

称号及び氏名 博士（工学） 谷端 直人

学位授与の日付 平成 29 年 3 月 31 日

論文名 **「Material Characterization for Room-Temperature-Operating
All-Solid-State Na/S Batteries with High Capacity Using
Na₃PS₄ Solid Electrolytes**

(Na₃PS₄ 固体電解質を用いた常温作動型高容量全固体 Na/S
電池の材料評価)

論文審査委員 主査 辰巳砂 昌弘

副査 久本 秀明

副査 松岡 雅也

論文要旨

エネルギー問題が深刻になるにつれ、スマートグリッド構築の一端を担う蓄電池の高容量化が求められている。このような大型蓄電池においては、低いコストと高い安全性も重要になる。ユビキタスな元素であり、かつ高い理論容量を有する Na と S を電極活物質に用いた NAS 電池は既に大型蓄電池として実用化されている。しかし、NAS 電池の作動温度は電極活物質の融点温度以上の高温（約 300°C）であり、使用環境が限られる。硫黄活物質は 1 原子あたり 2 電子反応 ($S_8 + 16Na \leftrightarrow 8Na_2S$) を示し、極めて高い理論容量 (1672 mAh g⁻¹) を有する。しかし、放電生成物の一つである Na₂S₂ の融点 (478°C) は比較的高く、電極活物質の固化によるセル抵抗の増大を防ぐために放電容量は 558 mAh g⁻¹ に制限されている。構成材料がすべて固体である全固体電池は、液漏れの危険性がなく高い安全性を有する次世代型電池である。常温においても二次電池として作動する全固体 Na/S 電池が実現できれば、より一層の高容量化と安全性が期待できる。高容量化に適したバルク型全固体電池の電極層には活物質粉末に対し、導電助剤と固体電解質の粉末を混合した複合体が用いられる。高性能な全固体電池の実現には、高 Na⁺

イオン伝導性を有する固体電解質の開発が不可欠である。

高いイオン伝導性結晶である立方晶 Na_3PS_4 が析出する Na_3PS_4 ガラスセラミックスは、比較的高い室温導電率 ($4.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) を示す。固体電解質に Na_3PS_4 ガラスセラミックスを用いた全固体 Na 電池は、正極活物質として TiS_2 を用いると、常温において二次電池として作動することが報告されている。しかし、この電池の可逆容量は TiS_2 重量あたり約 90 mAh g^{-1} と小さい。また、電流密度を大きくすると、大きな過電圧により充放電容量を示さない。全固体電池の過電圧低減には、固体電解質のイオン伝導性の増大が有効である。結晶性電解質の導電率は、異元素置換によりキャリアや欠陥の濃度を調整することで変化することが知られている。本論文では、 Na^+ イオン含有量の増加が見込める Na_4SiS_4 を添加した Na_3PS_4 ガラスセラミックスを作製し評価した。

一方、硫黄活物質は絶縁体であるため、全固体 Na/S 電池の実現には硫黄のレドックス部位への良好なイオンおよび電子伝導パスを形成する必要がある。一般的に、電極複合体中における活物質と固体電解質、導電助剤の混合状態を向上させることは良好なパス形成に有効である。本論文ではそれらの混合手法として広く用いられている、ボールミルによるメカニカルミリング (MM) を行った。

TiS_3 は S-S 結合を有し、比較的高い理論容量 (558 mAh g^{-1}) を有する化合物であることに加え、第一原理計算から、Na 拡散における低い活性化エネルギー ($0.24 \sim 0.36 \text{ eV}$) が示唆されている。実際に TiS_3 結晶を用いた Na 電池は、初期サイクルにおいて TiS_2 の理論容量よりも高い充放電容量を示す。しかし、初期充電時に TiS_3 結晶が分解するために急激に容量劣化し、2 サイクル目以降は TiS_2 の理論容量よりも低い容量を示すことが知られている。本研究では、自由体積の存在による充放電時の可逆性を期待して、アモルファス TiS_3 を用いた全固体電池について評価した。

また、近年、S 電極複合体中の Na_3PS_4 ガラスセラミックスを P_2S_5 に置き換えることにより、可逆容量が増加するという報告がなされた。この全固体電池は、電極複合体中の S 活物質含有量が大きいにも関わらず、高い可逆容量 (670 mAh g^{-1}) を示すが、電極反応については明らかになっていない。そこで、この S 電極の充放電前後の構造解析を行い、反応機構の解明を目指した。一方、この電極複合体を用いた全固体 Li 電池においては、更に高い可逆容量 (1220 mAh g^{-1}) を示すことも報告された。こちらの Li/S 電池においても構造解析を行うことにより、Na/S 電池のより一層の可逆容量増大にむけての指針を得ることを目標とした。

