

プレスリリース

酸化物系全固体電池の低温作製手法を開発 —水和物の混合による低温での酸化物材料の焼結を実現—

2022年3月25日
一般財団法人 電力中央研究所

ポイント

- ・ 大気や高温に対して高い安定性が期待される酸化物系全固体ナトリウム電池を作製
- ・ 電解質層への焼結助剤の添加という簡便な手法による電池作製温度の低下を実現
- ・ 低温作製した電池は従来よりも優れたサイクル特性を有することを確認

概要

一般財団法人電力中央研究所（理事長：松浦昌則、本部：東京都千代田区）エネルギートランスフォーメーション研究本部の沓澤大主任研究員、小林剛主任研究員、小宮世紀上席研究員の研究グループは、酸化物系全固体電池^{※1}を従来よりも低温で作製する技術を開発しました。

構成要素がすべて酸化物固体から成る酸化物系全固体電池は、その高い安全性から次世代の電力貯蔵用蓄電池として期待されていますが、キャリアイオン^{※2}の伝導を確保するために電池作製時に高温焼結^{※3}を要することが大きな課題となっていました。

研究グループは、低温で融解する物質を利用することで低温での酸化物の焼結が可能であると考え、低融点物質である水和物^{※4}を焼結助剤として固体電解質に混合することで従来（750 - 900℃）よりも低い 600℃での酸化物系全固体ナトリウム電池^{※5}の作製を実現しました。本手法により作製した全固体電池は、99 サイクル目においても充放電可能容量が減少せず、これまでに報告されている同一構成の酸化物系全固体ナトリウム電池と比べて、最も高いサイクル特性を示しました。

本研究成果は、**2022年3月25日付（米国東部標準時間）で米国化学会が刊行する ACS Applied Energy Materials に掲載**されます。

1. 背景

2050年カーボンニュートラルの実現に向けた再生可能エネルギーのさらなる導入において、電力貯蔵用蓄電池の活用は電力システムの安定化のために重要です。近年では、電解質や正負極の活物質として固体酸化物を用いた酸化物系全固体電池が、大気との反応による有毒ガス発生の心配が無いことや高温での安定動作から、次世代の電力貯蔵用蓄電池として期待されています。

酸化物系全固体電池の実用化を目指す上で最も大きな問題点の一つが、電池作製に高温を要することです。全固体電池では、キャリアイオンの伝導を円滑にするため、固体電解質や活物質を

互いに密着させる必要がありますが、酸化物は一般に硬い材料であるため、酸化物同士を密着させるためには 1000℃以上の高温焼結が必要です。しかしながら、このような高温プロセスは、意図しない反応による電池性能の低下や製造コストの増大などの原因となります。研究グループは、低温で融解する物質を利用することで、隙間の少ない密着した界面を従来よりも低温で形成可能であると考え、全固体電池の低温作製手法の開発に取り組んできました。

2. 研究手法・成果の特徴

本研究では、NASICON 型酸化物^{※6}である $\text{Na}_{3.1}\text{Zr}_{1.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ 固体電解質層を、同じく NASICON 型酸化物である $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 活物質^{※7} から成る電極層で挟んだ対称型の酸化物系全固体ナトリウム電池を作製しました。低温で融解する $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を焼結助剤として予め固体電解質層に混合することで、600℃という従来よりも低温での酸化物全固体電池の作製を実現しました (図 1A)。作製した電池の断面を観察すると、低温作製にもかかわらず、電解質層は隙間が少なく焼き締まっており、電極層は電解質層と密に接合している様子が観測されました (図 1B)。

