最近の研究

# 次世代電池にむけて再注目される 酸化物系ナトリウムイオン伝導体

# 林 克 郎\*

# 1. はじめに

再生可能エネルギーの効率利用,電気自動車向け畜電池な どのため,次世代電池には大容量・長寿命低コスト化が求め られている.また元素戦略的な観点からLi+イオン以外の キャリアーによるナトリウム系やマグネシウム系電池が注目 されている.さらに,安全性,寿命とエネルギー密度向上, 既存の形態の電池が為し得ない応用展開の観点から,最近で は全固体電池および,その鍵となる固体電解質が注目されて いる<sup>(1)(2)</sup>.ナトリウム系固体電解質に関しては再検討あるい は再評価されているという表現がより適切であるかもしれな い.まずその背景から述べる.

古くより Na イオンの高速イオン伝導体の代表格としてベ ータアルミナとナシコンと呼ばれる酸化物系セラミック材料 と用途が開発されてきた.まず前者のベータアルミナについ ては、1960年代に高速 Na+ イオン伝導体として研究され始 め、ナトリウム-硫黄(Na-S)電池の電解質<sup>(3)(4)</sup>の他に、アル カリ金属熱電変換器(5)、ガスセンサー(6)などの電解質として 検討されている. ベータアルミナの結晶構造の特徴は, スピ ネルブロックと呼ばれる構造層が,主に Na+ イオンからな るイオン伝導面を挟み込んだ層状構造を有していることにあ る.六方晶系のβ相および稜面体晶系のβ″相という層の重 なり方が若干異なる二つの構造を持ち、後者の基本的な組成 は  $Na_{1+x}Mg_xAl_{11-x}O_{17}(x=0.59-0.72)$ である(図1(a)).本稿 では、後述のβ相およびβ″相を含めてベータアルミナと称 している. Na+ イオンがイオン伝導面内を, 空孔を介して 拡散することから、イオン伝導性には異方性がある. 配向制 御された多結晶体では、~350℃で0.1S·cm<sup>-1</sup>以上の高速 Na<sup>+</sup> イオン伝導性を示す<sup>(3)</sup>.

ベータアルミナを電解質とした Na-S 電池では,負極に金 属 Na を,正極に硫黄および多硫化ナトリウム S/Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>の活 物質を,正極溶融塩の集電材としてグラファイトウールを用 いている(図1(b)).これらの構成元素は豊富であり他にも 高価な部材を必要としないので,大規模な普及を見込む事が できて,資源小国の我が国にとっても最適な畜電池となり得 る<sup>(4)</sup>.典型的な運転温度は,金属ナトリウムと多硫化ナトリ ウムが溶融し,電解質の伝導度も十分に高い300-350℃で, 高いエネルギー密度,充放電エネルギー効率と充放電回数を



\* 九州大学工学研究院応用化学部門; 教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744) Revisiting Oxide-Based Sodium Ion Conductors for Next-Generation Batteries; Katsuro Hayashi(Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka) Keywords: *beta-alumina, NASICON, hybrid Na-air battery, Na anode, tape casting, oxide-based all solid-state battery* 2019年5月16日受理[doi:10.2320/materia.58.440] 特徴とする.2016年より九州電力豊前蓄電池変電所にて, 出力50 MW,容量300 MWhの世界最大級の日本ガイシ㈱ 製 NAS®蓄電システムが稼働し,太陽光発電の余剰電力下 での電力供給安定化へ貢献しており,文字通り日の目を見よ うとしている.

もう一方のナシコンは、1976年に Hong と Goodenough らによって見出され Na Super Ionic CONductor, NASICON と名付けられた<sup>(7)</sup>. Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(NZSP と略 す)で表される組成の中で、特に1.8<x<2.2の組成範囲で単 斜晶の構造となり、最も優れた Na+ イオン伝導性(典型的に は室温で~10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup> 台)を示す. NZSP 結晶では, ZrO<sub>6</sub> 八面体とPO4 四面体あるいはSiO4 四面体が、頂点を共有し た化学的に安定な三次元網目構造を形成し、その隙間を Na<sup>+</sup> イオンが移動する. この結晶構造自体は,一般式 $A_xM_2$  $(TO_4)_3$ で表されるナシコン構造として分類される(図 2). その類縁物質は多様であり、主要な組成に限定しても、A= Na, Li,…, *M*(八面体席) = Zr, Ti, V, Mn, Cr, Fe, Ni, Al, Ge, …, *T*(オルト四面体席)=P, Si, As,…など様々な組成が報告 されている. その中には、アルカリイオンの挿入脱離に伴う 遷移金属イオンの価数変化を起こし、アルカリイオン電池の 電極活物質として機能するものも含まれる(8)-(10).本稿でも 後ほどナトリウムイオン電池の電極活物質としても有望であ るナシコン型 Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NVP)について触れる.

加えて、金属ポリアニオン化合物(リン酸イオン PO4<sup>3-</sup>、 ケイ酸イオン、SiO4<sup>4-</sup>、ピロリン酸イオン P2O7<sup>4-</sup> などを含 む)は、構造や組成、機能などで多様性を有していて<sup>(10)</sup>、ナ シコン結晶もその一員である.ここでは、複数のポリアニオ ンを含む複合ポリアニオン系のみならず、酸フッ化物系など 複合アニオン系も近年開拓されている.また、金属ポリアニ オン系結晶の化学組成は、丁度ガラス網目形成剤、中間酸化 物、網目修飾剤の組み合わせである.例えば NZSP の原料



NASICON structure:  $A_x M_2 (TO_4)_3$ 

図2 ナシコン構造の単位胞. 稜面体晶系 *R*3*c*, *Z*=6の 例.(オンラインカラー)

からみると、SiO<sub>2</sub> と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> がガラス網目形成剤, ZrO<sub>2</sub> と Na<sub>2</sub>O がそれぞれ中間酸化物と網目修飾剤とみなせる. 実際, ナシコン系結晶と等価な組成でのガラス形成が多数研究 されている. ガラスから結晶が析出したセラミックス体はガ ラスセラミックスあるいは結晶化ガラスと呼ばれている. リ チウム系のナシコン型 Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LATP)は代表 的な固体酸化物系の Li<sup>+</sup> イオン伝導体である<sup>(8)</sup>. LATP の ガラスセラミック電解質が㈱オハラによって商用化されてい て, NZSP より一桁劣る~10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> の Li<sup>+</sup> イオン伝導 度を有する.

