



2024年4月5日

大阪公立大学

全固体ナトリウム電池実用化の鍵！ 世界最高のナトリウムイオン伝導度を有する固体電解質を合成

<ポイント>

- ◇全固体ナトリウム電池の実用化に向け、硫化物固体電解質の量産性の高い合成プロセスを開発。
- ◇開発したプロセスを用いて、世界最高のナトリウムイオン伝導度を有する固体電解質を合成。
- ◇低コストかつ高い安全性が期待できるとして、リチウムイオン電池と並び高い注目を集める全固体ナトリウムイオン電池の、実用化に向けた大きな研究成果。

<概要>

再生可能エネルギーの有効利用に向けて二次電池の需要が高まっています。最も使用されているのはリチウムイオン電池ですが、より低コストかつ資源量が豊富で、高い安全性が期待できることから全固体ナトリウム電池が注目を集めています。現在、有機電解液を用いるナトリウムイオン電池開発は、中国でEV車への搭載が進められるステージまで進んでいますが、電池の全固体化に向けて、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質の合成には複雑な処理が必要なため量産が難しく、社会実装には量産性の高い新たな合成プロセスが求められています。

大阪公立大学大学院 工学研究科の奈須 滉大学院生(現 北海道大学大学院理学研究院 助教)、音野 智哉大学院生、本橋 宏大助教、作田 敦准教授、林 晃敏教授らの研究グループは、多硫化ナトリウム (Na_2S_x) の不揮発性に着目し、これを原料と反応媒体としての機能を兼ね備えるセルフフラックスとして利用することで、ナトリウム含有硫化物の量産性の高い合成プロセスを開発しました(図1)。また、本プロセスを用いることで、実用化に必要なとされるイオン伝導度の約10倍である $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ を超える、世界最高のナトリウムイオン伝導度を有する硫化物固体電解質 ($\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$) (成果①) や、高い耐還元性を有するガラス電解質 ($\text{Na}_3\text{BS}_3\text{-SiO}_2$ ガラス) の合成 (成果②) に成功しました。本成果は、硫化物系全固体ナトリウム電池実用化への貢献が期待されます。



図1 多硫化ナトリウム (Na_2S_x) をセルフフラックスとして用いた合成プロセス

成果①は、2月27日に Elsevier 社が刊行する国際学術雑誌「Energy Storage Materials」のオンライン速報版に、また成果②は、3月1日に米国化学会が刊行する国際学術雑誌「Inorganic Chemistry」のオンライン速報版に、それぞれ掲載されました。

今回開発したプロセスは、固体電解質や電極活物質をはじめとする、ほぼ全てのナトリウム含有硫化物材料の生産に適応できる有用なプロセスです。さらに従来法よりも高性能を示す材料が得られやすいので、今後の全固体ナトリウム電池用材料開発の主流になると考えられます。



作田 敦准教授

<研究の背景>

持続可能な社会の実現に向け、リチウムイオン電池をはじめとした二次電池の需要が高まっています。拡大する需要に対応するために、リチウムイオン電池よりも元素戦略的に有利なナトリウムイオン電池が注目を集めており、中でも可燃性の有機電解液を無機固体電解質に置き換えた全固体ナトリウム電池は、高い安全性と低コスト化が期待できる次世代電池として期待されています。全固体ナトリウム電池の実用化には、固体中をナトリウムイオンが高速に移動できる固体電解質材料が必要不可欠です。

しかし、高いナトリウムイオン伝導度を有する硫化物固体電解質は、出発原料が高温領域において高い蒸気圧を有するため硫黄が欠損しやすく、作製には密閉系の熱処理やメカノケミカル処理が必要であり、大量合成が困難であると考えられていました。また、高いナトリウムイオン伝導度が期待されるナトリウムを多量に含む硫化物ガラス電解質を作製するためには、さらに急冷操作が必要となり、大量合成に課題があります。そのため、全固体ナトリウム電池の社会実装には、量産性の高い硫化物固体電解質の合成プロセスの開発が求められています。

<研究の内容>

本研究では、多硫化ナトリウムの不揮発性に着目し、これを原料と反応媒体としての機能を兼ね備える物質（セルフフラックス）として利用する、ナトリウム含有硫化物材料の新たな合成プロセスを開発しました。多硫化ナトリウムは高温領域でも融液であるため、高温熱処理を行っても硫黄の揮発を抑制できます。この多硫化ナトリウム融液と、シリコンやホウ素のような単体元素を反応させることで、目的のナトリウム硫化物材料を非密閉系でも合成可能であることを見出しました。

