

●全固体ナトリウムイオン電池向け酸化物系固体電解質の開発 Development of Oxide-Based Solid Electrolytes for All-Solid-State Sodium-Ion Batteries

名取 孝章
Takaaki Natori

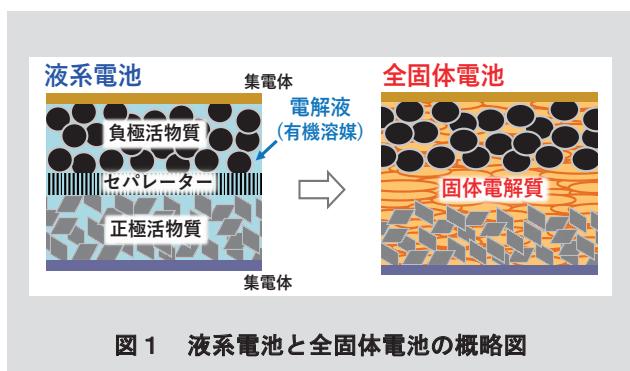
Keyword : Sodium-ion battery, Solid electrolyte, Inorganic material, NASICON, Sintering

1 緒言

電気自動車（EV）や再生可能エネルギーの普及により、リチウムイオン電池（LIB）市場は急速に拡大している。LIBは高いエネルギー密度を持ち幅広い用途で利用されているが、市場拡大に伴い、リチウム資源の偏在による供給リスクへの懸念が高まりつつある。そこで、LIBに代わる新たな二次電池として、リチウムの代わりに資源量が豊富で安価なナトリウムを用いたナトリウムイオン電池（SIB）の実用化が進んでいる。

また近年、電池の安全性や高出力・高容量化を追求する中で、全固体電池が注目されている。全固体電池は、液系電池の電解質として用いられている有機電解液を、固体電解質に置き換えた電池（図1）である。高温や低温での電解質の安定性が高く、発火のリスクや漏洩のリスクを低減でき、安全性の向上が期待できる。加えて、電池の高出力化や急速充放電といった特性向上も期待できる¹⁾。しかし、これらの特長を実現するためには、安定性が高く、かつ、イオンが効率よく移動できる固体電解質の開発が不可欠である。このような背景から、全固体電池の実用化に向けて、硫化物、酸化物や高分子といった様々な固体電解質が検討されている。その中でも酸化物系固体電解質は、大気中で安定であり、安全性が高いという特長がある。

そこで当社では、無機酸化物であるリン酸ジルコニウムに着目し、全固体SIB向けの固体電解質の開発を進めてきた。その開発内容について報告する。



2 高イオン伝導性固体電解質の開発

2.1 リン酸ジルコニウム

リン酸ジルコニウムは、ジルコニウムのリン酸塩化合物であり、当社では消臭剤や抗菌剤などの様々な用途に展開している。リン酸ジルコニウムには層状の2次元構造を有するもの（図2(a)）やNASICON型と呼ばれる3次元構造を有するもの（図2(b)）がある。その中でも、NASICON型のリン酸ジルコニウムはナトリウムイオン伝導性に優れることができており²⁾、SIB向けの固体電解質として有望である。そのため、NASICON型リン酸ジルコニウムに着目し、その組成および結晶構造を最適化することにより、高イオン伝導性を有する酸化物系固体電解質（N-IE-101）を開発した（図3）。そのイオン伝導性および他の電気化学特性評価の結果について以下に紹介する。

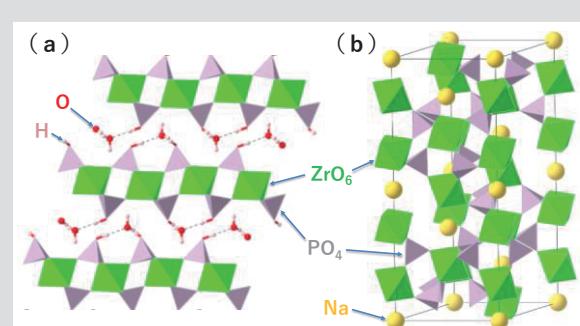


図2 (a) $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および (b) $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ の結晶構造