さて、本家の NZSP 組成のナシコンは、Na-S 電池の電解 質としても期待されたが動作温度である350℃付近におい て、金属 Na に対する化学的安定性が十分でないため<sup>(11)</sup>、 適用は断念されている.一方で、より低い温度領域 (<150℃)や室温では速度論的に、すなわち実用的な時間ス ケールで金属 Na と共存し得えて、かつ Li 系の競合材料や 有機系材料と比べても高い安定性が認められるため、新たな 用途の可能性があり、新しい概念の電気化学デバイスや、近 年の研究の進展の著しい全固体電池向けに見直す価値がある と考えられる.

以下では,固体電解質セラミックスを活用した室温付近で 動作させる Na 系ハイブリッド型空気電池や酸化物系全固体 電池を目指した,筆者らの最近の取り組みについて述べる. また,その為の基盤となるベータアルミナとナシコン系酸化 物の焼結法についても検討してきた経緯も交える.

# 2. バルクセラミックスの焼結

# (1) $\beta'' - 7 \mu \ge t^{(14)}$

まず、ナトリウム系固体電解質セラミックスの製造方法に ついて触れ、材料面からの現状及び今後の課題を明らかにす る. 一般的な  $\beta''$ -アルミナの作製法では、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を出発原料とし、MgOやLi<sub>2</sub>Oを安定化剤として少量添加 して1600℃以上で焼結が行われる.非常に高い温度での焼 結により Na 成分が揮発し易く、緻密化を阻害し、組成ずれ を起こしやすい. このため, ベータアルミナ自身や Na を含 む酸化物の粉末によるパウダーベッド法などにより蒸気圧を 維持した焼結が必須で,生産性や再現性に困難が生じる.そ こで、筆者らは焼結温度の低減と、Na 成分の揮発抑止の効 果を期待し、スパークプラズマ焼結(SPS)法<sup>(12)(13)</sup>による焼 結を試みている. SPS 法を適用することで通常の1600℃以 上の緻密化温度を1400℃程度に低減かつ短時間で焼結でき る事を示した.この際,結晶配向性が付与されたB''-アルミ ナの電気伝導度は異方性を示し、SPS での圧力印加方向と 結晶のc軸が揃う事で、導電パスがつながった「平行試料」 においては、伝導率が向上した(図3). ここで得られた試料 の中で、最もイオン伝導度の優れた試料はこれまでに報告さ れている多結晶体よりも高く、25℃における伝導は1.9× 10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup> であり、単結晶に匹敵する値であった<sup>(14)</sup>.





#### (2) ナシコン型 NZSP<sup>(16)</sup>

ナシコン型 NZSP セラミックスの常圧焼結でもやはり, 粉末のプレス成型体(グリーン体)を仮焼粉末の中に埋め込ん だパウダーベッド法で焼成を行うことで Na や P の酸化物な ど蒸気圧の高い成分の揮発を防止する.液相を生成する包晶 点直下<sup>(15)</sup>の1250°C付近で焼成を行うことで,相対密度98% 程度,室温で1-2×10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>の範囲の Na<sup>+</sup> イオン全伝 導度を有するものが得られる.緻密な NZSP 焼結体の製造 はベータアルミナほど厳しい条件や管理が必要でない.ま た,主に異相に起因すると考えられる大気や水溶液への感受 性においても,ベータアルミナ程不安定ではないため扱いや すい.この特徴を利用して,次節にて,筆者らによる室温付 近で動作する非水-水溶液混合系の空気電池の電解質セパレ ータへ NZSP セラミックスを適用してきた経緯を紹介する.

またバルクセラミックス緻密化には SPS 法も有効であ り、緻密化温度の低減と焼結時間の短縮を図りつつ Na の揮 発を抑制することができる.筆者らは、NZSPの焼結と電気 化学特性に及ぼす SPS 法の効果について明らかにしてい る<sup>(16)(17)</sup>. また,本間らによって見出されたナトリウムイオ ン伝導性を有するリン酸ニオブナトリウムガラス(60Na<sub>2</sub>O-10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NNP)<sup>(18)</sup>の添加による緻密化促進の効果 を併せて検討した.本組成では,ガラス転移点475℃,結晶 化温度~500-580℃,融点が730℃であった.ガラス無添加 で常圧焼結にて95%以上の相対密度を得るためには, 1270℃の焼結温度を有していたのに対して, SPS 法と NNP ガラス助剤の導入により、焼結温度を200℃以上低下させる ことができて、とりわけガラス焼結助剤の効果が大きい事を 見出している(図4). 1045℃での SPS によって得られたセ ラミックスは,室温で1×10<sup>-3</sup>S·cm<sup>-1</sup>のNaイオン伝導度 と0.32 eV の活性化エネルギーを示し、従来の無添加・常圧



図4 0, 2, 5, 10 wt% 60Na<sub>2</sub>O-10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラス を添加した Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)における SPS に よる焼結温度と密度の関係<sup>(16)</sup>. CS は常圧焼結に よる.(出版元の許可を得て転載©Elsevier)(オンライ ンカラー)

焼結のものと遜色ない性能が得られる事を示している. NNP ガラスは母相の NZSP と類似した組成を有していることも特徴的な点であり、副反応生成物は、通常生成する $ZrO_2$ のほか、添加量が多い組成でわずかな量の NaNbO<sub>3</sub>のみであり、主だった電気伝導度への影響は認められなかった.

