

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289235

研究課題名(和文) セラミックス分離型金属-空気電池へのセラミックス・金属材料学アプローチ

研究課題名(英文) Ceramic and Metallurgical Materials Science Approaches to Metal-Air Cells with Ceramic Separators

研究代表者

林 克郎 (Hayashi, Katsuro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90397034

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液系Na-空気電池の優位点と問題点を明らかにし、それらの解決を図ることを目的とした。ナノポーラス金電極を水溶液系空気電池に初めて導入することにより、本系との適合性の良さを示した。また、非水系と水溶液系を直接比較することが可能となり、水溶液系の利点を明確にした。そのほか、優れた空気極触媒、負極側の電解液へのイオン液体導入の効果を検証した。さらに、電池の抵抗低減に寄与する緻密電解質シートを作成した。これらの新機軸の統合は、水溶液系Na-空気電池の性能向上のみならず、他の系の電池や、Li系-Na系の化学の体系化に寄与し得る。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to clarify the advantages and problems of aqueous Na-air cells, and to solve these problems. A good compatibility of nanoporous gold electrode with the present system was demonstrated for the first time. This enable us to directly compare nonaqueous and aqueous system, clarifying the advantages of the present system. In addition, the effect of introducing the ionic liquid in to anolyte and the good performance catalyst in to air electrode were verified. Furthermore, a dense electrolyte sheet, which contributes to reducing total resistance of the battery, was successfully prepared. The integration of these new knowledge and techniques can contribute not only to the improvements in performances of aqueous Na-air cells but also to development of other kinds of batteries as well as to systematic understanding of Li and Na chemistries.

研究分野：無機工業材料

キーワード：空気電池 ナトリウム 元素戦略 酸素還元 イオン伝導体 炭素材料 固体化学

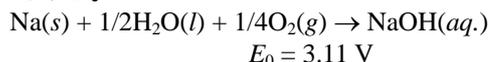
1. 研究開始当初の背景

商用の Li イオン電池のエネルギー密度は、100~150 Wh/kg 程度の範囲にあり、250 Wh/kg 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。上記の限界を破るべく新概念の電池の実現が求められている。その候補の代表が「呼吸する電池」とも称される Li-空気電池であり、金属 Li 自体を負極に用い、電解質層を介して正極で大気から取り込んだ酸素と反応させることで、極めて大きなエネルギー密度を期待できる。革新電池の開発は、将来のスマート・エネルギー社会の在り方、資源の利用配分をも決定し得る。

非水系 Li-空気電池の個別の事例に関しては、放電生成物が空気極に目詰まりすることが容量を決定し、本来のエネルギー密度を十分に発揮できないことが課題である。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、水溶液系 Li-空気電池である。水溶液系 Li-空気電池の Na 版を 2012 から 2013 年にかけて申請者が特許申請 (Hayashi, PCT/JP2013/005378) および発表し (Hayashi, *J. Electrochem. Soc.* 2013)、当時は学会誌等での唯一の報告例であった。Na は Li と比較して(i)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、(ii)水との即時反応性等の望ましくない要因があるものの、(iii)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、(iv) 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、本質的な優位性を示すことができた。

Na イオン電池の開発では(i)の要因は織り込み済みで、一方で(v)碑な電位に起因して安価な活物質や要素部材を利用できることや、(vi) 低い過電圧などの優位点が認識されている。非水系 Na- 空気電池に関する報告 (Hartmann, *Nature Mater.*, 2013)によると、(vii) 放電生成物が Li 過酸化物から Na 超酸化物へと変わり、付随して低い充電過電圧となる。Na 系の革新電池の提案・実証と、Li-Na の対比の化学を体系化の重要性を示唆している。

本研究の基盤となる水溶液系 Na-空気電池の構成を説明する。酸化物系セラミックスのナシコン (NASICON, $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) をセパレータとして用い、金属 Na が配置された負極側に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担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 以下のとおりである。



