

称号及び氏名 博士（工学） 野井 浩祐

学位授与の日付 2018年3月31日

論文名 「Ion Conducting Properties of New Solid Electrolyte Materials and Composites Suitable for Bulk-type All-Solid-State Sodium Batteries」
(バルク型全固体ナトリウム電池に適した新規な
固体電解質材料および複合体のイオン伝導特性)

論文審査委員 主査 辰巳砂 昌弘
副査 松岡 雅也
副査 林 晃敏

論文要旨

再生可能エネルギーの効率的運用や、電気自動車の普及などにむけて、二次電池の需要が益々高まる昨今、安全、安価、高性能な電池の開発が急務となっている。ナトリウム二次電池は、豊富なナトリウム資源を背景に低コストの次世代電池として期待されている。一方、近年、無機固体電解質を用いる全固体リチウム電池が盛んに研究されている。電池の全固体化は、安全性・信頼性の飛躍的向上だけでなく、パッケージの簡素化によるエネルギー密度の向上にも寄与すると考えられている。従って、両者の利点を併せ持つ全固体ナトリウム二次電池は、安全、安価、高性能な次世代電池としての可能性を秘めている。特に、コスト低減と安全性向上が求められている大型、定置用蓄電池などの大容量電池への応用が期待される。

大容量の全固体電池としては、電極層に固体電解質が配合されるバルク型電池の開発が必須となる。バルク型全固体電池では、電極層中に電極活物質粒子と電解質粒子を高分散させることで、イオン伝導経路を構築し、大容量電池の厚い電極層を充放電に利用することが可能になる。ここで、適切なイオン伝導経路の構築には、各粒子間（電解質-電解質、電解質-活物質）がよく接合

し、界面抵抗を十分に低減することが必須であり、これは、電解質材料自身のイオン伝導性の高さと同様、全固体電池の作動において極めて重要な因子である。

本研究の開始以前において、著者の知る限りバルク型全固体ナトリウム二次電池の報告例はなかった。これは、電池用固体電解質に適した硫化物材料において、室温で $1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の低いナトリウムイオン伝導度の材料 ($\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$ 系ガラス) しか知られていなかったことが原因と考えられる。硫化物電解質の粉末は、常温で加圧成形するだけで緻密化するという、セル構築上の大きな利点を有するが、本質的なイオン伝導度が低いことが課題であった。一方、酸化物系固体電解質材料では、緻密体において $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高い室温イオン伝導度を示す $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON) が古くから知られていた。しかし、その焼結温度が 1000°C 以上と高く、セル構築時に電極材料と副反応が生じるため、この材料を用いた全固体電池は長年実現していなかった。

本研究の目的は、バルク型全固体ナトリウム二次電池に応用可能なナトリウムイオン伝導性固体電解質の開発である。複合体を含む種々の新規材料を作製し、また、それらの特性向上の指針を得るために、電解質材料および複合体の構造とイオン伝導特性の相関を調べた。具体的には、以下の3つのテーマに取り組んだ。

第1のテーマは、高イオン伝導性硫化物電解質の新規材料探索である。これまでに、リチウムイオン伝導体では、特定の組成の硫化物ガラスの結晶化によって得られるガラスセラミックス (結晶化ガラス) が、超イオン伝導性結晶の析出に起因する高いイオン伝導度を示すことが報告されていた。本研究では、メカニカルミリングで作製した高ナトリウム濃度の $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスと、それらを熱処理して得られたガラスセラミックスについて、特性と構造を初めて調査した。特に、高い伝導度を示すことが分かった Na_3PS_4 組成について重点的に研究した。

第2のテーマは、酸化物電解質 NASICON の低温焼結である。NASICON の高い伝導度を維持して焼結温度を大幅に低温化するために、液相焼結を検討した。液相焼結では、主相より融点の低い助剤を添加することで、加熱過程で液相が生成する。主相粒子が生成した液相に対して濡れ性が良く、溶解性が高い場合には、粒子の再配列による充填性向上や、粒子の溶解析出による物質移動の促進が期待される。従って、適切な助剤の添加により、固相焼結に比べて低温での緻密化が可能である。本研究では、助剤として高ナトリウム濃度の低融性化合物である Na_3BO_3 (融点約 680°C) を選択した。液相焼結で得られる焼結体は、主相と凝固した助剤が種々の微細組織を形成した複合体となる。すなわち、本テーマは NASICON- Na_3BO_3 複合焼結体の開発である。

第3のテーマは、酸化物電解質 (NASICON) を主成分、硫化物電解質 (Na_3PS_4) を第二成分とする複合電解質の開発である。その目的は、酸化物ベースの電解質粉末材料を用いて、焼結工程を経ずに全固体ナトリウム電池を構築することである。ここでは、NASICON の高いバルク伝導

