

報道の解禁日 (日本時間)
(テレビ, ラジオ, インターネット) : 2019年11月20日 19時
(新聞) : 2019年11月21日 付朝刊

2019年11月20日

室温で世界最高の導電率を示す ナトリウムイオン伝導性硫化物固体電解質を開発

— リチウムイオン電池を凌駕する次世代型全固体電池の実現に一步前進 —

大阪府立大学 (学長: 辰巳砂 昌弘) 大学院 工学研究科 林 晃敏 教授らのグループは、室温で非常に高いナトリウムイオン伝導性を示す硫化物固体電解質の作製に成功しました。これにより、より安全で高エネルギー密度を持つ次世代型全固体電池の開発に大きく貢献することとなります。

【研究成果のポイント】

- ・ 次世代型全固体電池を実現するためのキーマテリアルである新規な固体電解質を開発
- ・ 室温で世界最高のナトリウムイオン伝導性を示し、安全で界面形成に有利な硫化物電解質を発見
- ・ 電気自動車の駆動電源や家庭用大型蓄電池への全固体電池実用化に貢献

■ 研究成果の新規性と今後の発展について

現在、広く普及しているリチウムイオン電池 (LIB) に代わる次世代蓄電池として、全固体電池の研究開発が活発化しています。全固体電池を実現するためのキーマテリアルが、高いアルカリ金属イオン伝導性を示す固体電解質です。これまでに、LIB に用いられている有機電解液よりも高いリチウムイオン伝導度を持つ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 型硫化物固体電解質が開発されています。本研究では、室温で極めて高いナトリウムイオン伝導度を有する硫化物電解質を見出しました。 Na_3SbS_4 結晶のアンチモン (Sb) の一部をタンゲステン (W) に置換した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質は、室温で $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の極めて高い導電率を示しました。この電解質は、LGPS 型硫化物電解質で報告されている最大のリチウムイオン伝導度 ($2.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) よりも高い導電率を持ち、また合成時に通常 1000°C 以上の高温での熱処理が必要な酸化物電解質と比べて、より低温で合成できるメリットがあります。開発した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質は、高湿度下においても硫化水素が発生しにくいいため、より安全性の高い全固体電池開発の進展が期待できます。

なお本研究成果は、2019年11月20日に Nature Communications 誌にオンライン掲載されました。
(DOI:10.1038/s41467-019-13178-2)

論文名: A sodium-ion sulfide solid electrolyte with unprecedented conductivity at room temperature

著者名: 林 晃敏、増澤 直貴、由淵 想、辻 史香、保手浜 千絵、作田 敦、辰巳砂 昌弘

【お問い合わせ】 大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野 林 晃敏 教授
TEL: 072-254-9334 E-mail: hayashi@chem.osakafu-u.ac.jp

本資料配布先: 大阪科学・大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、その他専門誌等

報道の解禁日 (日本時間)