ナシコンは室温で $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 台に達する高いイオン伝導度を有し、室温での金属 Na や強アルカリ性溶液との接触にも安定である。こ

れらの特徴により、水溶液系 Li-空気電池におけるセラミックス・セパレータの腐食、相対的に低いイオン伝導度による出力の制限を解決もしくは改善できる。上記の反応から算出されるエネルギー密度は 2,080 Wh/kg である。この値には、電極やセパレータその他の構成材などの重量を含まないものの、実用 Li イオン電池の究極可到達エネルギー密度 250 Wh/kg の壁を破る可能性を秘めている。Li 系と比較して未だ厚い固体電解質膜を用いているにも関わらず、Li 系を上回る出力密度が得られている (Hayashi, PCT/JP2013/005378)。

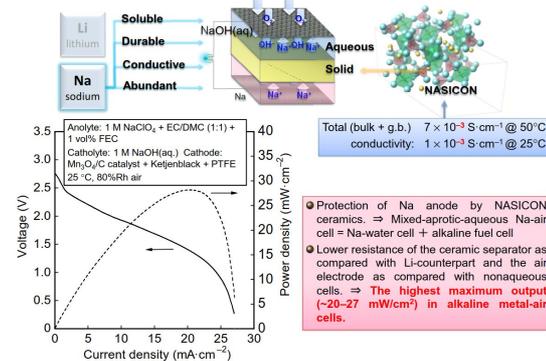


図 1 水溶液系 Na-空気電池の特徴

2. 研究の目的

セラミックス材料・金属材料学のアプローチからの、Na-空気電池の構成部材ごとに新機軸の検討をおこなった。将来的な出力密度の数値目標は 100 mW/cm^2 であり、 60 m^2 (肺の表面積に相当)の有効面積の電池で、 60 kW (自動車の急加速に相当)を出力が得られる値に相当する。このための道筋を得ることを目的としている。またこれらの新機軸は、Li 系の類似電池や、室温型 Na-S 電池に発展可能であり、Li 系-Na 系の化学の体系化に寄与する。

3 及び 4 節での構成は下記のとおりである。(a)、(b)では、「空気極」の性能向上や、材料のマッチングを検討している。特にナノポラス構造をもつ多孔質金属材料を本系で初めて導入した。また、非水系に比べて水溶液系の利点を明確にするための実証実験を行っている。また、(b)では、負極側の電解液にイオン液体の検討を本系で初めて行っている。(c)ではセラミックスセパレータ自体の抵抗低減のためのシート化の検討を行っている。(d)では、セラミックセパレータと負極金属 Na の直接接合の検討を行っている。ここでは、当初計画では、Na 負極界面に熔融金属を導入するとしたが、成果を得ることができず、改めて固相同士の界面を再検討することとした。

継続検討としている副課題もあるが、これらの成果を統合することで、Na-空気電池の合理性を明確にし、飛躍的な性能向上が果せるものと期待される。

3. 研究の方法

(1) ナノポーラス金(NPG)空気極を用いた、水系空気電池の直接比較

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る(Peng, *Science* 2012)。本研究においてもAu-Ag合金箔の硝酸溶解による脱合金化によってNPG膜を作成し、水溶液系空気電池へ初めて適用した。貴金属の極小利用の観点から、NPGが水溶液系空気電池にこそ適していることを示す。

また、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。炭素系の電極は、充電時の腐食の抑止が課題であるが、NPGではその問題がないため、理想的な比較検討が可能である。