また近年, 焼結助剤として Li<sup>+</sup> イオン伝導体のガーネッ ト型 Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZO) への Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 添加<sup>(19)</sup>, NZSP ナシ コンへの Na<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 添加<sup>(20)</sup>など, 幾つかの焼結助剤による焼 結促進と低温化の事例が示されており, 古典的であるが焼結 助剤の有効性が着目されている.

# ナシコンセラミックスセパレータを用いたハイブ リッド電池

#### (1) Li 系ハイブリッド電池と Na 系

商用のリチウムイオン電池のエネルギー密度は、100-150 Wh・kg<sup>-1</sup>程度の範囲にあり、~250 Wh・kg<sup>-1</sup>が従来技術の 延長線で到達できる限界と認識されている.この限界を破る べくリチウム空気電池が着目されてきた.金属Li自体を負 極に用い、有機電解液層を介して多孔質正極で大気から取り 込んだ酸素と反応させることで、Li重量換算で、約3,500 Wh・kg<sup>-1</sup>の理論容量に基づく大きなエネルギー密度を期待 できる.ただし、非水系Li空気電池開発には課題が山積し ている<sup>(21)(22)</sup>.その一つとして、放電生成物が多孔質空気極 の触媒相を覆い目詰まりすることで実効的な容量が制限さ れ、本来のエネルギー密度を十分に発揮できないことがあ る.この問題への解答の一つが、固体電解質膜と空気極側に 水系電解質を導入することで放電生成物を溶解性とした、混 合非水-水溶液系Li-空気電池である.この形態の電池は、



図 5 (a)ハイブリッド型 Na-空気電池の構造と特徴.(b)初期のビーカー型セルと青色 LED を光らせている様子. (c) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 触媒担持カーボン電極を組み込んだ試験用 Na-空気電池セルと(d)室温および50℃での出力特 性<sup>(34)</sup>.(c, d: 出版元の許可を得て転載©The Electrochemical Society)

その後、ハイブリッド型空気電池<sup>(23)</sup>と呼ばれることが多く なるため、本稿でもその様に称する、ハイブリッド型リチウ ム空気電池は Visco らにより発案され<sup>(24)</sup>、我が国でも武田 と今西<sup>(25)</sup>や周<sup>(21)</sup>のグループを中心に精力的に研究されてき た.ここでの鍵材料が、ガラスセラミックス法により製造さ れた緻密な LATP セラミックスであった.また、稲熊らは Li<sup>+</sup> イオン伝導性により優れるペロブスカイト型 Li<sub>2/3-x</sub>La<sub>3x</sub> TiO<sub>3</sub>(LLTO、x=0.29)をセパレータとしている<sup>(26)</sup>他、ガー ネット型電解質の利用も提案されている<sup>(23)</sup>.

筆者らは、ハイブリッド Li-空気電池の Na 版であるハイ ブリッド Na-空気電池を2013年に発表した<sup>(27)</sup>(図5).その 構成を説明する. 緻密な NZSP ナシコンセラミックスを、 液体電解質を物理的に隔てるセパレータとして用い、金属 Na が配置された負極側にカーボネート系やエーテル系の有 機電解液を導入することで出力を向上させ、また正(空気)極 側に放電生成物を溶解させる水性電解液を導入できて、非水 系空気電池と比較して実効的な放電容量を増大させている. 空気極は、典型的には酸化物系の触媒が坦持された多孔質の 炭素合材電極から構成される.総反応は以下のとおりで、反 応生成物換算のエネルギー密度は2,080 Wh·kg<sup>-1</sup>である.

$$\begin{split} \mathrm{Na}(\mathrm{s}) + 1/2\mathrm{H}_2\mathrm{O}(\mathrm{l}) + 1/4\mathrm{O}_2(\mathrm{g}) &\rightarrow \mathrm{NaOH}(\mathrm{aq.}) \\ E^0 = 3.11 \ \mathrm{V} \end{split}$$

NZSP ナシコンには、金属 Na や強アルカリ性溶液との接触 にも安定である特徴がある.水性電解液が酸性になるにつれ て、ネルンスト式に従って理論電位は上昇し、pH = 0 基準 で3.94 V となる<sup>(28)</sup>.一見して、Na は Li と比較して、重い 元素で、碑な標準電位をもつことによる原理的なエネルギー 密度の低下、水との即時反応性等の望ましくない要因があ る.しかし、水酸化物の水への高い溶解度による実効的理論 エネルギー密度の逆転や、固体電解質の1桁高いイオン伝 導度による高い出力密度といった、本質的な優位性が示され ている.



図6 (a)ナノポーラス金空気極の導入と非水系空気極 および水系空気極(ハイブリッド系)の直接比較の ための電池構成.(b)水溶液系および非水系での 初期充放電特性<sup>(29)</sup>.(出版元の許可を得て転載©Elsevier)

# (2) ナノポーラス金(NPG)空気極を用いた非水系と水系 空気電池の直接比較<sup>(29)</sup>

Au-Ag 合金箔の硝酸溶解による脱合金化によって得られる,ナノポーラス金(NPG)は数10 nmの細孔径をもつ高比表面積かつ高伝導性の材料である.非水系 Li 空気電池に

NPG 空気極を導入することで,出力密度,充電時の過電 圧,サイクル特性を著しく改善できることが報告されてい た<sup>(30)</sup>. 筆者らは,NPG をハイブリッド型空気電池へ適用し た.腐食性の無いNPG を用いる事で,理想的な比較検討が 可能であるとして,水性電解質を有機電解質に置き換えて, 同一条件での非水系ナトリウム-空気電池としても電池特性 を直接評価した(図 6).

