

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17923

研究課題名(和文) 全固体Na 空気電池の開発

研究課題名(英文) Development of all-solid-state sodium-air battery

研究代表者

猪石 篤(Inoishi, Atsushi)

九州大学・エネルギー基盤技術国際教育研究センター・助教

研究者番号：10713448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：Na₃Zr₂Si₂P₀1₂は、ナトリウム金属に対して化学的に安定であり、負極として使用可能であるが、固体電解質に粒界が多く存在すると、充放電中に粒界で金属が析出し、電圧が不安定になることが分かった。正極については、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃とNa₃Zr₂Si₂P₀1₂との反応性を検討したところ、800℃でXRDパターンから位相が観測され、両者が反応することが分かった。理想的な全固体電池の界面構築を狙って、Na_{2.6}V_{1.6}Zr_{0.4}(P₀₄)₃の単一材料で全固体電池を作製した。25℃で充放電試験を行ったところ、電極と電解質間の界面抵抗が無視できるほど小さいことが確認された。

研究成果の概要(英文)：Na₃Zr₂Si₂P₀1₂ solid electrolyte is the chemically-stable against Na metal. However, cell voltage become unstable when the Na metal is used as anode, if the porosity of the electrolyte is high. The reactivity of Na₃Zr₂Si₂P₀1₂ with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ air electrode was studied. When the calcination temperature is higher than 800℃, the reaction is occurred. In order to make ideal interface between electrode and electrolyte, all-solid-state sodium battery with a single material was studied by using Na_{2.6}V_{1.6}Zr_{0.4}(P₀₄)₃. The Pt/Na_{2.6}V_{1.6}Zr_{0.4}(P₀₄)₃/Pt cell showed very low interfacial resistance at room temperature.

研究分野：固体電気化学

キーワード：ナシコン ナトリウム

1. 研究開始当初の背景

電力平準化や各種電源への搭載を目的として高エネルギー密度蓄電池の開発が望まれている。ナトリウムはリチウムよりも資源量が3桁以上多く、Na系電池はLiイオン二次電池に代わる次世代電池として注目されている。特に、Na空気電池は正極活物質として空気を使い、正極活物質の重量を無視できるため、エネルギー密度が極めて大きい。これまでNa空気電池に関しては水溶液や有機電解液を電解質に用いた報告があるが、全固体のNa空気電池はこれまで報告されていないものの、安全性、物理的・化学的安定性の観点から、全固体Na空気電池は次世代の蓄電池として最も開発が望まれる形式の一つといえる。

2. 研究の目的

全固体電池を構築する上でまず抵抗が大きい部分は電解質抵抗であるが、各種Naイオン伝導体は高速イオン伝導体の代表格であり、室温でも非常に大きな電導度(約 10^{-3} S cm^{-1})を有している。これまで全固体Na空気電池の報告がない理由として、電極と電解質界面の抵抗が大きいということが挙げられる。NASICONに代表されるNaイオン伝導体の電解質抵抗は固体電解質としてはかなり低く、電極材料そのものについても電気伝導度は低いもの、これらを接合する際には大きな接触抵抗が生まれる。電解質が溶液の場合は電極細孔内に染み込むことができるが、固体界面では接触面積が小さくなる上に、電極材料と電解質材料が化学的に反応を起こし、大きな界面抵抗が観測される。そこで本研究では、全固体デバイスにおける電解質電極界面の理想的なイオン伝導パスを設計することを目指した。

3. 研究の方法

(1)全固体Na - 空気電池

固体電解質であるNASICON($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_{12}\text{O}_{42}$)粉末は、固相法またはゾルゲル法によって作製した。正極として、NASICONのペレット(直径19 mm、厚み1 mm)も白金薄膜をスパッタで取り付けた。反対面にNa金属を押し当て、HSセル(株宝泉製)に封入し、電池とした。正極と固体電解質の間の反応性を確認するために、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ とNASICONを重量比1:1で混合した粉末を所定温度で焼成し、XRD測定を行った。

(2)単一材料からなる全固体Na電池

電池材料である $\text{Na}_{3-x}\text{V}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x=0 \sim 0.5$)は、固相法により合成した。所定量の Na_2CO_3 、 V_2O_5 、 ZrO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を混合し、300で焼成し、その後、900 ~ 1000にてアルゴン中で焼成した。焼結したペレット(直径9 mm、厚み1 mm)の両面に白金スパッタを施し、HSセル内に封入した。電池性能は、定電流充放電試験、交流インピーダンス法による