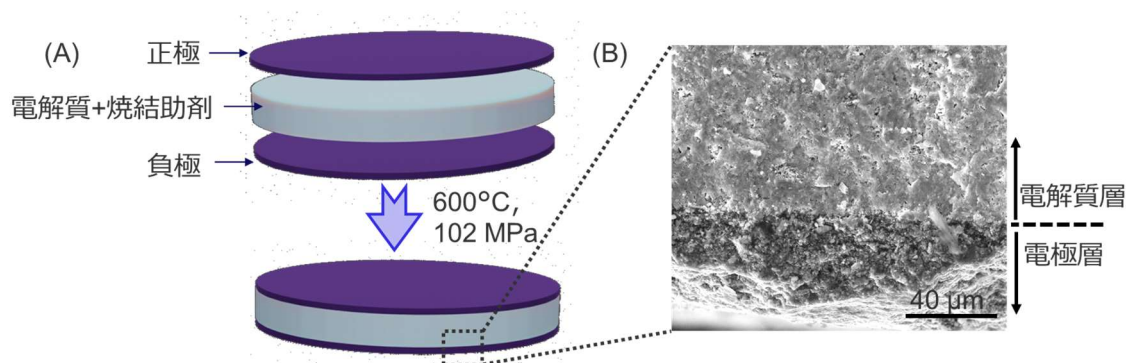


図 1 (A)本研究における酸化物系全固体電池の作製手法の模式図
(B)600℃で作製された電池の断面像

次に、作製した全固体電池の充放電性能^{※8}を調べたところ (図 2)、初回放電において 78 mA h/g の放電容量^{※9} (理論容量^{※10} の約 66% の容量) が得られました。99 サイクル目においても放電容量はおおよそ同じ値を維持しており (図中の丸マーク)、クーロン効率^{※11} もまたほぼ 100% を維持していることを確認しました (図中の四角マーク)。これは、これまでに報告されている酸化物系全固体ナトリウム電池と比べて最も劣化量が小さく、本研究の低温作製手法が電池特性にも良好な結果を与えている可能性を示しています。

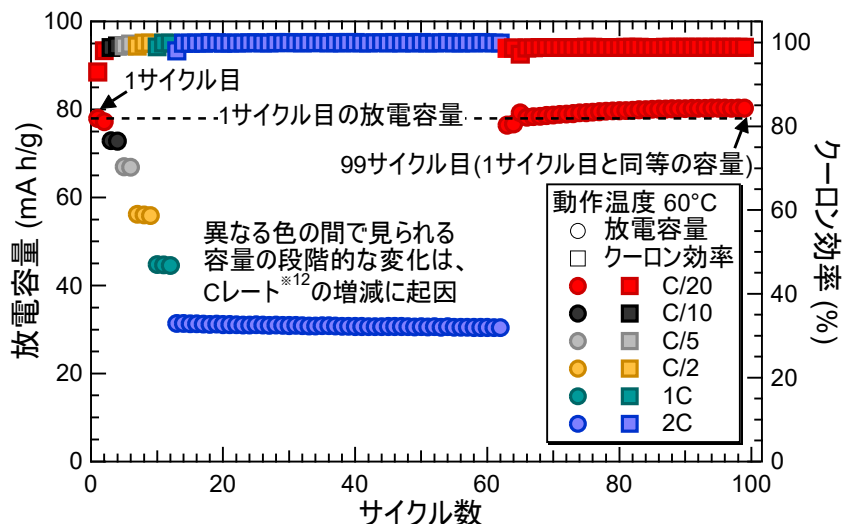


図 2 600°Cで作製された電池のサイクル特性。丸マークと四角マークはそれぞれ放電容量とクーロン効率。色の違いはCレート^{*12}の違いを表している。

3. 本研究成果が社会に与える影響

本研究の成果として、水和物を焼結助剤として固体電解質に混合するという簡便な手法で、酸化物系全固体電池を従来よりも低温で作製可能であること、本手法で作製された電池が優れたサイクル特性を示すことを明らかにしました。本研究は、酸化物系全固体電池の新たな作製手法の提案を通じて、次世代の電力貯蔵用蓄電池の実用化、さらにはカーボンニュートラルの実現に寄与するものです。また、本研究で得られた知見は、酸化物系全固体ナトリウム電池という特定のデバイスの作製手法の提案に留まらず、酸化物という本質的に硬い材料の汎用的な低温焼結技術の開発に活用されることも期待されます。