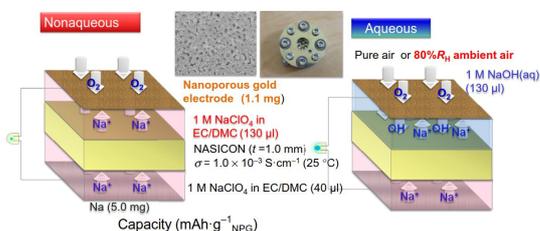


図2 ナノポーラス金電極空気極の導入とセラミックセパレータ型非水系および水系電池の直接比較のための電池構成。写真は、電極SEM像とセルの外観。

(2) 負極電解液および、炭素担体材料および酸化触媒の検討による、水溶液系ナトリウム空気電池性能の向上

空気極には、効率的なORR及びOER反応を起こさせるための高比表面積で適切な構造の担体材料が必要である。この候補として、(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、(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、等の検討を行った。また、氧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 のほかに、 $MnCr_2O_4$ 系触媒の効果を検証した。

負極電解液は、原理実証に用いたカーボネート系に加えて、エーテル系およびイオン液体の効果の検討を行った。このようなイオン液体-水溶液複合系を構成できる事も、セラミックセパレータ分離型構造の優れた特徴である。

(3) 気密Naイオン伝導セラミックスシートの作成

水溶液系空気電池では、空気極の電極抵抗が低いため、セラミックセパレータの抵抗寄与がすでに最大になりつつある。そこで、電

解質の単純な厚み低減が電池の全抵抗減少に有効であると考えた。

セラミックセパレータには、二つの電解液を物理的に隔てるための緻密性が重要である。Li系も含めていくつかの検討例がみられるが、完全気密性に達している(実証)している例はない。

電解質のシート成形法による作成プロセスは、研究分担者の東北大高村教授のグループに協力いただいた。焼結助剤のNa-Nbリン酸ガラスの効果を検討した。シートの気密性については自作の装置でガス透過試験を行った。

(4) Naイオン伝導材料と金属Na界面輸送特性の検討

金属Naと固体電解質NASICONの界面における輸送特性に着目した。このような系では十分に低い界面抵抗やデンドライト短絡の抑止が確保されねばならない。そこで $Na(s)|NASICON|Na(s)$ の対称セルを構成して評価を行った。

(5) 高速ナトリウムイオン伝導体探索

本質的に電池の性能や構造、動作概念に至るまでを決定する要素は、固体電解質材料である。NASICON系、 β -アルミナ系結晶は、古くから知られる材料ではあるが、実用化自体には成功した経緯から、高速Naイオン伝導体の研究は長期間停滞している。Li系のガーネット系、ペロブスカイト系の結晶での成功例を参考として、Na系新規材料の探索を、長期的な視野で継続的に行うこととした。

4. 研究成果

(1) ナノポーラス金(NPG)空気極を用いた、水系空気電池の直接比較

今回得られた容量は、Na重量当たり 10^3 mAh/g、NPG重量当たり 10^4 mAh/g台であり、NPGを水溶液系電池に適用することで、質量当たりの容量の制限から解放されることを実証した。非水系の場合は、NPGの空隙体積で制限されるため、NPG重量当たり10 mAh/g以下となってしまう。

電池構造中の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-空気電池との比較では、起電力、出力、容量、水分を含む大気への非感受性のすべての面で、優れていた。すなわち、有機電解液と負極を保護する本構造用の優位性、大気中での動作での優位性を示す結果となった。

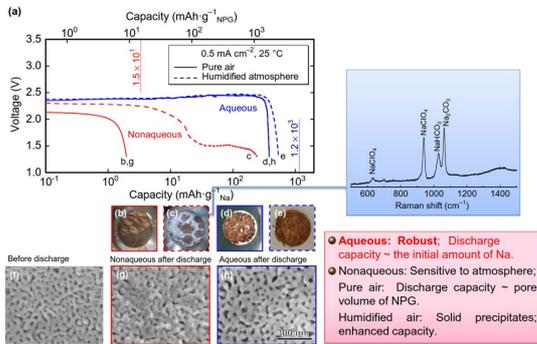


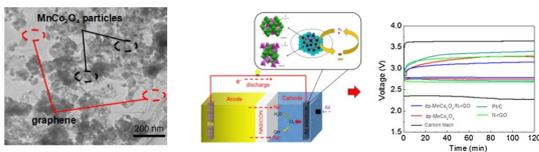
図 3 水溶液系および非水系電池の純空気および加湿大気中での放電特性。

非水系では、空気極の抵抗が大部分であり、大気中運転での、電解液の分解や固体塩の析出等の問題を内包していることが分かった。またセラミックセパレータに起因する抵抗は無視できる程度に少なかった。一方水溶液系では、最も大きな抵抗成分がセラミックセパレータであり、その抵抗低減の重要性を明らかにした。

