

結晶化ガラスを用いた全固体 Na イオン二次電池

The All-Solid-State Na Ion Battery Fabricated with Glass Ceramics

Key-words : Glass, Battery, Oxide solid electrolyte, Sodium

山内 英郎・角田 啓・田中 歩

Hideo YAMAUCHI, Kei TSUNODA and Ayumu TANAKA
(Nippon Electric Glass Co. Ltd.)

1. はじめに

全固体 Na イオン二次電池。それはまったく新しく、革新的なデバイスとしてガラスの持つ無限の可能性を引き出すことにより誕生したものである。この誕生は日本電気硝子の企業理念に支えられ“文明の産物”の創造を通して社会に貢献するという創業の精神が底流をなす。

当社、日本電気硝子は特殊ガラスを開発・製造・販売するガラスメーカーである。主要な国内事業所 4 拠点を琵琶湖のある環境豊かな滋賀県に置く。主力であるディスプレイ事業の歴史は古く、ブラウン管テレビから今日では液晶、有機 EL ディスプレイの基板となる大面積で薄いガラスを供給する。また、身近に普及するスマートフォンやタブレットに搭載される化学強化したガラスも手掛ける。目覚ましい成長を遂げるガラスファイバーは樹脂やセメントなどの複合強化材として、電気自動車や建物に欠かせない軽量・高強度を実現しクルマや社会インフラを支える。

生活に身近なコンシューマー分野では結晶化ガラスが多く使用される。結晶化ガラスとは、ガラスを熱処理することでガラス中に結晶を析出させた材料である。この結晶を制御し、大きく結晶成長させると大理石調になり建設資材として使用される (図 1)。

一方で、ナノサイズにすると透明な結晶化ガラスが得られる。こうした材料は耐熱性、かつ透明性に優れるため防火窓や IH 調理器のトッププレートとして使用される。

電子部品の分野においては、光通信の光源を制御するマイクロプリズムや青色 LED の光を白色に変換する蛍光体ガラスなど、光を制御するガラスらしい製

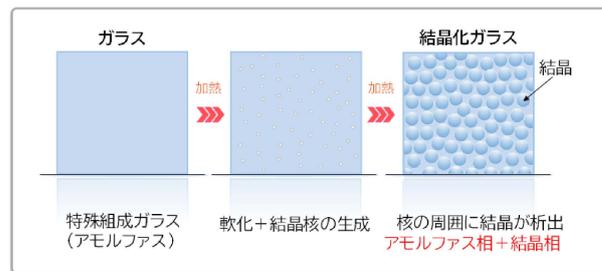


図 1 結晶化ガラスの原理と応用例

品群がある一方、機能が問われる粉末状の製品も数多く手掛ける。この粉末ガラスはデバイスの気密封止や部材同士の接着などに使用され、少量から大量に製造する設備を有する。こうした特殊ガラスを開発・製造する技術が全固体電池を開発する源流にある。

2. 全固体 Na イオン二次電池

地球温暖化防止のため脱炭素・カーボンニュートラルの実現が急務である。2021 年 11 月に開催された COP26 では 1.5℃ 目標 (世界の平均気温上昇を産業革命以前の 1.5℃ に抑制する) を主たる目標として合意し、その達成には 2030 年までに世界の CO₂ 排出量を 2010 年比で 45% 削減し、2050 年までに実質ゼロにする必要性を認識しなくてはならないと明記された。この持続可能な社会の創造のためには、化石燃料を使わないバッテリー EV への移行や、自然エネルギーの活用が考えられる。2015 年に国連サミットで採択された SDGs の目標 7 にも「2030 年までにすべての人が手頃な価格で信頼できるエネルギーを普及させる」と掲げられている。再生可能エネルギーである風力や太陽光により発電したエネルギーを電池に蓄え、この電池をエネルギーキャリアとして輸送やインフラに使うのが有効な手段である。これらの手段により、2030 年までに蓄電池は CO₂ 排出量の 30% 削減を可能になると見込まれており、大容量の蓄電池の急拡大が求められている¹⁾。一方で、この蓄電池の急拡大は、すでに多方面で議論されている Li イオン二次電池の課題がより深刻なものになることが予想される。一つは資源の問題である。Li イオン二次電池の需要が増えるに伴い、レアメタルである Li や Co などの原料の供