次に、本プロセスを用いて、耐還元性に優れる Na_3BS_3 ガラス電解質や高いナトリウムイオン伝導度を有する $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ を合成しました。特に、本プロセスで作製した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ は、室温で $1.25 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度を示し、アルカリ金属イオン伝導体で初めて、室温で $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ を超えるイオン伝導度をもつことを実証しました。この値は、本研究グループが 2019 年に発表した同物質のイオン伝導度の約 3 倍であり、本プロセスを用いることでより優れた特性を示す固体電解質を合成することができました（図 2）。また、本プロセスで作製した Na_3BS_3 ガラスと $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ を固体電解質に用いた全固体ナトリウム電池は、300 サイクルにわたり安定に作動することを確認しました。

さらに、本プロセスを用いて、 Na_3BS_3 に SiO_2 を少量だけ添加した組成では、通常は急冷操作が必要な高アルカリ含有ガラスを徐冷のみで作製できることを世界で初めて見出しました。作製したガラスは、 SiO_2 添加前の Na_3BS_3 ガラスと同様のイオン伝導度を示すため、より簡便な手法で耐還元性とイオン伝導度に優れるガラスが作製できます。

このことから、不揮発性の多硫化ナトリウムをセルフフラックスとして利用することで、量産性の高いプロセスでナトリウムイオン伝導性硫化物固体電解質を合成できることを実証しました。

<期待される効果・今後の展開>

本研究成果は、より高いイオン伝導度を有する新物質の探索やナトリウム含有硫化物正極活物質の合成に応用可能であり、全固体ナトリウム電池の実用化に向けて大きく貢献することが期待されます。今後はもう一つの主要課題である正極と固体電解質の界面の抵抗の低減に取り組みます。

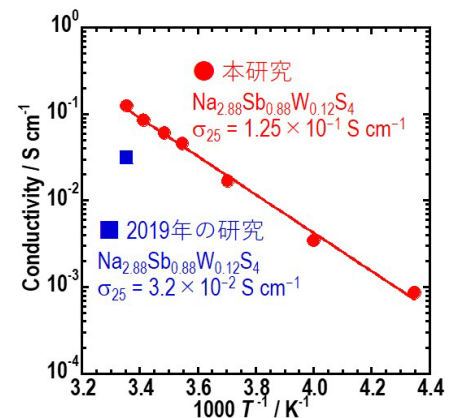


図2 本研究と2019年の研究で合成した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ のイオン伝導度

<資金情報>

本研究は、JSPS科研費（JP20K05688、JP20J23722、JP21H04701、JP23H02071）の支援を受けて行われました。

<掲載誌情報①>

【発表雑誌】 Energy Storage Materials (IF = 20.4)

【論文名】 Utilizing reactive polysulfides flux Na_2S_x for the synthesis of sulfide solid electrolytes for all-solid-state sodium batteries

【著者】 Akira Nasu, Tomoya Otono, Takuma Takayanagi, Minako Deguchi, Atsushi Sakuda*, Masahiro Tatsumisago, Akitoshi Hayashi*

【論文 URL】 <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103307>

<掲載誌情報②>

【発表雑誌】 Inorganic Chemistry (IF = 5.436)

【論文名】 High-Sodium-Concentration Sodium Oxythioborosilicate Glass Synthesized via Ambient Pressure Method with Sodium Polysulfides

【著者】 Tomoya Otono, Akira Nasu, Taichi Asakura, Hiroe Kowada, Kota Motohashi, Masahiro Tatsumisago, Atsushi Sakuda*, Akitoshi Hayashi*

【論文 URL】 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04101>

【研究内容に関する問い合わせ先】

大阪公立大学大学院 工学研究科
物質化学生命系専攻 応用化学分野
准教授 作田 敦 (さくだ あつし)
T E L : 072-254-9334
E-mail : saku@omu.ac.jp

【報道に関する問い合わせ先】

大阪公立大学 広報課
担 当 : 竹内
T E L : 06-6605-3411
E-mail : koho-list@ml.omu.ac.jp