図3 N-IE-101粉末および焼結体の外観

2. 2 イオン伝導性の評価

交流インピーダンス測定によって、N-IE-101 のイオン伝導率を算出した。N-IE-101 粉末を金型に充填し、一軸プレスによりコイン状に圧粉したのち、焼成炉で 1300°C、4 h 焼成することで焼結体を得た。その焼結体の表面に電極として金を蒸着し、交流インピーダンス測定に用いた。温度制御には恒温槽を用いて測定を実施した。また、イオン伝導率 σ は、Cole-Cole プロットにおける円弧の右側の終端の値を焼結体の抵抗 R とし、式 (1) を用いて算出した。

$$\sigma = (t/A) \times (1/R) \quad \cdots (1)$$

σ : イオン伝導率 (S/cm)

t : 焼結体の厚さ (cm)

A : 電極 (金蒸着面) の面積 (cm²)

R : 焼結体の抵抗 (Ω)

図 4 にイオン伝導率の測定結果を示す。N-IE-101 のイオン伝導率は、25°C で、実用レベルである 1×10^{-3} S/cm を上回る 6×10^{-3} S/cm という高い値を示した。

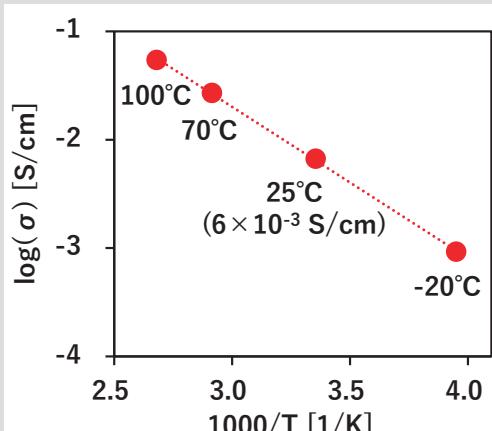


図 4 N-IE-101 のイオン伝導率

2. 3 電子伝導性の評価

電池において、正極と負極の間の電解質層（セパレーター層）は、短絡あるいは自己放電しないよう、電子が流れないことが必要である。そのため、電解質層に用いる固体電解質の電子伝導性は低いほうが好ましい。そこで、N-IE-101 の電子伝導率を直流分極測定により算出した結果を以下に示す。

2. 2 同様の手順で両面に金蒸着した焼結体を作製し、直流分極測定に用いた。図 5 に 25°C、電圧 1 V 印加条件で 2 h 測定した直流分極測定の結果を示す。定常電流値から式(2)を用いて電子伝導率 σ_e を算出すると、 2×10^{-10} S/cm であり、十分に低いことを確認した。

$$\sigma_e = (t/A) \times (I/V) \quad \cdots (2)$$

σ_e : 電子伝導率 (S/cm)

t : 焼結体の厚さ (cm)

A : 電極 (金蒸着面) の面積 (cm²)

I : 定常電流 (A)

V : 電圧 (V)