(2) 負極電解液および、炭素担体材料および酸化触媒の検討による、水溶液系ナトリウム空気電池性能の向上

水溶液系での ORR および OER に関して、従来材料の活性炭に比較して、CS と MP 担体が優れた酸素還元特性を示した。理由として、微細な Mn₃O₄ の担持が可能であること、および、溶存酸素拡散に有利な微構造を有していることが挙げられる。加えて、MP の貫通メソ孔の、酸素発生反応時の酸素ガス拡散の促進への寄与が示唆された。

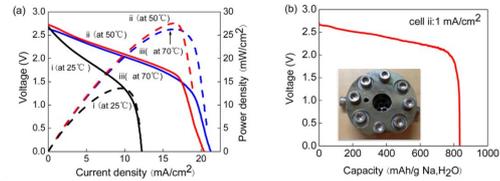
また、MnCo₂O₄ を N 添加グラフェンと複合化させた触媒では、Pt/C 触媒よりも優れた ORR および OER 特性を得ることができた。



Spinel-type MnCo₂O₄ / N-doped reduced graphene oxide catalyst: comparable ORR and superior OER compared to Pt/C catalyst.

図 4 MnCo₂O₄/N 添加グラフェン複合化触媒とその ORR および OER 特性への効果。

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イオン液体 Na[FSA-C₂C₁im][FSA]を導入した。その結果、負極の利用効率 100%を達成した。カーボネート系やエーテル系電解液で生じる、SEI の生成と特にその成長を抑止できることが示唆された。また、70 の比較的高温領域でも安定に動作させることを実証した。



Ionic liquid Na[FSA-C₂C₁im][FSA]: Liquid with conductivity of 5.4 mS cm⁻¹ @ 298 K [C₂C₁im⁺: 1-ethyl-3-methylimidazolium; FSA⁻: bis(fluorosulfonyl)amide]

- The ceramic-decoupling structure enables the incorporation in the anode compartment.
- Operable at as high as 80 °C, at which carbonate- and ether-based electrolytes are unstable.
- ~100% utilization of the Na anode under the discharging.

図 5 イオン液体を負極に導入した系の放電特性。

(3) 気密 Na イオン伝導セラミックシート の作成

バインダー等多種の添加材が加えられるシート成型試料では、焼結助剤なしでは、完全緻密化は困難であった。しかし、Na-Nb リン酸ガラスを焼結助剤として適量添加することで、緻密化が飛躍的に進行し、半透明化した厚さ約 35 μm のシートを得ることができた。ガス透過試験では有意なリークが検出されなかった。全伝導率は最も高い試料で、25 °C で 4.4 × 10⁻⁴ Scm⁻¹ を示し、典型的なバルク緻密体の ~1/3 の値であった。Na-Nb リン酸ガラス添加は、通常のパルク体の焼結温度 (>1200 °C) に比較して低温 (~1100 °C) で緻密化に有効であることが示された。