非水系とハイブリッド系を比較すると、充放電電圧、出 力、容量、水分を含む大気への非感受性の全ての面でハイブ リッド系優れていることが示された.非水系では NPG 重量 当たり10 mAh・g<sup>-1</sup>以下に留まり、実際に NPG の空隙体積 で容量が制限されていることが確認された.一方、ハイブリ ッド系での容量は、NGP 重量当たり~100 mAh・g<sup>-1</sup>であり 著しく増大した.すなわちハイブリッド系を用いる事によっ て空隙体積で規定されるの容量の制限から解放され、貴金属 の最小利用の観点からもより優れていることが示された.ま た、有機電解液と負極を保護する構造、大気中でも動作する 点での優位性を示す結果となった.

#### (3) ハイブリッドナトリウム空気電池性能の向上

空気極には、効率的な酸素還元反応(ORR)及び酸素発生 反応(OER)反応を起こさせるための高比表面積で適切な構 造の触媒担体材料が必要である.その候補として、(1)グルコ ースを原料用いた水熱炭化法による微少カーボン球(CS)材 料<sup>(31)</sup>、(2)メソポーラスシリカテンプレート法で得られるメ ソポーラスカーボン、(3)液相剥離グラフェン<sup>(32)(33)</sup>、等の検 討を行った.また、酸化物系の触媒材料としては、水溶液系 Na-空気電池の原理実証に用いてきた  $Mn_3O_4$ <sup>(34)</sup>のほかに、 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系酸化物触媒<sup>(32)</sup>、Ni 微粒子<sup>(35)</sup>の効果を検証した. MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を N 添加グラフェンと複合化させた触媒では、 Pt/C 触媒よりも優れた ORR および OER 特性を得ることが できた<sup>(32)</sup>.

非水系のLi空気電池は,限定的な出力密度も課題である.電気自動者向けを想定すると,様々な見積もりがあるものの,概ね最大で100 mW・cm<sup>-2</sup>程度が目標とされる.ハイブリッド系の複雑な構造であることを差し引いて考えないとならないが,本系では室温付近で~20-35 mW・cm<sup>-2</sup>を得ている<sup>(28)</sup>.

#### (4) 金属ナトリウム負極

ハイブリッド型電池の金属負極の反応は、密閉系のアルカ リ金属電池と共通の課題を抱えている.アルカリ金属を有機 電解液に浸漬させた際、実のところアルカリ金属は有機電解 液と熱力学的には安定共存できておらず、電解液との反応に よって solid-electrolyte interphase (SEI)と呼ばれる生成物 が金属表面を覆う事で反応進行が抑制されている.しかし、 充電電流密度が高くなり、金属析出反応が拡散律速的になる と、表面の凸部などで局所的に析出速度が高くなることで樹 状析出物(デンドライト)が生ずる.デンドライトから遊離し た部位(デッドナトリウム)は電気化学反応に関与せず、電池 容量を低下させる.SEIによって制御された溶解と析出であっても、サイクルを繰り返すにしたがって、新たなSEIの 生成を繰り返し、電極平滑性と電解液成分が失われ、また SEI 膜が破壊されていく<sup>(36)-(38)</sup>.

萩原らは, Na[FSA]-[ $C_2C_1$ im][FSA](FSA = bis (fluorosulfonyl)amide,  $C_2C_1$ im = 1-ethyl-3-methylimidazolium)二元系イオン液体において, 0-90℃における金属 Na の 溶解析出挙動を調べ, ナトリウム融点(98℃)に近い90℃に おいて良好な溶解析出が得られる事を示している<sup>(39)</sup>. 高温 では, Na の析出核が針状ではなく, 基板上で液体金属の様 に半球状に成長してデッドナトリウムは生成しない. イオン 液体による高温動作により溶解析出挙動を制御できる事を示 している.

そこでハイブリッド型ナトリウム空気電池系において,イ オン液体の効果の検討を行った.イオン液体-水溶液複合系 を容易に構成できる事も,セラミックセパレータ分離型構造 の特徴である.負極電解液として,室温で液相を維持しつつ 高いイオン伝導性が期待できることで,上記と同様の Na [FSA-C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][FSA]イオン液体を導入して,負極 Na を 100%の利用効率で負極 Na を放電に用いる事ができた.ま た,カーボネート系電解液が不安定となる70℃の高温領域 でも安定に動作できる事を実証した<sup>(40)</sup>.

#### (5) ハイブリッド型電池構造の展開

エネルギー密度が最優先されない場合は、金属 Na 負極に こだわる必要はない. 2014年頃より, 従来型 Na-S 電池と 同様にベータアルミナ固体電解質によって金属 Na および多 硫化ナトリウムを仕切る構造を活用しつつ、有機電解液を導 入する事で低温動作を図る,室温型 Na-S 電池が発表されて きた(41).しかし、上記の金属ナトリウム負極における有機 電解液系との間の不安定性を内包していた.その後,2017 年にジメチルエーテル(DME)に溶解させた Na ビフェニル (Na-BP)を負極活物質とした Na-S 電池が提案された.1M Na-BP DME溶液は1×10<sup>-2</sup>S·cm<sup>-1</sup>の高い電子伝導度と 10<sup>-3</sup>S·cm<sup>-1</sup>台のNa<sup>+</sup> イオン伝導度を有し,Na<sup>+</sup>/Na に対 して、0.09Vのみ碑な酸化還元電位を有すると報告されて いる. 負極, 正極共に液体の活物質とすることで, Na 負極 の問題を回避して、容量劣化の無い(<3,000サイクル)の優 れた電池特性を得る事に成功している. Na-BP DME 溶液 が仮に水と接触しても、その反応は穏やかであり、安全性が 高いという(42).液体活物質であるがゆえにフロー型電池へ の展開の可能性も示唆されている.