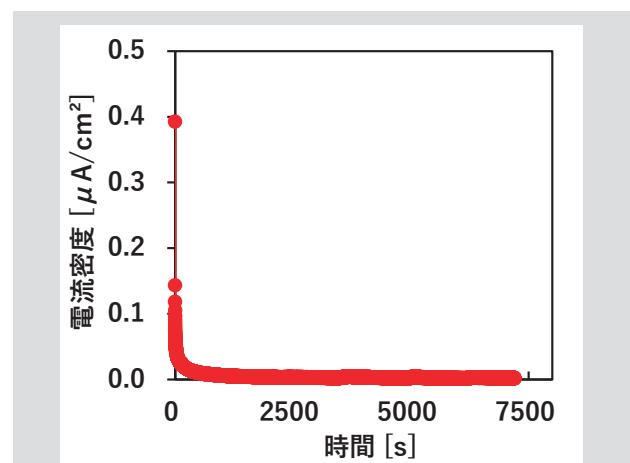


図 5 N-IE-101 の直流分極測定結果

2. 4 電位窓の評価

電解質の電位窓が広いほど、分解せずに安定して使用できる電圧範囲が広がるため、適用できる電極材料の選択肢が増えて好ましい。そこで、N-IE-101 の電位窓をサイクリックボルタメトリー (CV) 測定によって評価した。2. 2 と同様の手順で焼結体を作製したのち、片方の焼結体表面に電極として金を蒸着し、もう片方の表面に金属ナトリウムを圧着させ、CV 評価に用いた。図 6 に 25°C、1 mV/s の条件下、-0.1 V vs. Na⁺/Na から 5.0 V の範囲を走査した結果を示す。0 V を中心とする酸化還元電流はナトリウム金属の溶解析出に起因し、0.3 V を中心とする小さな酸化ピークは、Au-Na 合金の分解に起因する³⁾。前述した箇所以外に酸化還元電流が確認されないことから、N-IE-101 は少なくとも 0 から 5.0 V の電圧範囲で安定であるとわかった。

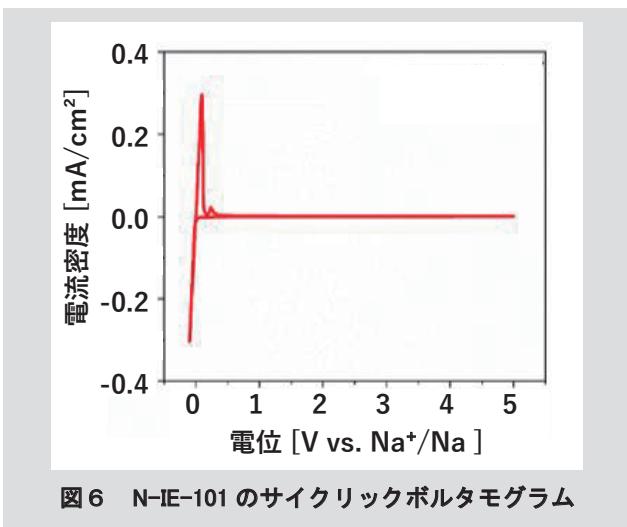


図6 N-IE-101 のサイクリックボルタモグラム

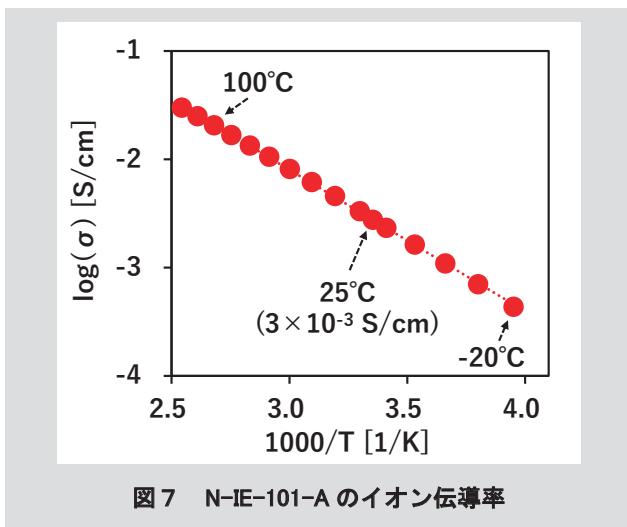


図7 N-IE-101-A のイオン伝導率

3 焼結温度の低減

3.1 焼結温度の低減

酸化物系固体電解質は、硬くてもろいことから、電池製造時の固体電解質同士や固体電解質-電極間の界面形成に課題がある。課題解決手段の一つとして、焼結により良好な界面を形成する方法が検討されている。しかしながら、その焼結工程の温度が高いと、電極材料の熱分解や固体電解質-電極界面での副反応による抵抗増大が懸念される⁴⁾。それらを抑制するために、N-IE-101 の焼結温度の低減を検討した。適切な焼結助剤と組み合わせることで、イオン伝導性を保つつゝ、焼結温度の低減を図った^{5,6)}。評価結果を以下に紹介する。