性と、硫化物電解質の界面形成の容易さを利用することで、常温で加圧成形するだけで緻密化し、高い伝導度を示す複合電解質粉末の作製を検討した。この複合電解質の成形体中では、NASICON / Na₃PS₄ 界面が多数形成される。ゆえに、その界面におけるイオン移動抵抗の定量は、複合体の成分比率や各構成粒子の粒子サイズを最適化する上で、また、複合成形体のイオン伝導性について考察する上で重要である。そこで、複合電解質粉末の開発に先んじて、NASICON 焼結体と Na₃PS₄ ガラス薄膜を用いて構築した単純化界面に対して、界面イオン移動抵抗の測定も行った。

本論文は、上記3テーマの成果をまとめたものであり、5章から構成されている。

第1章では、本研究の背景、目的、および研究方法について述べた。また、本論文の構成と概要を示した。

第2章では、第1のテーマである、硫化物電解質の新規材料探索について述べた。ここでは、メカニカルミリング (MM) 法によって $x\text{Na}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%, $67 \leq x \leq 80$) ガラスを作製し、それらの加熱結晶化による構造およびイオン伝導度の変化を調べた。その結果、 $x=75$ (Na₃PS₄) 組成において、新規結晶である立方晶 Na₃PS₄ の析出に起因して、高いイオン伝導度の得られることを見出した。270°C で熱処理した Na₃PS₄ ガラスセラミックスは、熱処理前のガラスに比べて一桁以上高い、 $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の室温伝導度を示した。

イオン伝導度の増加を目指して、より高純度の Na₂S 試薬を用いて、Na₃PS₄ 固体電解質の作製条件を検討した。このとき、MM 処理によって直接、ガラス中に立方晶 Na₃PS₄ 結晶が析出した。MM と熱処理の条件を種々検討した結果、熱処理後のガラスセラミックスの伝導度は、立方晶 Na₃PS₄ の結晶子サイズと相関があることが示唆された。最適化条件で作製した Na₃PS₄ ガラスセラミックスの室温伝導度は、 $4.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

Na₃PS₄ ガラスセラミックスを固体電解質に用い、Na-Sn 合金を負極に、TiS₂ 活物質を正極に使用した全固体試験セルを、粉末材料の一軸加圧によって構築した。このセルは、室温、電流密度 0.013 mA cm^{-2} の条件で、目立った容量劣化なく 10 サイクルの間、二次電池として作動した。これは、全固体ナトリウム二次電池の常温作動に関する初めての報告となった。

第3章では、第2のテーマである、Na₃BO₃ 助剤添加による硫化物電解質 NASICON の低温液相焼結について述べた。様々な量の Na₃BO₃ 助剤 (0~9 wt%) を用いて、NASICON ベース焼結体を 900°C で作製した。4.8 wt%以上の添加量において、顕著な緻密化が生じた。Na₃BO₃ 添加量 4.8 wt%の焼結体は、約 $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の最も高い室温イオン伝導度を示した。これは、助剤なしで 1220°C 焼結された NASICON の伝導度に匹敵する値である。SEM 観察によって、この 900°C 液相焼結体の特徴的な微細構造を明らかにした。すなわち、このセラミックスでは、NASICON 結晶粒子の大半が互いに直接結合しており、助剤由来のホウ酸ナトリウム成分は NASICON 粒界に完全に侵入することなく粒子状に偏析していた。この複合体微細組織は、液相焼結された

NASICON の高いイオン伝導度に寄与していると考えられる。

焼結温度のさらなる低温化を目指して、700°C 焼結においても Na_3BO_3 助剤添加量の検討を行った。その結果、9.1 wt%の焼結体では、多数のサブミクロンサイズの粒間空隙も存在したが、NASICON 粒子の連結とホウ酸ナトリウム成分の偏析の様子が 900°C 液相焼結体と類似していた。この 700°C 液相焼結体は、助剤無添加の 700°C 焼結体に比べて 3 桁高い、約 $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の室温イオン伝導度を示した。

開発した NASICON- Na_3BO_3 電解質と NaCrO_2 正極活物質を 700°C で共焼結したところ、副反応が確認されなかった。得られた共焼結体正極層と Na_3PS_4 電解質層を積層し、負極に Na-Sb 合金を用いて構築した全固体試験セルは、室温で充放電可能であった。今後、電解質層にも NASICON- Na_3BO_3 複合体を用いて、電極層と電解質層の一体焼結の条件を検討する必要があるが、本研究によって、硫化物電解質を用いない全固体ナトリウム電池の開発への道を拓いた。