電気伝導度測定等を用いて行った。

4. 研究成果

(1)全固体Na - 空気電池の試作(固体電解質 - 電極界面の課題抽出)

まずは、全固体Na - 空気電池の開発に向けた材料レベルでの検討を行った。典型的なナトリウムイオン伝導性固体電解質である $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_{12}\text{O}_{42}$ (NASICON)は、ナトリウム金属に対して化学的に安定であり、負極として使用可能であるが、固体電解質に粒界が多く存在すると、充放電中に粒界で金属が析出し、電圧が不安定になることが分かった。NASICONの合成方法を検討した結果、固相法では緻密度が不十分である一方、ゾルゲル法により作製すると十分な緻密度が得られ、充放電中の電位も安定した。実際に白金電極で全固体Na - 空気電池を作製すると放電できることが分かった。一方で、正極については、典型的な燃料電池正極であり、酸化還元触媒機能と高い導電性を持つペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ とNASICONとの反応性を検討した。混合した粉末を焼成したところ、800でXRDパターンから位相が観測され、両者が反応することが分かった。700以下では電解質と電極の焼き付け温度としては不十分で、十分な接合が難しいと考えられる。

(2)単一材料による全固体Na電池の作製

正極及び負極として機能するNaイオン電池用電極材料として、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)が知られている。この材料はNa挿入によって $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ のレドックス(1.6 V対Na金属) Na脱離によって $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ のレドックス(3.4 V対Na金属)が可能である。従って、固体電解質として動作可能であれば、単一材料で正極、負極、固体電解質が完結し、理想的な全固体電池界面を構築できる。まずは、白金集電体を取り付けたNVPの電気伝導度を測定した。セルの模式図を図1に示す。交流インピーダンス法でアルゴン中での電気伝導度を測定すると、室温で 10^{-7} S cm^{-1} オーダー、100で 10^{-5} S cm^{-1} オーダーであった。図1と同じ形の

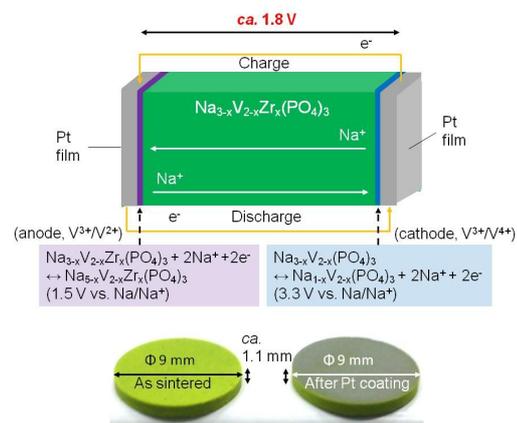


図1 $\text{Na}_{3-x}\text{V}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ を用いた全固体Naイオン電池の模式図(上)と写真(下)^[1]

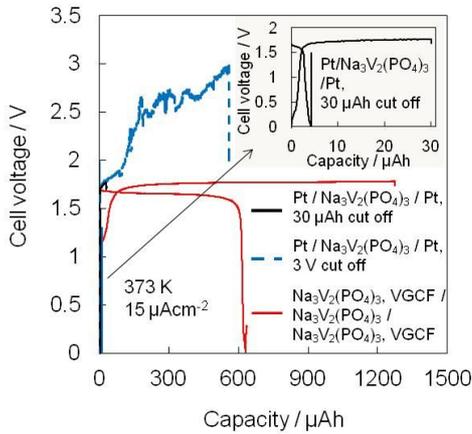


図2 各種条件で作製したNVP全固体電池の充放電曲線^[1]

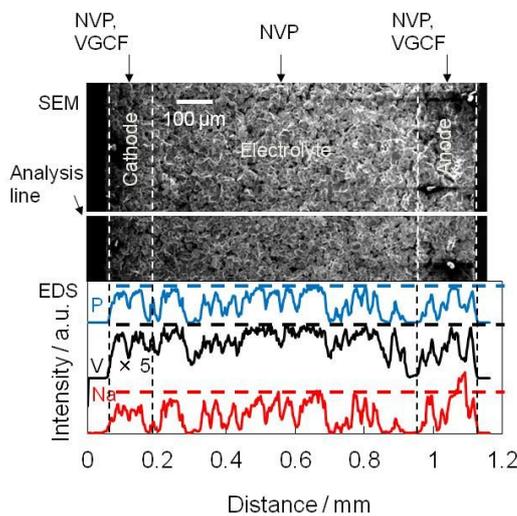


図3 三層セル (Pt / NVP, VGCF / NVP / NVP, VGCF / Pt) の充電後の断面 SEM 画像と EDS 分析結果^[1]