(テレビ, ラジオ, インターネット) : 2019年11月20日 19時

(新聞) : 2019年11月21日 付朝刊

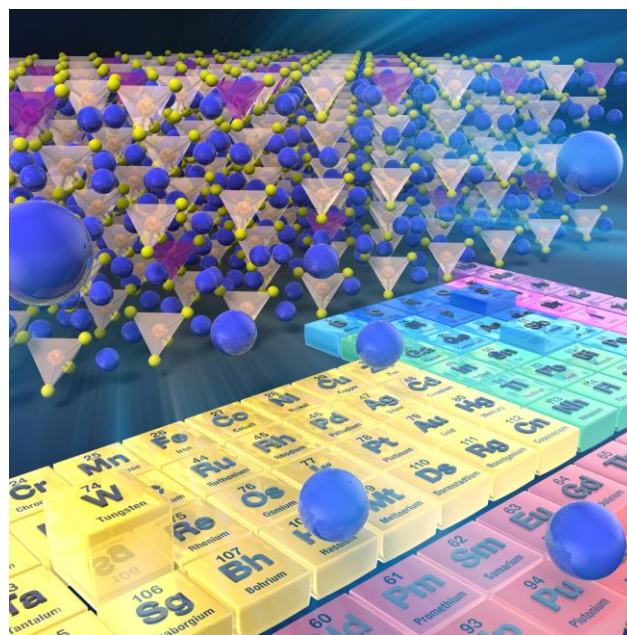
2019年11月20日

■研究の背景

本年度のノーベル化学賞の受賞対象となったりチウムイオン電池は、小型・軽量・高エネルギー密度という特長を有しており、スマートフォンやノートパソコンなどの蓄電池として広く普及しているだけでなく、電気自動車の駆動電源や家庭用大型蓄電池としての用途も拡大しています。このリチウムイオン電池に代わる次世代型蓄電池として全固体電池が注目されており、現在その実現に向けた研究開発が活発化している状況にあります。全固体電池が本来持っている、安全性や長寿命というメリットに加えて、現行の有機電解液を凌駕する高いリチウムイオン伝導度を持つ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 型硫化物固体電解質が見出されたことによって、電池の高出力化と高エネルギー密度化が期待できるようになったことが大きな要因です。全固体電池の実用化に向けたキーマテリアルは優れた固体電解質材料です。アルカリ金属イオンを高濃度に含む硫化物材料は、高いイオン伝導度と電極との界面接合に有利な優れた成形性を併せ持つことから、全固体電池への応用に現状、最も適した固体電解質として、物質探索研究が世界中で活発に行われている状況にあります。

■研究内容と成果

本研究では、室温で世界最高のナトリウムイオン伝導度を示す硫化物固体電解質を見出しました。室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のナトリウムイオン伝導度を示すことが報告されていた Na_3SbS_4 に着目し、この結晶中のアンチモン(Sb)の一部をタンゲステン(W)に置換することによって、室温での導電率が大きく増加することがわかりました。電解質の組成や合成条件を最適化して得られた $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質は、室温で $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の極めて高い導電率を示しました。遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル処理によって得られた電解質粉末を、室温下 1080 MPa で一軸プレスして粉末成形体を得て、それを 275°C で 12 時間、熱処理することによって電解質を作製しました。X 線回折や走査型電子顕微鏡などの構造解析の結果から、W の一部置換によって、Na サイトへ欠陥が導入された立方晶構造を持つ結晶 (図 1) の緻密成形体を得られたことがわかりました。図 2 には、これまでに報告されている固体電解質のナトリウムイオン伝導度の温度依存性を示します。図 2 から、本研究で開発した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質は、これまでに報告されてきたナトリウムイオン伝導性を示す硫化物 (Na_3PS_4 や $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$) やセレン化物 (例えば Na_3PSe_4 や Na_3SbSe_4)、酸化物 (例えば β -alumina や $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$) よりも高いナトリウムイオン伝導度を持つことがわかります。これら酸化物電解質では、固相反応や焼結を 1000°C 以上の高温で行う必要がありますが、開発した硫化物電解質は 300°C 以下のより低温で合成や緻密化を行えるメリットがあります。 $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質は、リ



【お問い合わせ】大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野 林 晃敏 教授

TEL: 072-254-9334 E-mail: hayashi@chem.osakafu-u.ac.jp

本資料配布先: 大阪科学・大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、その他専門誌等

報道の解禁日 (日本時間)

(テレビ, ラジオ, インターネット): 2019年11月20日 19時

(新聞): 2019年11月21日 付朝刊

2019年11月20日

チウムイオン伝導性固体電解質の中で最大の導電率を示す LGPS 型硫化物 ($\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 25°C における導電率は $2.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) よりも高い導電率を示すことから、硫化物電解質において世界最高のアルカリ金属イオン伝導度を実現しました。また $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質は高温下においても硫化水素が発生しにくい、高い導電率と安全性を両立した硫化物電解質として全固体電池への応用展開が今後期待できると考えています。