3.2 イオン伝導性の評価

交流インピーダンス測定によって、焼結体のイオン伝導率を算出した。N-IE-101 と焼結助剤を混合した粉末 (N-IE-101-A) を金型に充填し、一軸プレスによりコイン状に圧粉したのち、焼成炉で 800°C、12 h 焼成することで焼結体を得た。その焼結体の表面に電極として金を蒸着し、2. 2 と同様の手法で交流インピーダンス測定を行った。図7 イオン伝導率の測定結果示す。N-IE-101-A のイオン伝導率は、25°C で、 3×10^{-3} S/cm という高い値を示した。なお、N-IE-101 のみを同条件で焼結した場合、イオン伝導率は 3×10^{-6} S/cm と低い値であった。焼結助剤を添加することで 800°C でも焼結が進み、電解質粒子同士の良好な界面形成が進んだことで、高いイオン伝導率となったと考える。また、電子伝導率は 2×10^{-9} S/cm と焼結助剤を添加しても十分に低い値であった。さらに電位窓も、焼結助剤を添加することで悪化することなく、0 から 5.0 V の範囲で安定であった。

3.3 ハーフセルの評価

N-IE-101-A を電解質層に用いたハーフセルを作製し、充放電試験を行った。N-IE-101-A の粉末を金型に充填し、一軸プレスによりコイン状に圧粉したのち、焼成炉で 900°C、12 h 焼成することで焼結体を得た。正極活物質の前駆体として NVP ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) ガラス前駆体をエタノール中に分散させ、正極活物質前駆体スラリーを作製した。作製した正極活物質前駆体スラリーを、作製した焼結体の片面にスピンドルコートすることで正極活物質前駆体層を形成した。その後、正極活物質前駆体層が表向きになるように焼結体を白金板上に設置し、水素を 5 % 含んだアルゴン雰囲気中、750°C で 0.5 h 焼成することで、焼結体上に NVP 正極活物質層を形成した。その正極活物質の表面に電極として金を蒸着し、焼結体裏面に金属ナトリウムを圧着させ、測定用セルに封止することで、ハーフセルを作製した。作製したハーフセルのサイクル特性は、25°C、0.1 C (C レートは電池容量 (Ah) に対する充放電电流値 (A) の比率 (A/Ah) を表し、0.1 C は 10 h で充電/放電が完了する电流値) で 80 回 (サイクル) 充放電することで評価した。また、レート特性は、0.05 C、0.1 C、0.2 C、0.5 C、1.0 C に相当する电流密度で、それぞれ 5 サイクル充放電を繰り返し、各サイクルの充放電容量を測定することで評価した。サイクル特性およびレート特性の評価結果をそれぞれ図8 および図9 に示す。図8において、初回充電容量に対して放電容量が低下したが、これは正極活物質の不可逆容量によるものであると考えられる。2 サイクル目以降は、90%以上のクーロン効率を示し、80 サイクル目でも良好な充放電を示した。また図9より、0.05 C から 1.0 C まで充放電速度を上げるために容積は低下する傾向にあるが、1.0 C でも一定の充放電容量を維持した。さらに、最後に 0.05 C に戻したところ、初期の 0.05 C と同等の充放電容量を示した。このことから、充放電速度を上げても開発品の劣化は少ないと考えられる。