筆者の共同研究者の Liang を中心に,これまで検討を行ってきたハイブリッド型 Na-空気電池の形態を利用して, 負極活物質として Na-BP DME 溶液を有するナトリウム-空 気電池電池を提示している(図7).液体アノード溶液中での NZSP ナシコンは腐食されず,長期間の充放電を可能にする ことが分かった.電池全体での充放電特性では,0.1 mA・ cm<sup>-2</sup>の電流密度での充放電間の電圧差は0.14 V に留まり, 95%以上の高い電力効率をもたらすことが示された.さら



図 7 (a) Na-BP-DME 負極溶液を用いたナシコンセラミックセパレータ分離型空気電池の構成と反応. (b) 充放電 特性<sup>(43)</sup>. (出版元の許可を得て転載©Elsevier) (オンラインカラー)

に,室温での最大出力39 mW·cm<sup>-2</sup>を得て,アルカリ系空 気電池で最高記録を更新した<sup>(43)</sup>.液体活物質の高い伝導率 とナシコン固体電解質との間の界面抵抗の効果的な減少によ るものである.

ハイブリッド型 Na-空気電池の別の展開として,Y. Kim らは類似の形態を用いた海水電池を提案している<sup>(44)</sup>. 正極 (空気極)および空気極室を海水中に浸漬した形態として,海 水中の Na<sup>+</sup> イオンおよび溶存酸素を電池反応に用いるとい うアイデアである. 充放電の安定性も踏まえると,負極は金 属ナトリウムではなく,ナトリウムイオン電池と同様の難黒 鉛化炭素(ハードカーボン)を用いる形態が有力となってい る. 用途としては,太陽電池で発電する海洋光ブイ向けの蓄 電池などが想定されている.

#### 4. 酸化物系全固体電池にむけたナシコン系緻密シート

#### (1) テープキャスト膜での緻密化の方策

酸化物系全固体電池のための電解質としても、ベータアル ミナやナシコンの注目度が増している.全固体であればリチ ウムイオン電池などで課題の可燃性を回避できる.また研究 が進んでいる硫化物系の全固体電池と比較しても、酸化物系 は加水分解による硫化水素の生成がなく、安定性と安全性に 優れている.さらに、酸化物系全固体電池の堅固で自立する 構造から、電子基板への直接実装、過酷環境やウェアラブル デバイスでの使用など幅広い可能性を有している.

酸化物からなる全固体電池を構成する際は、焼結を経て要素材料が一体化しない事には実用に足る伝導率を発現しない。例えば全固体電池の研究段階の試作には SPS を用いている実例がある<sup>(45)</sup>.しかし生産性を考慮すると、なるべく低温で常圧焼結できる事が重要である.さらに、電解質の薄層化による抵抗低減が望まれる.また、上述したハイブリッド型空気電池では、セラミックセパレータの抵抗寄与がすでに最大成分となっていて、電解質の厚み低減が出力向上に直接的に有効である.実用的な薄層化のためのテープキャスト法の検討は、Li系固体電解質において、いくつかの検討例

がみられ<sup>(46)</sup>, また上市されている全固体電池の生産プロセ スで用いられているが, 筆者らの知る限り気密性まで達成し ている例はなかった.そこで,テープキャスト法による気密 NZSP ナシコンのシートの常圧焼成による作製を試みた.様 々な添加剤を伴うテープキャスト法では,バルクセラミック スを作製する場合に比べて, 緻密化のための条件がより厳し くなる.そこで,再度 NNP ガラス<sup>(18)</sup>の添加による緻密化 促進の効果を併せて検討した.

#### (2) NZSP ナシコンの電解質シート<sup>(47)</sup>

NNP ガラス粉末を NZSP 粉粉末に対し1,5,10 wt%添加し,結着剤,可塑剤,分散剤,消泡剤を含む溶剤と共に遊 星ボールミルで混合することでスラリーを得た.このスラリ ーを,ドクターブレードを用いたテープキャスト法により, 離型剤付のポリエチレンシート上に成形した.脱脂熱処理の 後,900-1100℃で本焼成を行った.得られた試料につい て,シートの片側を減圧した際の圧力変化を計測する事で気 密性試験を行った.

助剤添加量が多いほど,また,焼結温度が高いほど焼結後 の収縮が大きくなった.特に1100℃で焼結した助剤添加量 5, 10 wt%の試料(5 wt%-1100℃, 10 wt%-1100℃)では,焼結 シートが半透明化した(図 8).これらのシートの厚さは約35 µm であった.無添加試料では,1230℃の高い焼結温度のた め粒成長が促進しているが,空気孔が多く残存していて気密 性試験ではガス透過が認められた.一方,助剤を添加した試 料では表面・断面共に孔のほとんど無い緻密な構造が確認さ れた.これら緻密な 5 wt%-1100℃,10 wt%-1100℃,10 wt%-1000℃では,気密性試験でリークが検出されなかった. XRD 測定により,主相として目的とした組成の NASICON が維持されていることが確認された.Na<sup>+</sup> イオンの全電気 伝導度は 5 wt%-1100℃が最も高く,25℃で4.4×10<sup>-4</sup> S· cm<sup>-1</sup>を示した.

