

電子論からみたナトリウム硫黄二次電池の充放電機構

リチウムイオン二次電池に代わる次世代電池として、ナトリウムイオン二次電池の開発が注目を集めている。ナトリウムはリチウムと比べて価格や資源量などの元素戦略的観点から有利であるが、リチウムイオン電池の電極材料をそのまま使用できるとは限らないため、ナトリウム用に適した新規正極・電解質・負極材料の研究が日本を中心として活発に進められている。その傍らで、高いエネルギー密度を有するナトリウム硫黄 (Na/S) 電池は、すでに日本において大規模蓄電装置などへの商用化が進んでいるが、その動作温度は約 300°C の高温であり、固体電解質で隔てられた Na 負極と S 正極は液体状態として使用される。最近、室温動作を目指した固体型 Na/S 電池の基礎研究が始まりつつあるが、その詳細な電池性能や充放電の微視的メカニズムは良く分かっていない。

電池性能を特徴付ける重要な指標は、電気的な駆動力と使用可能時間を表す「電圧 (起電力)」と「放電容量」である。これらの指標を理論的に定量予測するためには、充電・放電反応によって

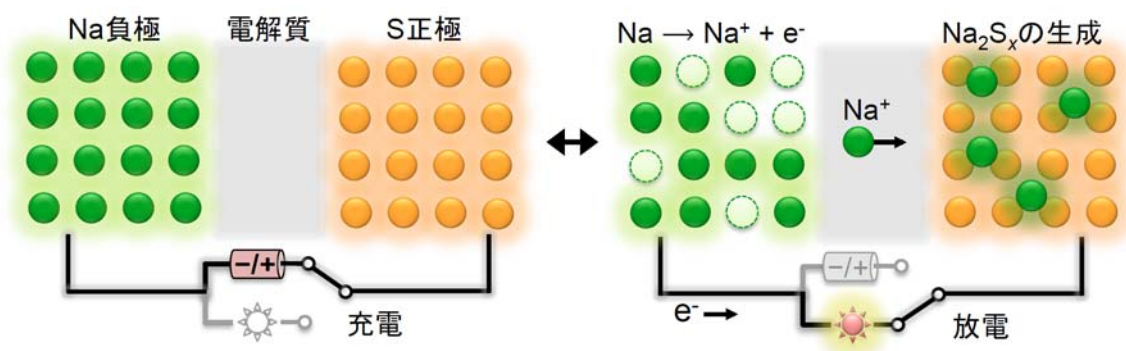


図1. ナトリウム硫黄電池の充放電機構 (左図は完全充電状態、右図は放電状態の模式図)

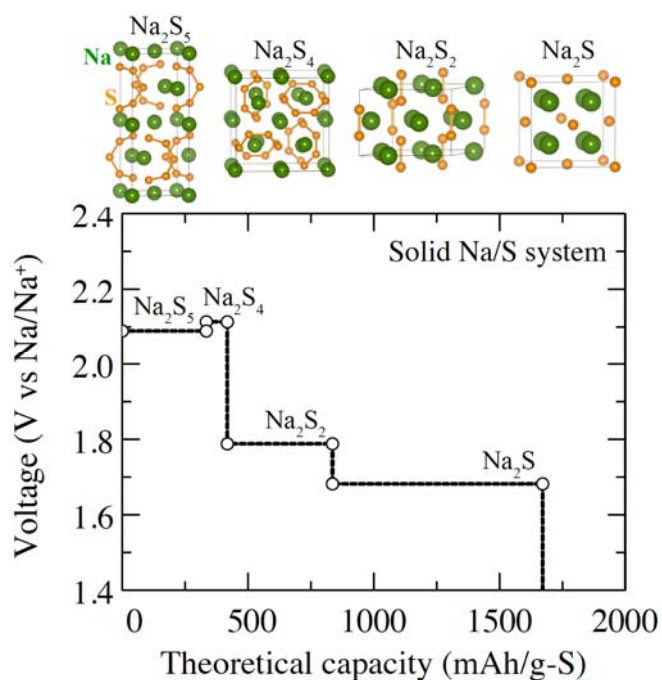


図2. 第一原理計算から予測される固体ナトリウム硫黄電池の電圧-容量特性

電極内部に生成される物質種を特定し、支配的な電極反応式を明確にする必要がある。図 1 に模式的に示すように、Na/S 電池の放電過程では、Na イオンが Na 負極側から S 正極側へ電解質を通過して移動し、正極側で Na 多硫化物質が生成される反応が本質的な機構である。Na-S 系固体物質は、元素組成比に強く依存して実に多種多様な原子構造を取ることが知られているが、それらの基礎的な電子構造や構造間エネルギー安定性は良く分かっておらず、単体 S 固体でさえも理論研究はこれまでほとんど報告がなされていなかった。

最近、大阪大学産業科学研究所と京都大学触媒・電池元素戦略ユニットの研究グループは、固体 Na/S 電池の性能理論予測を目的として、S や Na 多硫化物結晶の電子構造や相安定性を量子論に基づく第一原理計算から詳細に調べ、固体型 Na/S 電池における支配的な充放電反応式を明らかにし、理論的に予測される電圧-放電容量の特性を初めて明らかにした。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2014 年 12 月号に掲載された。

S 結晶は、8 個の S が環状に繋がった S_8 構造ユニットで構成されており、 S_8 構造ユニット間の弱いファンデルワールス力により固体として凝集している。Na/S 放電反応によって固体 S 正極中の Na 量が増加すると、Na と S の組成比 (x) に依存した Na 多硫化物 (Na_2S_x) が生成される。Na 多硫化物結晶内の S 局所構造は、Na 量の増加に従ってより短い鎖状 S 構造ユニットへと解離した興味深い構造的特徴を有しており (図 2)、第一原理計算によりこれらの Na 多硫化物は絶縁体の電子構造を持ち、放電生成物として安定に存在することが示された。固体状態にある S、Na、および Na 多硫化物の相安定性に関する計算結果から、固体 Na/S 電池の放電反応式と電圧-容量曲線 (図 2) が理論的に予測されている。計算された電圧値は、放電時に正極側で生成される Na_2S_x 固体相の違いに起因して、主に 3 つのプラトー領域が存在することを示している。この結果は高温 Na/S 電池やごく最近の固体 Na/S 室温動作特性の実験報告とも矛盾せず、電池使用時間の増加により電圧値が減少する傾向を定量的にも良く再現している。

本研究成果は、固体 S や Na 多硫化物に関する電子論的な基礎物性理解を与えるとともに、近年注目される金属/硫黄系電池の研究開発に資する電子・原子レベルの重要な知見を示しており、今後の応用研究への展開が期待される。

原論文

First-Principles Study on Structural and Electronic Properties of α -S and Na-S Crystals

[Hiroyoshi Momida, Tomoki Yamashita, and Tamio Oguchi: J. Phys. Soc. Jpn. 83, \(2014\) 124713.](#)

問合せ先： 榎田 浩義 (大阪大学産業科学研究所)

山下 智樹 (京都大学触媒・電池元素戦略ユニット)

小口 多美夫 (大阪大学産業科学研究所)