<用語説明>

^{*1} **酸化物系全固体電池**：活物質、固体電解質がすべて酸化物から成る全固体電池。一般に大気安定性や酸化還元安定性に優れている酸化物の特性のため、高い安定性が必要な定置用蓄電池としての活用が期待されている。

^{*2} **キャリアイオン**：電池の充放電時において、電解質を介して正極と負極の間を往来するイオン。本研究では、ナトリウムイオンがキャリアイオンとして正負極間を移動することで充放電が行われている。

^{*3} **焼結**：粉末試料を加熱することで、粉末同士を互いに密着させ焼き固めること。

^{*4} **水和物**：結晶内に水分子を内包する化合物。比較的低温下で自身の結晶水に溶ける物質が知られている。本研究で用いた $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ホウ酸ナトリウム十水和物、ホウ砂)は急激な温度上昇によって75°Cの温度で自身の結晶水に溶解する。

^{*5} **ナトリウム電池**：キャリアイオンとしてナトリウムイオンを利用している電池。原料が偏在

しているリチウムと異なり、基板材料であるナトリウムの原料はほぼ無尽蔵に遍在しているため、電力貯蔵用の大型蓄電池として有望。また、類似構造をもつ物質を比較したとき、リチウム系よりもナトリウム系の物質の方が柔らかい傾向にあるため、界面の密着性という点でも有利。

※⁶**NASICON** : Na Super Ionic CONductor の略称であり、優れた Na イオン伝導率を示す $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ と類似の構造を有する物質群の総称。最も優れた Na イオン伝導率を示す NASICON 型酸化物の場合、室温で 1 mS/cm 台の伝導率を示す。

※⁷**活物質** : 充放電（酸化還元反応）によって電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換が行われる物質。本研究で作製した電池では、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ が充電時に $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ （正極）と $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ （負極）へと変化することでエネルギーを蓄え、放電時に $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ へと戻ることによってエネルギーを放出する。

※⁸**充放電性能** : 電池容量や端子電圧といった電池特性。一般に、これらの値が充放電の繰り返しによってどの程度変化するかを調べることで電池寿命を議論する。

※⁹**放電容量** : 満充電時から放電末までの電池容量。反対に、完全放電時から充電末までの電池容量を充電容量という。

※¹⁰**理論容量** : 活物質ごとに理論的に定まっている電池容量。活物質の孤立、電池抵抗の増大、活物質の分解もしくは副反応などの要因によって、実際の電池容量は理論容量からしばしば小さくなる。

※¹¹**クーロン効率** : 放電容量を充電容量で割った値。100%であれば、充電と放電が完全に可逆反応である。実際には、界面での副反応形成などによって 100%より小さい値となる。

※¹²**C レート** : 充放電の速度のこと。放電末から充電末まで t 時間で充電が完了する電流を加える場合、 C/t 充電という。C レートの値が大きいほど、充電時に電池へと加える、または放電時に電池から取り出す電流値も大きくなる。一般に C レートの値を大きくすると、充放電時の電圧上昇または電圧降下が顕著に現れるため電池容量が減少する。

<論文タイトルと著者>

論文タイトル : Flux-assisted Low-temperature Fabrication of Highly Durable All-oxide Solid-state Sodium-ion Batteries

著者 : Dai Kutsuzawa, Takeshi Kobayashi, Seiki Komiya

掲載誌 : ACS Applied Energy Materials, DOI: 10.1021/acsaem.2c00365

以上

お問い合わせ : 電力中央研究所 広報グループ 担当 : 林田、藤本
TEL : 03-3201-6601、E-mail: hodo-ml@criepi.denken.or.jp
※本件は、文部科学記者会、科学記者会、エネルギー記者会で資料配布しています。