NNP ガラスを焼結助剤として適量添加することにより, 種々の有機成分を含むテープキャストによるグリーンシート であっても,ガス透過を許さない(すなわち電解液透過も許



図8 5 wt% 60Na<sub>2</sub>O-10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスを添加した Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)のテープキャスト膜の焼 結体.焼結温度は1100℃<sup>(47)</sup>.(出版元の許可を得て 転載©Elsevier)

さない)緻密化のための焼結温度を1000-1100℃に低減でき ることが示された.この温度は,全固体電池に向けた電極活 物質等との共焼結への適用を考えると,未だ高く,より低温 で高品質な電解質膜の作製条件が必要であるが,さらなる最 適化で焼結温度の低下も可能であろう.

### (3) NVP ナシコンの電極活物質シート<sup>(48)</sup>

ナシコン構造を有する電極活物質にも、テープキャスト法 と低温緻密化が適用可能であるかを検証した.ナシコン型 Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NVP)は、V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup> とV<sup>3+</sup>/V<sup>2+</sup>の酸化還元に よる高電位と低電位での電気化学容量を有する電極活物質で あり、それぞれ、 $E(V^{4+}/V^{3+}) = 3.4$ 、 $E(V^{3+}/V^{2+}) = 1.6$  V vs. Na<sup>+</sup>/Na の酸化還元電位と117,59 mAh·g<sup>-1</sup>の電気化学 容量を有する、Na イオン電池の電極活物質として有力な材 料である<sup>(49)</sup>.また興味深い点として、NVP は電子伝導性よ りもイオン伝導性が優位であり、単一相に二つの電極を介し て電圧を印加すると、両電極でそれぞれの酸化還元反応が生 じ、理論起電力(3.4-1.6=)1.7 V の単一相電池として動作し 得る事がある<sup>(50)</sup>.

テープキャスト法による NVP 膜作製条件を検討し,最適 条件(5 wt% NNP ガラス添加,920℃焼結)では,厚さ約30 µm,相対高密95%で,ガス透過性がほぼ無い自立型シート を得ている.また,室温での全電導度は2.9×10<sup>-5</sup> S·cm<sup>-1</sup> であり,NVP バルク体の既報に比べ約3桁高い伝導度が得 られる事を示した.Pt |NVP |Pt 構造の単相電池では,電圧 掃引により,1.7 V を中心に酸化還元電流を観測し,NVP シート内の二つの電極近傍領域で酸化還元反応が起きている (図9).この際の充電容量は NVP の活物質としての利用率 ~30%に相当し,シート化により既報の NVP セラミックバ ルク体<sup>(50)</sup>に比べて飛躍的に利用率を高める事ができている.

緻密化が困難になりがちなテープキャスト法膜形成におい て,類似の組成を持った適切なガラス系焼結助剤により材料 自体の性能を落とさずに焼結能を補填する方法論は,固体電 解質,電極活物質,電極からなる積層体による酸化物系全固 体電池の製造にも有効であろう.



図 9 5 wt% 60Na<sub>2</sub>O-10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスを添加した Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> のテープキャスト膜の焼結体を用いた,単相セルのサイクリックボルタグラム.
(b)充電後のセルの破断面における SEM-EDS によるナトリウム分布の観察<sup>(48)</sup>.(出版元の許可を得て転載©Elsevier)

# 5. まとめと展望

高温溶融型 Na-S 電池向けとして想定されていたベータア ルミナと NZSP ナシコンを、室温付近で動作する Na+ イオ ンをキャリアーとする次世代電池の電解質として用いるアプ ローチについて、背景と研究動向を交えて、筆者らの最近の 研究を記した. Na 系ハイブリッド型空気電池では, 電解質 イオン伝導度の優位性によりアルカリ金属電池系で最も高い 面積出力密度を得る事が出来た. 有機電解液界面との金属 Na 負極の不安定性の問題については現状で根本的な解決に は至っていない. 当初の高いエネルギー密度への目標からは 逸れるものの,液体活物質の利用は期待が持てる.全固体電 池へ酸化物ナトリウムイオン伝導体の適用については、酸化 物系の堅固で安定な特徴を最大限に生かすため、積層体の共 焼結に則る製造法が望ましい. その為のテープキャスト法の 検討では, 焼結助剤の効果により, 従来よりも低温焼成条件 で十分に緻密なナシコン型 NZSP および NVP の圧膜を得ら れる事を示した.

現在、全固体電池の研究においての課題の一つは、アルカ

リ金属負極と固体電解質の界面での安定した析出溶解とデン ドライト(フィラメント)の成長貫通による短絡の抑止であ る<sup>(36)(37)(51)</sup>.固体電解質は有機電解液から見ると魅力的と もいえる安定性を有する.ただしナシコン型 LATP は Li と 直接接触させと還元劣化を起こすため、古くから非晶質 LiPON のコーティングなどが検討されている<sup>(24)</sup>. 金属 Li との直接接合ではガーネット型 LLZ が主に研究の対象とな っている.本編では触れなかったが,筆者らは,緻密な NZSP ナシコンセラミックスと金属ナトリウムの圧着界面の 評価も行っている. 圧力30 MPa での接合界面の面積抵抗率 (14 Ω cm<sup>2</sup>)は、金属 Na と有機電解液との間の一般的な SEI の抵抗と比較しても 1-2 桁低い値であり、Li系と比較して も十分低い値であった.しかし,NZSP ナシコンであっても 他系と同様に短絡(室温で0.4 mA·cm<sup>-2</sup>)を抑止することが できなかった<sup>(52)</sup>.概して,短絡抑止には高密度,低エネル ギー界面(濡れ性),高温が有効で、平滑で均質な界面により 局所的な電流密度を集中させない事が鍵の様であ る<sup>(36)(37)(51)</sup>.この点において非晶質やガラス電解質も有望 である.