給不足が生じ価格高騰と資源確保が問題となっている。もう一つは安全性の問題である。現行のLiイオン二次電池は電解液に可燃性の有機溶媒が使用されているため発火する危険性がある。加えて、一部材料には毒性もある。このため使用する場合だけでなく、リサイクルにおいても高い安全対策が必要とされており、循環型社会の構築を妨げる要因となっている。

我々は、これら二つの問題を同時に解決するため全固体Naイオン二次電池の開発を行っている。それは電解液を不燃性、かつ無毒な酸化物固体電解質へ変換し、LiやCoから資源リスクのないNaやFeに置き換えた蓄電池である²⁾(図2)。Liイオン二次電池の充放電は、正極と負極の間でLiイオン(Li⁺)の吸蔵・放出を伴う酸化還元反応によって起こる。充電では、正極からLi⁺が放出され電解液を移動して負極に吸蔵される。これと同時に電子(e⁻)が外部回路を通じて正極から負極へ移動する。放電では、Li⁺と電子の移動の向きが逆になる。電池内部を移動するキャリアイオンのLi⁺をNa⁺で置き換え、電解液を固体電解質に変えたのが全固体Naイオン二次電池である。

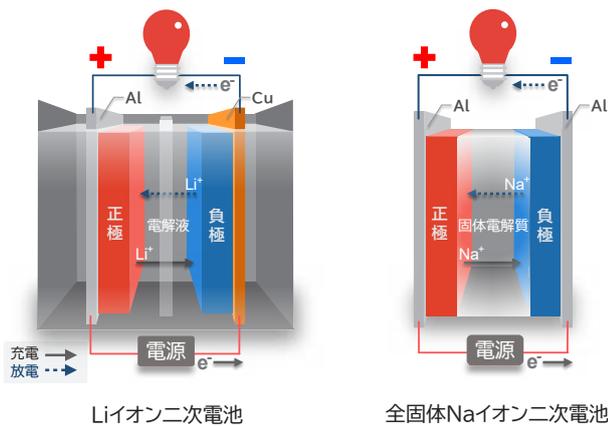


図2 電池構成と充放電の動作原理

表1 電池におけるLiとNaの比較

| 表1 | Liイオン | Naイオン |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| イオン半径 | 0.68 Å | 0.97 Å |
| イオンの電荷密度 | 高い | 低い |
| 電気化学当量 (mg) | 0.07 | 0.24 |
| 電極電位 (vs Li/Li ⁺) | 0 V | 0.3 V |
| 地殻中の元素の存在度 ³⁾ (質量比) | Li 17 ppm Co 30 ppm Cu 68 ppm | Na 2.3% Fe 6.3% Al 8.2% |

では、キャリアイオンであるLi⁺をNa⁺にするとどうなるか原理的な側面から説明する(表1)。元素周期表においてLiとNaはアルカリ金属に属しており3番目と11番目に位置する。原子核の周りの電子は、Liの3個に対しNaは11個と約4倍多いため、イオン半径が大きい。しかし、その大きさは約1.4倍ではない。このためNa⁺の方がプラスイオンとしての電荷密度が低く、弱いプラスの電荷を帯びている。これが酸化物材料中におけるキャリアイオンの移動という点で有利になる。キャリアイオンはマイナスイオンである酸素O²⁻の束縛を受ける。この束縛がLi⁺と比較して小さくなるため移動しやすくなり、急速充放電や低温特性に有利に働くと考えられる。

