

大阪科学・大学記者クラブ 御中

(同時提供先：文部科学記者会、科学記者会)

2024年10月2日

大阪公立大学

—全固体ナトリウム電池の実現へ— 実用化レベルの室温導電率を示す塩化物固体電解質を開発

<ポイント>

- ◇全固体ナトリウム電池を実現するための鍵となる、新たな塩化物固体電解質を開発。
- ◇この塩化物固体電解質は、ナノサイズの結晶が塩化物系非晶質中に分散した構造を持つ。
- ◇既存の塩化物固体電解質と比較し、電極との副反応が起こりにくく、室温で実用化レベルの導電率を達成。

<概要>

全固体電池に用いる固体電解質には、高いイオン伝導性を持つことや、正極・負極の活物質と副反応が生じないことが求められます。これまで、硫化物や酸化物を用いた固体電解質の研究が世界中で進められてきましたが、近年では酸化耐性の高い塩化物についても物質探索研究が活発に行われています。

大阪公立大学大学院工学研究科の本橋 宏大助教、塚崎 裕文氏(当時 特任准教授)、作田 敦准教授、森 茂生教授、林 晃敏教授の研究グループは、これまでに開発した塩化物固体電解質 NaTaCl_6 に添加物 Ta_2O_5 を加えることで、室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える導電率を実現しました(図)。

また、この固体電解質は従来のもの比べて、電極活物質との副反応が生じにくく、耐久性などの機械的特性も優れていることが明らかになりました。

本研究成果は、2024年9月24日(火)に国際学術誌「Chemistry of Materials」のオンライン速報版に掲載されました。

塩化物固体電解質は、2018年から論文報告数や特許件数が爆発的に増えており、硫化物や酸化物と同様に固体電解質開発の中心となっています。この状況に対して、本研究ではマイルストーンとなる高機能性の複合体固体電解質を開発しました。引き続き、塩化物複合固体電解質の開発を進めて、日本のプレゼンスを世界に示していきたいと思っております。

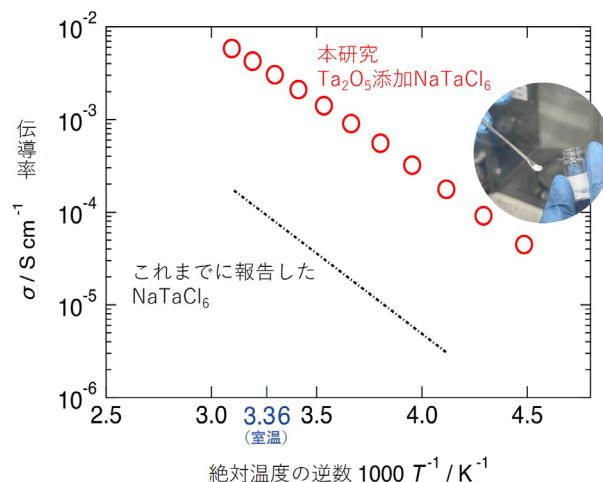


図 塩化物固体電解質における導電率の温度依存性



本橋 宏大助教

<研究の背景>

持続可能な社会の実現に向けて、リチウムイオン電池に代表される二次電池の需要が高まっています。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います。特に、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が注目されており、現在その実用化に向けた研究開発が活発化しています。全固体ナトリウム電池の実用化に向けたキーマテリアルは固体電解質です。固体電解質の中でも、2018年に塩化物が優れたイオン伝導度と酸化耐性、成形性を持つことが報告されて以降、新たな材料群として注目を集めています。

<研究の内容>

本研究では、過去に報告した非晶質系塩化物 NaTaCl_6 に着目しました。ガラス形成則で中間酸化物に属する Ta_2O_5 を添加することにより、室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の導電率を示す塩化物固体電解質 $\text{Na}_{2.25}\text{TaCl}_{4.75}\text{O}_{1.25}$ を見出しました。この固体電解質を詳しく調べたところ、 Ta_2O_5 の添加前と比べて非晶質相の割合が増加することで、室温での導電率が大きく増加したことが分かりました。また、遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法によって合成した $\text{Na}_{2.25}\text{TaCl}_{4.75}\text{O}_{1.25}$ は、Na、Ta、Cl、O から成る非晶質相マトリックス中に、ナノサイズの NaCl と Ta_2O_5 結晶が分散していました。

また、本研究で開発した $\text{Na}_{2.25}\text{TaCl}_{4.75}\text{O}_{1.25}$ 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（例えば Na_3PS_4 や $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ ）や酸化物（ $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ）よりも、高い導電率を持つことがわかりました。さらに、従来の塩化物よりも電気化学的安定性が高いこと、機械的特性に優れることが明らかになりました。

<期待される効果・今後の展開>

本研究では、非晶質相中にナノサイズの結晶が分散した複合固体電解質が、優れた電気化学特性と機械的特性を有することを見出しました。これまでのガラス系や結晶系の固体電解質に加えて、複合体系の固体電解質開発に大きく貢献することが期待されます。今後は、複合固体電解質のイオン伝導機構の解明や、さらなる材料開発に取り組んでいきます。

<資金情報等>

本研究は、再生可能エネルギー最大導入に向けた電気化学材料研究拠点（DX-GEM、JPMXP1122712807）および科学研究費補助金（JP24H02204, JP21H04701, JP19H05816）の支援を受けて実施しました。また、XAFS 測定は佐賀県立北九州シンクロトロン光研究センターの BL11 にて実施されました（no. 152-2302127T）。

<掲載誌情報>

【発表雑誌】 Chemistry of Materials

【論文名】 Fast Sodium-Ion Conducting Amorphous Oxychloride Embedding Nanoparticles

【著者】 Kota Motohashi, Hirofumi Tsukasaki, Shigeo Mori, Atsushi Sakuda, and Akitoshi Hayashi*

【掲載 URL】 <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c02104>

【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
助教 本橋 宏大（もとはし こうた）
TEL : 072-254-9333
E-mail : kota.motohashi@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
TEL : 06-6605-3411
E-mail : koho-list@ml.omu.ac.jp