アカデミアの動向とは別に,昨年来よりTDK㈱および FDK㈱より,表面実装向けの全固体電池チップが本年にか けてサンプル出荷が始まっており,酸化物系で先に全固体電 池事業が確立されつつある.また他社でも上市に向けて研究 開発が進展している.電解質としてナシコン型のLATPや Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(LAGP)などが好まれている<sup>(53)-(56)</sup>.

製造過程の例としてはテープキャスト成型一次焼成体に,固体電解質を含む溶液を含侵後二次焼成などが導入されているようであり,焼結技術が鍵であることが伺える.ガラス転移領域における軟化流動を利用して,ガラス前駆体の活物質相と固体電解質相を一体化させて界面抵抗を下げる様なガラスセラミックス的手法も提案されている<sup>(57)</sup>.

ガラスセラミック法や本編でも触れてきた焼結助剤による 緻密化は、セラミックスの分野で古典的な方法論である.た だし、従来の比較的単純な組成系(例えば、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>助剤添加 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)と比較すると、今回のリン酸塩ガラス添加ナシコン系 などは相当複雑な組成であり、案外上手く行ったというのが 実情かもしれない、今後、裏支えする学理の再構築が必要で ある.以上、散漫な記述となったが、ナシコン系を中心とし たポリアニオン化合物は、ここに記載した要素の全てを受け 止めるプラットフォームである様に思われ、引き続き魅力的 な材料系であると筆者には感じられる.

## 6. 終わりに

本稿では,筆者らの最近および少し遡った研究を軸とした が,読者の興味や今後の方向性提示にとって必ずしも最適で ないと考え,周辺の背景と現状をなるべく取り込もうとした が,達成できたとは言い難い.これは,ことに筆者の浅学に よるものである.加えて当該分野は,多様な蓄電池の形態, 材料,物理化学現象の相乗的な絡みで文字通り爆発的に研究 が展開していて、これらを的確にまとめる事は筆者の能力を 超えている.引用文献には、筆者らが執筆した論文に加え て、最近の本格的な総説(固体電解質を用いた革新電池<sup>(1)</sup>、 ナシコンおよびポリアニオン類縁材料<sup>(8)-(10)</sup>、ナトリウム金 属負極の問題<sup>(36)(37)</sup>、全固体電池研究開発の最新動向<sup>(55)(56)</sup>) も取込んだので、参照されたい.

本稿で紹介した研究の多くは、中国昆明科学技術大学准教 授の梁 風 博士(前 東京工業大学 研究員)のグループとの共 同研究による.また,JSPS 科研費 基盤(A)JP19H00828・ 基盤(B)JP26289235,新学術領域研究(研究領域提案型) JP16H06438・JP16H06440・JP16K21724,文部科学省元 素戦略プロジェクト産学連携型・拠点形成型の助成によって 実施されたものであり、ここに謝意を表する.

## 文 献

- (1) A. Manthiram, X. Yu and S. Wang: Nat. Rev. Mater., **2**(2017), 16103–1–16.
- (2) 高村 仁:まてりあ, 56(2017), 135-139.
- (3) 美馬敏之:セラミックス, 42(2007),613-615.
- (4)福島英史:大河内賞ケース研究プロジェクト,一橋大学イノ ベーション研究センター,(2008).
- (5) S.-Y. Wu, L. Xiao and Y.-D. Cao: Int. J. Energy. Res., 33 (2009), 868–892.
- (6) J. W. Fergus: Sens. Actuators B. Chem., 134(2008), 1034– 1041.
- (7) J. B. Goodenough, H. Y.–P. Hong and J. A. Kafalas: Mat. Res. Bull., **11**(1976), 203–220.
- (8) Z. Jian, Y.-S. Hu, X. Ji and W. Chen: Adv. Mater., **29**(2017), 1601925–1–16.
- (9) S. Chen, C. Wu, L. Shen, C. Zhu, Y. Huang, K. Xi, J. Maier and Y. Yu: Adv. Mater., 29(2017), 1700431.
- (10) P. Barpanda, L. Lander, S. Nishimura and A. Yamada: Adv. Energy Mater., 8(2018), 1703055–1–26.
- (11) H. Schmid, L. C. De Jonghe and G. Cameron: Solid State Ionics, 6(1982), 57–63.
- (12) 森田孝治:まてりあ, 53(2014), 3-10.
- (13) 鴇田正雄:セラミックス, 49(2014), 91-96.
- (14) K. Koganei, T. Oyama, M. Inada, N. Enomoto and K. Hayashi: Solid State Ionics, 267 (2014), 22–26.
- (15) R. S. Gordon, G. R. Miller, B. J. McEntire and E. D. Beck, J. R. Rasmussen: Solid State Ionics, 3/4(1981), 243–248.
- (16) H. Wang, K. Okubo, M. Inada, G. Hasegawa, N. Enomoto and K. Hayashi: Solid State Ionics, **322**(2018), 54–60.
- (17)林 克郎:全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料,製造 プロセスの開発,技術情報協会(2017),第5章.
- (18) T. Honma, M. Okamoto, T. Togashi, N. Ito, K. Shinozaki and T. Komatsu: Solid State Ionics, 269 (2015), 19–23.
- (19) R.-H. Shin, S.-I. Son, Y.-S. Han, Y.-D. Kim, H.-T. Kim, S.-S. Ryu and W. Pan: Solid State Ionics, **301**(2017), 10–14.
- (20) K. Noi, K. Suzuki, N. Tanibata, A. Hayashi and M. Tatsumisago: J. Am. Ceram. Soc., 101 (2018), 1255–1265.
- (21) F. Li, T. Zhang and H. Zhou: Energy Environ. Sci., 6(2013), 1125–1141.
- (22) 久保佳実: JIR NEWS, (2018), 14-17.
- (23) A. Manthiram and L. Li: Adv. Energy Mater., 5(2015), 1401302.
- $(24)\;\;S.\;J.\;Visco \;and\;Y.\;S.\;Nimon:\;U.S.\;Patent 7,645,543\;B2\;\;(2010)$  .
- (25) 武田保雄, 今西誠之, 山本 治:GS Yuasa Technical Report, 7(2010), 1–7.
- (26) Y. Inaguma and M. Nakashima: J. Power. Sources, 228 (2013),

250-255.