セル (Pt/NVP/Pt) で、100 にて充放電試験を行い、充放電可能であることが分かった。また、両端に VGCF カーボンを混合した電極層、中央部を純粋な NVP とした三層のセル (Pt / NVP, VGCF / NVP / NVP, VGCF / Pt) を作製し、100 にて充放電を行ったところ、容量が大幅に増大した (図 2) ことから、NVP が電極反応を起こすか否かは、導電助剤 (カーボンや白金等) との接触によって決まることが明らかとなった。つまり、NVP について、活物質の領域と電解質の領域を、セルの作製方法によって作り分けることが分かった。これを確認するため、三層のセル (Pt / NVP, VGCF / NVP / NVP, VGCF / Pt) を 100 にて充電後、クエンチし、断面を SEM-EDS で観察した。負極側で Na が増大し、正極側で Na の減少が確認された (図 3)

純粋な NVP では室温での十分な Na イオン伝導度が得られなかったため、V サイトへの Zr の添加を行った。典型的な NASICON 固体電解質 ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) では主成分として Zr を含んでおり、この $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ と NVP の中

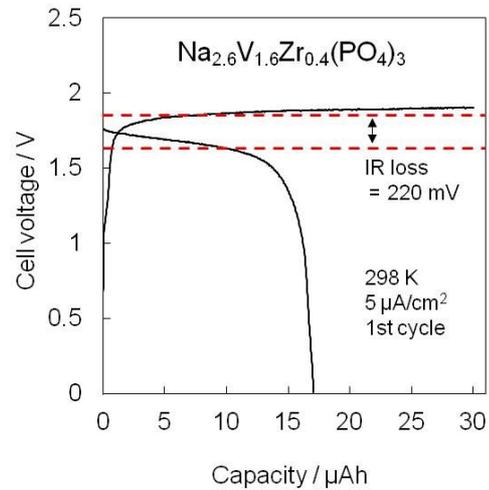


図4 Pt/ $\text{Na}_{2.6}\text{V}_{1.6}\text{Zr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ /Pt 全固体 Na イオン電池の室温充放電曲線^[1]

間的な組成で高いイオン伝導度と、単一材料による全固体電池の構築の両立を狙った。Zr の添加量を変化させた結果、幅広い組成で NASICON の固溶体が合成でき、 $\text{Na}_{2.6}\text{V}_{1.6}\text{Zr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ で $4.9 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ の比較的高い電気伝導度が得られた。 $\text{Na}_{2.6}\text{V}_{1.6}\text{Zr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ を用いて 25 にて充放電試験を行ったところ、 $5 \mu\text{Acm}^{-2}$ にて充放電できることが分かった (図 4)。この材料のバルク電気伝導度から計算される電池の IR ドロップは 110 mV であり、実際の電池の充放電過電圧の 220 mV (= 110 mV × 2) とほぼ一致した。このことから、電極と電解質間の界面抵抗が無視できるほど小さいことが確認された。自己放電について検討するため、このセル (Pt / $\text{Na}_{2.6}\text{V}_{1.6}\text{Zr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ / Pt) を充電した後、開回路電圧の経時変化を観測した。5 日経過した後も 1.7 V 以上の起電力を保持し、電子伝導による内部短絡はほとんどないことが分かった。さらに、このペレットの片面に直接 Na 金属を張り付けた Na 金属電池 (Na / $\text{Na}_{2.6}\text{V}_{1.6}\text{Zr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ / Pt) を作製し、