一方、電気化学当量(1Cの電気量の移動にともなう原子団のグラム数)はNa⁺が大きい分、Li⁺と比較して蓄えられる容量が僅かに小さくなる。また、Li/Li⁺基準の電極電位で比較するとNa⁺は0.3Vの電圧低下が懸念される。つまりNa⁺を用いることでイオンの移動は有利になり、エネルギー密度は不利に働く。しかし、実際は同等のエネルギー密度が期待できる。それは、電池電圧が正極と負極のそれぞれの酸化還元反応に由来する電位差によって決まることに起因する。材料の開発や組合せ次第で、電極電位の影響をキャンセルできるのである。さらに、電池パックとしてのエネルギー密度を考えるとNaイオン二次電池の方が有利な点もある。Liイオン二次電池において、電池の容量と電圧に寄与する正極や負極の重量は電池パックの3割ほどを占める。これと同等の量の銅(Cu)箔が負極の集電体に使用される。一方、Naイオン二次電池の負極集電体には銅の代わりに密度が1/3のアルミ(Al)が使用できる。これは電池パックの軽量化に大きく貢献する。このようにNaイオン二次電池は、Liイオン二次電池のLi、Co、Cuといった資源に依存せず、Na、Fe、Alなどの豊富な資源で構成(図2)でき、且つ同等の電池性能が期待できる。このため、Liイオン二次電池のカウンターパートとして位置づけられる。

3. 結晶化ガラスによる全固体化

我々が開発する全固体Naイオン二次電池の特長として、電池を構成する正極、電解質、および負極をすべて酸化物で構成できる点が挙げられる(図3)。酸化物全固体電池はその優れた熱的安定性により、安全性において大きなアドバンテージをもつ。しかしながら、正極、負極、および固体電解質の一体化に大きな課題があった。硬い酸化物の無機材料同士を一体化さ

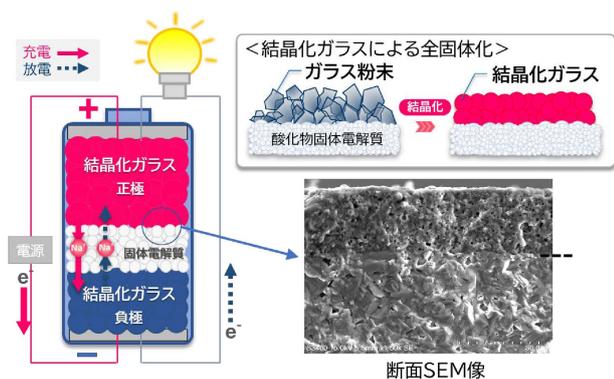


図3 結晶化ガラスによる全固体化

せることは非常に困難であり、1000℃を超える温度で熱処理を施しても完全に一体化させることができず、部材間に良好なイオン伝導パスを形成することができないのである。その結果、電池内部の界面抵抗が上昇し、Naイオン二次電池のメリットとして期待される低温特性や急速充放電などの特性を発揮させることが困難となる。

そこで、当社が持つ結晶化ガラスの技術を活かすことで正極や負極を固体電解質と一体化できると考え、新たな全固体化の手法を提唱するに至った²⁾。所望の組成に設計した特殊なガラスは加熱すると軟化流動を示し、溶けて軟かくなり固体電解質によく濡れる。そして、ガラスから所望の結晶を析出させることができる⁴⁾。この結晶化ガラスの技術を正極材料に適応させることで固体電解質と一体化させ、正極として機能する結晶を析出させることに成功した²⁾。正極と固体電解質との間に良好なイオン伝導パスが形成され、電池の室温作動を実現したのである。

さらに、我々は電池の内部抵抗を現行のLiイオン二次電池と同等まで低減し、氷点下以下の低温でも電池作動できることを実証した⁵⁾。この結晶化ガラスの技術を正極だけでなく負極にも駆使することで、世界で初めてオール酸化物全固体Naイオン二次電池の作動にも成功したのである⁶⁾。

4. Neg 全固体電池の特長

当社の全固体Naイオン二次電池は、小型・大型、特殊・汎用を問わず幅広い用途を想定しており、「優れた安全性」、「広い動作温度」、「大型化が可能」という特長を有する。出力電圧は現行のLiイオン二次電池に匹敵する3Vで作動する。主要部材（正極、負極、固体電解質）はすべて安定な酸化物材料で構成している。これらの主成分は資源量の豊富なナトリウムや鉄でありレアメタルを含んでいない。当社の独自技術で