第 4 章では、第 3 のテーマである、酸化物電解質 NASICON を主成分、硫化物電解質 Na_3PS_4 を第二成分とする複合電解質の開発について述べた。複合電解質の作製に先立ち、平滑な NASICON 焼結体板と緻密な Na_3PS_4 ガラス薄膜 (パルスレーザー堆積法による) を用いて単純化界面を構築し、NASICON/ Na_3PS_4 間の界面抵抗を定量した。対称セル ($\text{Au}/\text{Na}_3\text{PS}_4/\text{NASICON}/\text{Na}_3\text{PS}_4/\text{Au}$) の交流インピーダンス測定によって、NASICON/ Na_3PS_4 界面のイオン移動抵抗を調べた。25 °C および 100 °C における面積比抵抗は、それぞれ $15.8 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ および $0.40 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ (活性化エネルギー: 45 kJ mol^{-1}) であった。したがって、界面イオン移動抵抗は室温以上の温度域では非常に小さいことが判明した。

次に、NASICON および Na_3PS_4 ガラスセラミックスの粉末を原料に用いて、ボールミル混合により、複合電解質粉末 (NASICON 含量: 70-90 wt%) を作製した。複合粉末は常温一軸加圧によって固化し、得られた成形体はいずれも表面光沢を有した。NASICON 含量 80 wt%においても、相対密度 80%超の NASICON- Na_3PS_4 複合成形体が作製可能であった。複合成形体の SEM 観察によって、サブミクロンの NASICON 粒子が緻密な Na_3PS_4 マトリックス中に高分散し、NASICON と Na_3PS_4 の間で密着した界面を形成していることが明らかになった。NASICON 含量 70 wt%、80 wt%の複合体は、100°C において、それぞれ $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $6.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高いイオン伝導度を示した。複合電解質 (NASICON 70 wt%) を用いて全固体セルを構築し、100°C における放電特性を評価した。粉末材料の一軸加圧で作製した全固体 Na-Sb/ TiS_2 セルは、 0.13 mA cm^{-2} の電流密度で約 130 mAh g^{-1} の初期放電容量を示した。従って、作製した酸化物ベース複合電解質は、焼結フリー工程で全固体電池に適用可能であった。

第 5 章では、本研究の成果を総括した。取り組んだ 3 つのテーマのいずれにおいても、バルク型全固体ナトリウム電池に応用可能な新規固体電解質の開発に成功した。

審査結果の要旨

本論文は、バルク型全固体ナトリウム電池に適用可能な新規固体電解質材料および複合体にする研究成果をまとめものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 様々な組成の $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスをメカニカルミリング法によって作製し、加熱結晶化による構造およびイオン伝導度の変化を調べた。 Na_3PS_4 組成のガラスは、新規結晶相の立方晶 Na_3PS_4 の析出に起因し、熱処理によって伝導度の大幅に向上することが分かった。得られた Na_3PS_4 ガラスセラミックスの伝導度は、立方晶相の結晶子サイズと相関があることを見出した。最適化条件で作製し、結晶子サイズを最大化した試料は、 0.46 mS cm^{-1} の高い室温伝導度を示した。 Na_3PS_4 ガラスセラミック固体電解質と、 Na-Sn 合金負極、 TiS_2 正極を用いて、粉末材料の一軸加圧によって構築した全固体電池は、室温で二次電池として作動した。
- (2) 高イオン伝導性酸化物 NASICON の焼結温度低下に向けて、 Na_3BO_3 助剤を用いた液相焼結により、NASICON- Na_3BO_3 複合電解質を作製した。助剤添加量を検討した結果、 900°C と 700°C での焼結によって、それぞれ 1 mS cm^{-1} と 0.1 mS cm^{-1} の伝導度を示す複合電解質が得られた。NASICON- Na_3BO_3 焼結体中では、 Na_3BO_3 成分が粒子状に偏析し、NASICON 結晶粒の大半が互いに直接結合していることが分かった。NASICON- Na_3BO_3 電解質と NaCrO_2 活物質を 700°C で共焼結したところ副反応が確認されなかった。得られた共焼結体正極層と Na_3PS_4 電解質層を積層し、負極に Na-Sb 合金を用いて構築した全固体電池は室温で充放電可能であった。
- (3) 酸化物電解質 NASICON を主成分 (70-90 wt%)、硫化物電解質 Na_3PS_4 を第二成分とする複合電解質を開発した。両材料のボールミル混合によって作製した NASICON- Na_3PS_4 複合粉末は、常温一軸加圧によって固化し、緻密な複合成形体が得られた。複合成形体中では、サブミクロンの NASICON 粒子が緻密な Na_3PS_4 成分中に高分散し、NASICON と Na_3PS_4 の間で密着した界面を形成していることが分かった。NASICON 含量 70 wt% の複合成形体は、 100°C において 1.1 mS cm^{-1} の高い伝導度を示した。この複合電解質を用いて、粉末材料の一軸加圧で作製した全固体 $\text{Na-Sb} / \text{TiS}_2$ セルは、 100°C 、 0.13 mA cm^{-2} の条件で約 130 mAh g^{-1} の初期放電容量を示した。

これらの結果は、バルク型全固体ナトリウム電池の主要構成部材である固体電解質に関して、その研究開発指針の構築に寄与するデータを提供し、二次電池分野の発展に大いに貢献するものである。審査委員会は、本論文の審査の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。