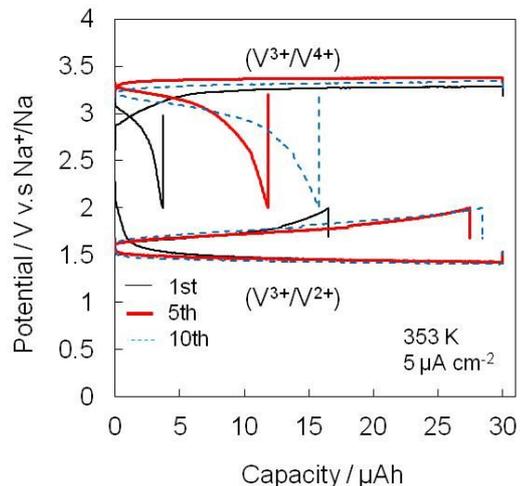


図5 Na/ $\text{Na}_{2.6}\text{V}_{1.6}\text{Zr}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ /Pt 全固体 Na 金属電池の充放電曲線^[1]

80 で充放電試験を行ったところ、 V^{3+}/V^{2+} のレドックス(約 1.5 V)、 V^{3+}/V^{4+} のレドックス(約 3.3 V)を明瞭に観測でき、全固体 Na 金属電池として動作することが分かった(図 3)。この電池において、動作温度は 80 としているが、これは Na 金属との接合界面の抵抗が大きく、室温動作が困難であるためである。

全固体 Na - 空気電池では、Na 金属と固体電解質の界面、空気極と固体電解質の界面が存在し、それぞれが大きな抵抗を持つが、電極と固体電解質の組成を単一にし、余分な抵抗を除去することで室温での電池動作が可能になった。したがって、全固体 Na - 空気電池の開発には、空気極と固体電解質の間の界面制御が大きな課題となることが明らかとなった。

[1] A. Inoishi, T. Omuta, E. Kobayashi, A. Kitajou, S. Okada, *Adv. Mater. Int.*, 2017, **4**, 1600942-1600946.

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 1 件)

1. Atsushi Inoishi, Takuya Omuta, Eiji Kobayashi, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "A Single-Phase, All-Solid-State Sodium Battery Using $Na_{3-x}V_{2-x}Zr_x(PO_4)_3$ as the Cathode, Anode, and Electrolyte", *Advanced Materials Interfaces*, 2017, **4**, 1600942-1600946. 査読有
DOI: 10.1002/admi.201600942

[学会発表](計 6 件)

1. 猪石 篤, 吉岡勇登, 大牟田拓也, 小林 栄次, 喜多條 鮎子, 岡田 重人, $Li_{1.5}Cr_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ 単相型全固体リチウムイオン電池の低温動作特性, 電気化学会第 84 回大会, 首都大学東京, 東京都八王子市, 2017 年 3 月 25 日
2. 猪石 篤, 吉岡勇登, 大牟田拓也, 小林 栄次, 喜多條 鮎子, 岡田 重人, 単相型酸化物系全固体 Li イオン電池の高速充放電特性, 第 42 回固体イオニクス討論会, 名古屋国際会議場, 名古屋市, 2016 年 12 月 6 日
3. 猪石 篤, 小林 栄次, 喜多條 鮎子, 岡田 重人, All-Solid-State Sodium-Ion Battery with Nasicon, United States of America, 2016 年 10 月 7 日
4. 猪石 篤, 大牟田拓也, 小林 栄次, 喜多條 鮎子, 岡田 重人, $Na_3V_2(PO_4)_3$ への異元素添加による電気伝導度向上と単相型全固体電池特性への影響, 電気化学会第 83 回大会, 埼玉工業大学, 埼玉県深谷市, 2016 年 3 月 31 日
5. 猪石 篤, 大牟田拓也, 小林 栄次, 喜多條 鮎子, 岡田 重人, ナシコン単層全固体

リチウムイオン電池及びナトリウムイオン電池の電気化学特性, 第 41 回固体イオニクス討論会, 北海道大学, 札幌市, 2015 年 11 月 27 日

6. 猪石 篤, 大牟田拓也, 小林 栄次, 喜多條 鮎子, 岡田 重人, ナシコン単層全固体ナトリウムイオン電池の電気化学特性, 第 56 回電池討論会, ウィンクあいち, 名古屋市, 2015 年 11 月 11 日

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
岡田研究室ホームページ;
<http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/dv07/dv07j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
猪石 篤 (INOISHI, Atsushi)
九州大学・エネルギー基盤技術国際教育研究センター・助教
研究者番号: 10713448

(2) 研究分担者
該当なし ()

研究者番号:

(3) 連携研究者
該当なし ()

研究者番号:

(4) 研究協力者
該当なし ()