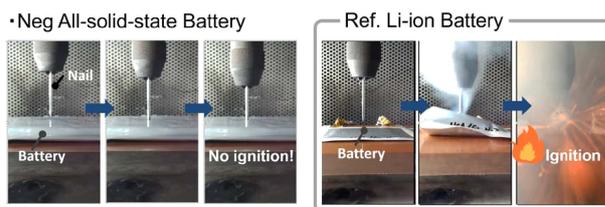


図4 釘刺し安全性試験（産業技術総合研究所で実施）（左：全固体Naイオン二次電池、右：Liイオン二次電池）

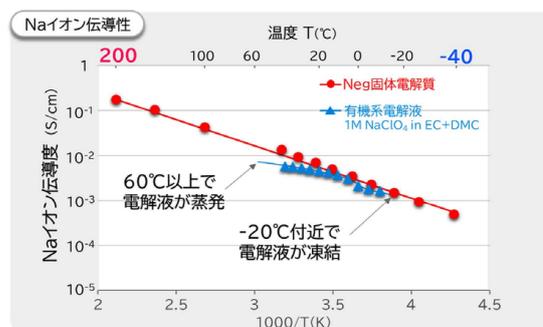


図5 固体電解質と有機系電解液のイオン伝導度の比較

あるガラスの軟化流動を用いて強固な一体化を実現し、良好なイオン伝導パスをもつ全固体電池を形成している。集電体には重くて高価な銅を使用せず、アルミを使用している点も特長である。

1つ目の「優れた安全性」について、図4に示す結果がわかりやすい。満充電の電池に釘を刺す安全性試験の様子である。全固体電池に釘が刺さって短絡しても発火や有毒ガスの発生は確認されなかった。また、大電流で充電し続け、20V以上の過充電状態に陥ったとしても電池が爆発しないことも確認している⁶⁾。材料自体が分解するようなことがなく安定で耐久性に優れるためである。優れた安全性を有する電池は、電池が使われるアプリケーションにおいて安全対策に必要な部品を減らすことができる。また、電池の使用においてだけでなく製造やリサイクルの際にも安全に取扱うことができる。全固体Naイオン二次電池を利用することでより良い循環型社会の構築が期待できる。

2つ目は「広い動作温度」である。低温は-40℃、高温は200℃でも電池作動が可能である。この幅広い温度域での電池作動の実現には、固体電解質のイオン伝導性が重要となる。図5は、開発した結晶化ガラスの固体電解質シートのイオン伝導度を示したものである。有機系電解液は、低温は-20℃で凍結し、高温は60℃以上になると蒸発して使えなくなる。これに対し、結晶化ガラスは幅広い温度域で固体状態を維持し優れたNaイオン伝導性を示す。この優れた温度特性を全固体電池においても最大限に活用するため、パッ

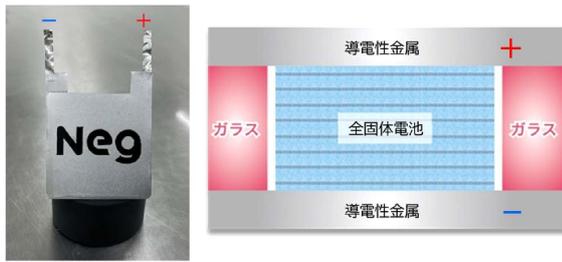


図6 耐熱パッケージ仕様の全固体電池

ケージに耐熱性をもたせた全固体電池を開発した⁷⁾(図6)。正極・固体電解質・負極が一体化された全固体電池を積層し、集電体とパッケージ筐体の二役を担う導電性金属で挟む。この金属同士を、熱膨張係数を調整した封着ガラスで接着することで高い気密性と耐熱性を有した全固体電池が実現したのである。この全固体電池は例えば300℃の半田リフロー工程に通しても問題なく電池として使用できる。また、これまで使用が難しかった100℃を超える過酷な製造現場などの環境においても安心・安全な電源として繰り返し使用できる。