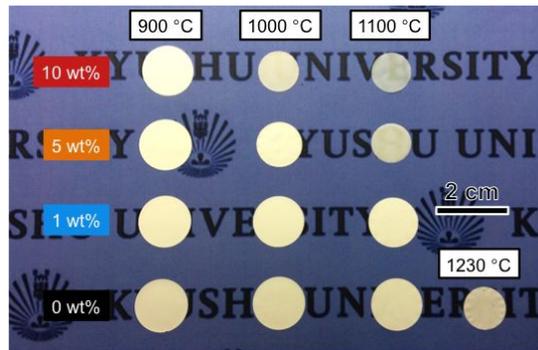


図 6 Na-Nb ガラスの添加量および焼結温度を変えた、焼結 NASICON シートの外観。

(4) Na イオン伝導材料と金属 Na 界面輸送特性の検討

Na/NASICON 界面を圧着によって形成した。圧力 30 MPa における界面抵抗率は Li 系の同等の系比較して十分小さな面積抵抗率を示した。Li 系より優れる部分的な要因として、Na が柔らかいことが挙げられる。また、一般的に界面抵抗が高くなる金属/固体電解質の界面抵抗率が、Na/NASICON において Na/有機電解液系よりも低いことが示された。全固体やセラミック保護型の電池への応用が有効である。

しかし、定電流測定において例えば、25 °C において電流密度 0.7 mA cm⁻² 程度で短絡し、単純な Na/NASICON 界面では dendrite (フィラメント) 成長による短絡を抑止するこ

とができなかった。その解決に向けた検討を継続している。

(5) 高速ナトリウムイオン伝導体探索

ペロブスカイト構造を有する $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ (LLT) の Li^+ を Na^+ に全置換したペロブスカイト構造の $\text{La}_{2/3-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ (LNT) が報告されている、伝導経路幅の拡大による伝導度の向上を期待して、LNT の Ti^{4+} を、より大きなイオン半径を持つ Zr^{4+} に置換した $\text{La}_{2/3-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$ (LNZ) 系に着目し、その合成および電気的特性を評価した。

$x = 0.33$ 試料が最も高い全伝導度を示し、その値は 350°C において $6.2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であった。LNT の文献値より良好な伝導性を示している。バルク伝導度は 350°C で $7.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であり、特に活性化エネルギーは 0.22 eV と $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 系に匹敵する低い値であることが特徴であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件) 全て査読あり

- [1] Yao Kang, Da Zou, Jianyong Zhang, Feng Liang, Katsuro Hayashi, He Wang, Dongfeng Xue, Kunfeng Chen, Keegan R. Adair, Xueliang Sun, “Dual-phase Spinel MnCo_2O_4 Nanocrystals with Nitrogen-doped Reduced Graphene Oxide as Potential Catalyst for Hybrid Na-Air Batteries,” *Electrochimica Acta*, vol.244, pp.222-229 (2017). doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.100Kazuto
- [2] Feng Liang, Takayuki Watanabe, Katsuro Hayashi, Yaochun Yao, Wenhui Ma, Bin Yang, Yongnian Dai, “Liquid Exfoliation Graphene Sheets as Catalysts for Hybrid Sodium-Air Cells,” *Materials Letters* vol.187, pp.32-35 (2017). doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.054
- [3] Taiju Hashimaoto, Katsuro Hayashi, “Aqueous and Nonaqueous Sodium-Air Cells with Nanoporous Gold Cathode,” *Electrochimica Acta* vol.182, pp.809-814 (2015). doi:10.1016/j.electacta.2015.09.153
- [4] Yao Kang, Feng Liang, Katsuro Hayashi “Hybrid sodium-air cell with $\text{Na}[\text{FSA}-\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FSA}]$ ionic liquid electrolyte,” *Electrochimica Acta*, vol.218 119-124 (2016). doi:10.1016/j.electacta.2016.09.113
- [5] Miki Inada, Naoya Enomoto, Junichi Hojo, Katsuro Hayashi, “Structural analysis and capacitive properties of carbon spheres prepared by hydrothermal carbonization,” *Advanced Powder Technology* vol.53, pp.804-809 (2016). doi: 10.1016/j.appt.2016.12.014
- [6] Feng Liang, Katsuro Hayashi, “A High Energy-Density Mixed-Aprotic-Aqueous

