の助成を受けたものです。

【論文情報】

掲載誌：ACS Applied Energy Materials

タイトル：Enhanced electrochemical and transportation properties in NASICON-type Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄)-Na₃Ti₂(PO₄)₃ junction prepared by spin coating and glass-ceramic processes

著者名：Shufan Jia, Saneyuki Ohno, Jian Wang, George Hasegawa, Hirofumi Akamatsu, Katsuro Hayashi

DOI：10.1021/acsaem.2c03022

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学大学院工学研究院 応用化学部門 教授 林 克郎

TEL：092-802-2859 FAX：092-802-2859

Mail：k.hayashi@cstf.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学広報室

TEL：092-802-2130 FAX：092-802-2139

Mail：koho@jimu.kyushu-u.ac.jp