3つ目の特長として「大型化が可能」な点が挙げられる。これは大面積化が可能で、且つ平滑性に優れるガラス特有の成形性を活用した製造プロセスにより全固体化を実現している点にある。とくに固体電解質用に新しい結晶化ガラスを開発したことで、平滑で極めて薄い固体電解質が形成できるようになった。これにより全固体電池そのものもフラットで薄型化が可能になったのである⁸⁾。正極、固体電解質、負極が一体化された超薄型の全固体電池は加圧することなく無拘束で電池として作動する。このため、一つのパッケージ内に縦方向に精密に集積し高密度化できるため高密度かつ高容量な電池を実現できる。また、複数の全固体電池をパッケージ内でパズルのように配列することも可能なためサイズや直列・並列接続が自由にアレンジできる。電池を大型化するうえで課題となる「冷却」や「安全のための付帯設備」、「加圧や拘束する特別な機構」も不要になる。電池ユーザーにおいて搭載場所の制約がなく設計自由度の向上が期待できる。

5. 今後の展望

電池を酸化物材料で構成することで高い安全性を有し、かつ資源リスクのないオール酸化物全固体Naイオン二次電池の作動を実現している。今後、さらなる電池性能の向上を目指して材料開発を推進するとともに、電池の実用化に取り組んでいく。この実現には技

術パートナーの存在も不可欠であると考えている。資源の乏しい日本から資源に依存しない日本独自の電池の実用化にむけて、多くの賛同を得ながら共に挑む所存である。滋賀・琵琶湖の地から脱炭素社会に貢献できる新たな電池の実現を目指して。

謝辞 本研究を進めるにあたってお世話になった長岡技術科学大学 小松先生、本間先生、東京理科大学 駒場先生に深く感謝申し上げます。また、研究推進にご協力いただいた産業技術総合研究所、妹尾氏、坂本氏、池内氏に厚く御礼致します。

文献

- 1) Global Battery Alliance: A Vision for a Sustainable Battery Value Chain in 2030.
- 2) H. Yamauchi, J. Ikejiri, F. Sato, H. Oshita, T. Honma and T. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**, 6658 (2019).
- 3) "Abundance in Earth's Crust". WebElements.com
- 4) T. Honma, T. Togashi, N. Ito and T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **120**, 344 (2012).
- 5) H. Yamauchi, J. Ikejiri, K. Tsunoda, A. Tanaka, F. Sato, T. Honma and T. Komatsu, *Sci. Rep.*, **10**, 9453 (2020).
- 6) 角田 啓, 山谷将大, 田中 歩, 池尻純一, 山内英郎, 坂本太地, 池内勇太, 田中秀明, 妹尾 博, 本間 剛, 駒場 慎一, 第62回電池討論会講演予稿集, 1F10 (2021).
- 7) 池尻純一, 益田紀彰, 狩野巖太郎, 山内英郎, 第63回電池討論会講演予稿集, 1C17 (2022).
- 8) 田中 歩, 角田 啓, 山谷将大, 池尻純一, 狩野巖太郎, 山内英郎, 第63回電池討論会講演予稿集, 1C01 (2022).

筆者紹介



山内 英郎 (やまうち ひでお)

日本電気硝子(株) 開発部 グループリーダー
2006年福井大学大学院工学研究科修了。同年日本電気硝子(株)入社。入社以来、機能材料の開発を担当。未来のことを考えたモノづくりに従事。近年は全固体電池の実用化に取り組む。2018年に日本セラミックス協会技術奨励賞を受賞。
[連絡先] 〒520-8639 滋賀県大津市晴嵐 2-7-1 日本電気硝子(株) 研究開発本部 開発部
E-mail: hdyamauchi@neg.co.jp



角田 啓 (つのだ けい)

日本電気硝子(株) 開発部 主任研究員 2016年法政大学大学院理工学研究科修了。同年日本電気硝子(株)入社。入社以来、全固体電池の実用化に取り組む。
[連絡先] 〒520-8639 滋賀県大津市晴嵐 2-7-1 日本電気硝子(株) 研究開発本部 開発部
E-mail: ktsunoda@neg.co.jp



田中 歩 (たなか あゆむ)

日本電気硝子(株) 開発部 主任研究員 2017年京都大学大学院理学研究科修了。同年日本電気硝子(株)入社。入社以来、新規材料の開発や全固体電池の実用化に向けた開発に取り組む。
[連絡先] 〒520-8639 滋賀県大津市晴嵐 2-7-1 日本電気硝子(株) 研究開発本部 開発部
E-mail: atanaka@neg.co.jp