Sodium-Air Cell with a NASICON Ceramic Separator and a Porous Carbon Electrode,” *The Journal of Electrochemical Society* vol. 162, pp. A1215-A1219 (2015). doi: 10.1149/2.0421507jes

- [7] Koganei, Toshihisa Oyama, Miki Inada, Naoya Enomoto, Katsuro Hayashi, “C-axis oriented β ”-alumina ceramics with anisotropic ionic conductivity prepared by spark plasma sintering,” *Solid State Ionics* vol. 267, pp. 22-26 (2014). doi:10.1016/j.ssi.2014.09.003

[学会発表](計28件)

主要発表

- [1] 豊村 直人, 長谷川 丈二, 稲田 幹, 林 克郎, “ジルコン酸ナトリウムランタンセラミックスの作製と電気的特性,” 第55回セラミックス基礎科学討論会 2017/1/12, 岡山コンベンションセンター(岡山県岡山市)
- [2] 大久保 圭祐, 稲田 幹, 長谷川 丈二, 榎本 尚也, 林 克郎, “焼結助剤によるテープキャストNASICON膜の緻密化,” 第55回セラミックス基礎科学討論会, 2017/1/12 岡山コンベンションセンター(岡山県岡山市)
- [3] 林 克郎, “NASICON セラミックス分離型ナトリウム-空気電池,” 第6回九州若手セラミックフォーラム(KYCF-6) & 第6回窯業基礎九州懇話会 2016/8/27 (2016/8/26-8/27), ルートイングランティア大宰府(福岡県大宰府市)招待講演
- [4] 河原 圭, 稲田 幹, 榎本 尚也, 林 克郎, “電気化学抽出による硫黄/炭素複合材料の合成,” 日本セラミックス協会2016年年会 2016/3/14 早稲田大学西早稲田キャンパス(東京都)
- [5] 井田 大達, 林 克郎, 稲田 幹, 榎本 尚也, “水溶液系 Na-空気電池の空気電極性能に及ぼすカーボン材料の効果,” 第54回セラミックス基礎科学討論会 2016/1/8, アバンセ(佐賀県立男女共同参画センター・佐賀県立生涯学習センター)(佐賀市)
- [6] Katsuro Hayashi, “Utilization of abundant elements: from multifunctional calcium aluminate ceramics to sodium-air batteries,” Kunming University of Science and Technology, PR China (Special Seiner in Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology & Engineering Laboratory for Advanced Batteries and Materials of Yunnan Province, 2015/11/17.
- [7] Katsuro Hayashi, “Aqueous and Nonaqueous Sodium-Air Cells with Ceramic Separator,” I²CNER Institute interest seminar, 2015/6/25, 九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所, 依頼講演
- [8] 林 克郎, “セラミックス・セパレータ型

ナトリウム系電池への取り組み,” 第 61 回
日本化学会中国四国産学連携科学フォー
ラム 2015/4/20 広島大学(東広島市) 依
頼講演

- [9] 林 克郎, 橋本 泰樹, 梁 風,
“NASICON セパレータを用いた非水系-水
溶液系 Na-空気電池,” 第 55 回電池討論会
2014/11/20 (京都市)

〔図書〕(計 1 件)

- [1] 林 克郎 “ナトリウムイオン伝導体 “-
アルミナおよび NASICON の緻密化,” 技
術情報協会 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 分担

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

- [1] 九州大学 研究者情報 林克郎,
<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K005451/index.html>
[2] 研究者ソーシャルネットワークサイト
Research Gate Katsuro Hayashi 個人ページ
https://www.researchgate.net/profile/Katsuro_Hayashi

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 克郎 (HAYASHI, Katsuro)
九州大学・工学研究院・教授)
研究者番号：90397034

(2) 研究分担者

高村 仁 (TAKAMURA, Hitoshi)
東北大学・工学研究科・教授
研究者番号：30250715