- (27) K. Hayashi, K. Shima and F. Sugiyama, J. Electrochem. Soc., 160 (2013), A1467–A1472.
- (28) Y. Kang, F. Su, Q. Zhang, F. Liang, K. R. Adair, K. Chen, D. Xue, K. Hayashi, S. C. Cao, H. Yadegari and X. Sun: ACS Appl. Mater. Interfaces, 10(2018), 23748–23756.
- (29) T. Hashimoto and K. Hayashi: Electrochim. Acta, **182**(2015), 809–814.
- (30) Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen and P. G. Bruce: Science, 337 (2012), 563–566.
- (31) M. Inada, N. Enomoto, J. Hojo and K. Hayashi: Adv. Powder Technol., 53 (2016), 804–809.
- (32) Y. Kang, D. Zou, J. Zhang, F. Liang, K. Hayashi, H. Wang, D. Xue, K. Chen, K. R. Adair and X. Sun: Electrochim. Acta, 244 (2017), 222–229.
- (33) F. Liang, T. Watanabe, K. Hayashi, Y. Yao, W. Ma, B. Yang and Y. Dai: Mater. Lett., 187 (2017), 32–35.
- (34) F. Liang and K. Hayashi: J. Electrochem. Soc., 162(2015), A1215–A1219.
- (35) F. Su, X. Qiu, F. Liang, M. Tanaka, T. Qu, Y. Yao, W. Ma, B. Yang, Y. Dai, K. Hayashi and T. Watanabe: Nanomater., 8 (2018), 684.
- (36) Y. Zhao, K. R. Adair and X. Sun: Energy Env. Sci., 11(2018), 2673–2695.
- (37) B. Lee, E. Paek, D. Mitlin and S.-W. Lee: Chem. Rev., 119 (2019), 5416–5460.
- (38) 片山 靖: 電気化学, 86(2018), 281-285.
- (39)野平敏之,細川誉史,松本一彦,萩原理加:電気化学,86 (2018),293-297.
- (40) Y. Kang, F. Liang and K. Hayashi: Electrochim. Acta, 218 (2016), 119–124.
- (41) S. Wenzel, H. Metelmann, C. Raiß, A. K. Dürr, J. Janek and P. Adelhelm: J. Power Sources, 243 (2013), 758–765.
- (42) J. Yu, Y.-S. Hu, F. Pan, Z. Zhang, Q. Wang, H. Li, X. Huang and L. Chen: Nat. Commun., 8(2017), 14629.
- (43) F. Liang, X. Qiu, Q. Zhang, Y. Kang, A. Koo, K. Hayashi, K. Chen, D. Xue, K.-N. Hui, H. Yadegari and X. Sun: Nano Energy, 49(2018), 574–579.
- (44) S. M. Hwang, J.-S. Park, Y. Kim, W. Go, J. Han and Y. Kim: Adv. Mater., 31 (2018), 1804936.
- (45) F. Lalère, J. B. Leriche, M. Courty, S. Boulineau, V. Viallet, C.

Masquelier and V. Seznec: J. Power Sources, **247**(2014), 975–980.

- (46) R. Jiméneza, A. del Campo, M. L. Calzada, J. Sanz, S. D. Kobylianska, S. O. Solopan and A. G. Belous: J. Electrochem. Soc., 163 (2016), A1653–A1659.
- (47) K. Okubo, H. Wang, K. Hayashi, M. Inada, N. Enomoto, G. Hasegawa, T. Osawa and H. Takamura: Electrochim. Acta, 278(2018), 176–181.
- (48) H. Wang, G. Hasegawa, Y. Akiyama, T. Yamamoto, A. Inoishi, H. Akamatsu, M. Inada, T. Ishihara and K. Hayashi: Electrochim. Acta, **305**(2019), 197–203.
- (49) Y. Noguchi, E. Kobayashi, L. S. Plashnisa, S. Okada and J. Yamaki: Electrochim. Acta, **101**(2013), 59.
- (50) A. Inoishi, T. Omuta, E. Kobayashi, A. Kitajou and S. Okada: Adv. Mater. Interfaces, 4(2017), 1600942.
- (51) 本山宗主,入山恭寿: 電気化学, 86(2018), 286-292.
- (52) Y. Uchida, G. Hasegawa, K. Shima, M. Inada, N. Enomoto, H. Akamatsu and K. Hayashi: ACS Appl. Energy Mater., 2 (2019), 2913–2920.
- (53) 鈴木利昌, 伊藤大悟, 石田克英: セラミックス, 50(2015), 647-651.
- (54) 藤沢友弘,藤井信三:特開2018-97982(2018).
- (55) 吉岡 充,坂東賢一,石倉武郎,中井秀朗,白露幸祐:セラ ミックス,54(2019),351-354.
- (56) 川村知栄, 伊藤大吾: セラミックス, 54(2019), 355-358.
- (57)本間 剛,小松高行,山内英郎,佐藤史雄:応用物理,88 (2019),194-197.



*****	*****	٢
2000年3月	東京大学 大学院工学系研究科 博士課程	Ē
	修了	

- 2000年4月 科学技術振興機構 ERATO 研究員
- 2004年9月 東京工業大学 フロンティア創造共同研 究センター 助手
- 2009年12月 東京工業大学 応用セラミックス研究所 助教授
- 2014年4月-現職
- 林克郎