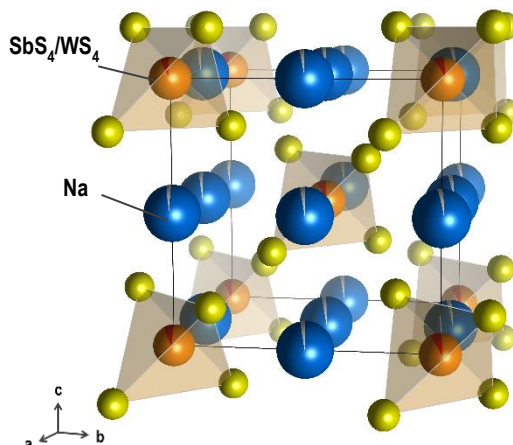


図1 開発した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質の結晶構造モデル

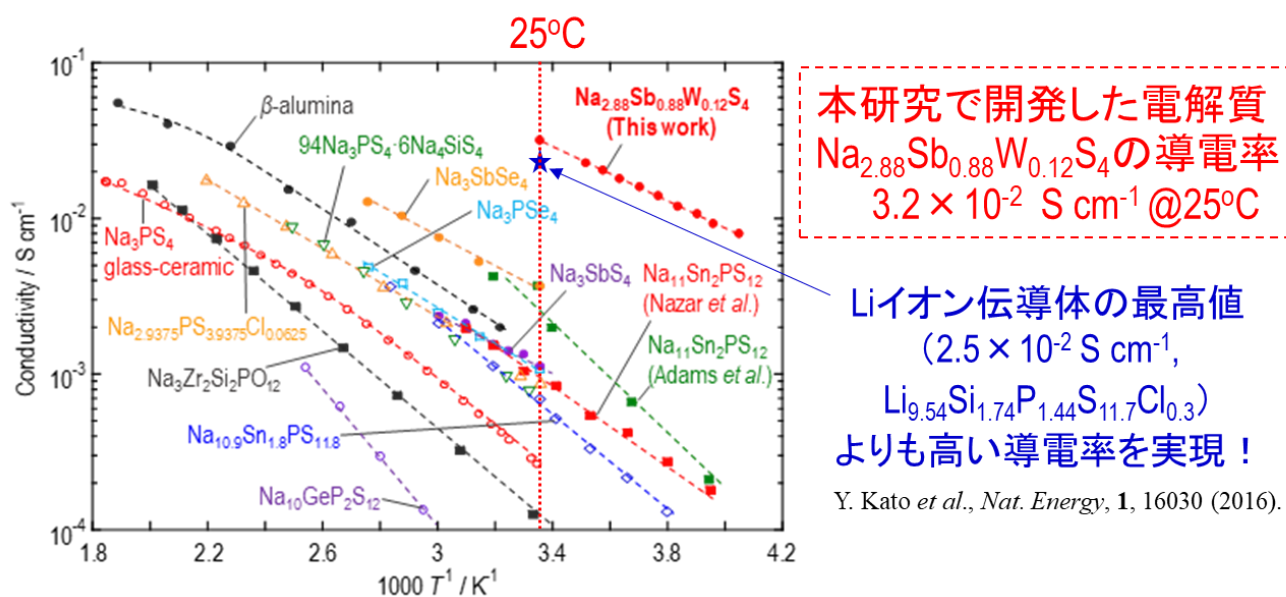


図2 ナトリウムイオン伝導性固体電解質の導電率の温度依存性

■研究助成について

本研究は、文部科学省元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点 (ESICB)」および科学研究費補助金 (18H01713・19H05816) の支援を受けて行われました。

【お問い合わせ】大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野 林 晃敏 教授

TEL: 072-254-9334 E-mail: hayashi@chem.osakafu-u.ac.jp

本資料配布先: 大阪科学・大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、その他専門誌等