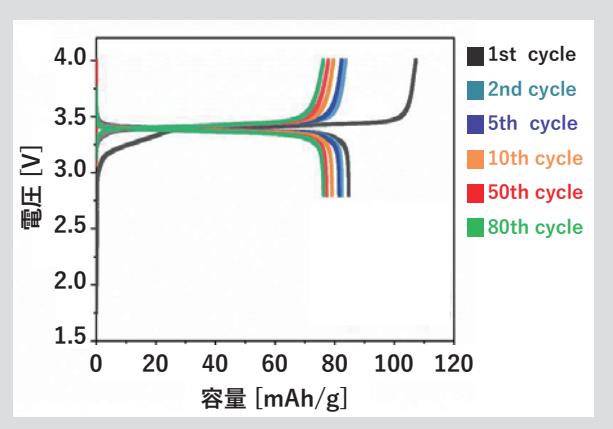


図8 ハーフセルのサイクル特性評価結果

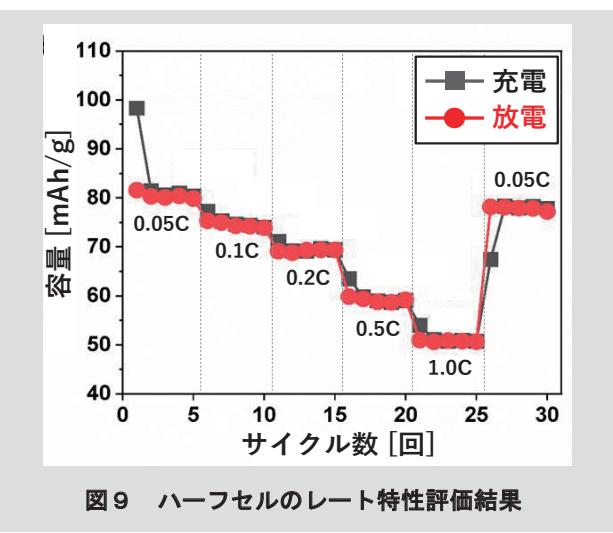


図9 ハーフセルのレート特性評価結果

5 謝辞

本研究は、国立大学法人九州大学 林克郎教授との共同研究として実施した。各評価にあたり、多大なるご協力、ご助言を頂いた同氏に感謝の意を表す。

引用文献

- 1) R. Kanno, *Electrochemistry*, **91**(10), 102001 (2023)
- 2) J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong and J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, **11**(2), 203–220 (1976).
- 3) B. Xun, J. Wang, Y. Sato, S. Jia, S. Ohno, H. Akamatsu, K. Hayashi, *Adv. Energy Mater.*, **15**(4), 2402891 (2024)
- 4) G. Hasegawa, K. Hayashi, *APL Energy*, **1**, 020902 (2023).
- 5) 名取孝章, 仲野朋子, 林克郎, “高イオン伝導性と低温焼結性を両立した全固体ナトリウムイオン電池用酸化物系固体電解質の開発”, 第66回電池討論会予稿集, 3G03 (2025).
- 6) B. Xun, J. Wang, Y. Sato, H. Akamatsu, K. Hayashi, *J. Mater. Chem. A*, **13**, 1766–1771 (2025).

4 まとめ

全固体SIB向けに開発した固体電解質N-IE-101は、25°Cで 6×10^{-3} S/cmという高い伝導性を示し、0から5.0 Vの範囲で安定であることがわかった。また、適切な焼結助剤と組み合わせることで、イオン伝導性を保つつつ、1300°Cから800°Cまで焼結温度を低減させることができた。さらに、N-IE-101-Aを電解質層に適用した全固体SIBは二次電池として動作することを確認できた。以上のことから、本開発品は全固体SIBに適用可能であることがわかった。

今後、電池製造時における焼成コスト低減や取扱い易さの向上を目指して、さらなる焼結温度の低減などの改良を図っていく。また本開発品は、全固体SIB以外にも現行の液系SIB向けに電極添加材やセパレーターのコーティング材などとしても有望であると考えており、用途展開も図っていく。