本論文では、常温作動型高容量全固体 Na/S 電池の実現にむけて、固体電解質の元素置換による導電率増大と硫黄のレドックス反応を用いる電極複合体の高容量化を目指した。本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、 Na_3PS_4 ガラスセラミックスのイオン伝導性増大を目指し、 Na_4SiS_4 を添加したガラスセラミックスを作製し、構造と特性評価を行った。 Na_3PS_4 に少量の Na_4SiS_4 を加えた組成において、導電率が増大することを見出した。特に、 $94\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 6\text{Na}_4\text{SiS}_4$ (mol%) ガラスセラミックスは最大の室温導電率 $7.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を示した。このガラスセラミックス中の立方晶 Na_3PS_4 の XRD パターンを用いてリートベルト解析を行うことにより、立方晶

Na₃PS₄の結晶構造を明らかにした。加えて、最大エントロピー法により、立方晶 Na₃PS₄において3次元 Na⁺イオン伝導経路が存在することを見出した。また、リートベルト解析から、立方晶 Na₃PS₄中のPの一部がSiで置換されることによって伝導経路上のNa⁺イオンの占有率が増加していることが示唆され、Na₄SiS₄添加による導電率増大の要因を明らかにした。

第3章では、単体硫黄を正極活物質に用いた全固体Na/S電池の作製と特性評価を行った。TiS₂結晶を単体硫黄に置き換えるだけでは、硫黄活物質の利用率が低く、TiS₂結晶を用いた場合より可逆容量は小さくなった。そこで、硫黄電極複合体に対してMMを用い、硫黄活物質に対して導電助剤と固体電解質の混合状態を向上させた。MM処理により、常温において硫黄活物質重量あたり1000 mAh g⁻¹を超える高い可逆容量を得ることに成功した。この常温作動型全固体Na/S電池におけるS電極の反応機構を調べるために開回路電位を測定した。常温作動型全固体Na/S電池は、NAS電池と類似の開回路電位を示した。NAS電池のS電極においては、Na-S系の相図に従い、多硫化ナトリウム融液を介する反応を示すことが知られている。一方、本論文の全固体Na/S電池のS電極においては、放電後のXRDとXPS測定から、アモルファス状の多硫化ナトリウムが充放電に寄与していることが明らかになった。融液の構造凍結体であるアモルファス状の多硫化ナトリウムがその融液と類似の構造を有するため、常温作動型全固体Na/S電池はNAS電池と似た開回路電位を示したと考えられる。また、放電末期のXRDとXPS測定から、S活物質の最終放電生成物であるNa₂Sが確認され、全固体電池ではNAS電池における容量制限が不要という利点を実証した。一方、全固体Na/S電池の抵抗を解析した結果、硫黄活物質内のNa拡散が大きな過電圧の要因であることを明らかにした。

第4章では、アモルファスTiS₃ (*α*-TiS₃)を正極活物質に用いた全固体Na電池を作製し評価した。*α*-TiS₃を電極活物質に用いた全固体Na電池は、初期サイクルにおいて、TiS₂の理論容量よりも大きい可逆容量(約300 mAh g⁻¹)を示した。また、XRD測定とRaman分光分析から、充放電後においても*α*-TiS₃の構造を保持していることが示唆された。しかし、この電池は充放電サイクルを重ねると徐々に容量劣化した。電子顕微鏡による観察から、*α*-TiS₃粒子が充放電サイクルに伴い凝集しており、電極中の電子伝導パスが遮断されることが示唆された。*α*-TiS₃電極に少量の導電助剤としてアセチレンブラックを添加することによってこの容量劣化が抑制され、*α*-TiS₃のNa電池用高容量電極としての可能性を示した。一方、容量劣化が抑制されたこの全固体Na二次電池は、サイクルを重ねるとNa-Sn合金負極由来の抵抗が増大していることが明らかになった。Na-Sn負極は大きな体積変化を伴う合金反応により充放電するため、比較的大きい容量の充放電サイクルに伴い、電極内の接触性が低下したと考えられる。Na-Sn負極側にも緩衝材としてアセチレンブラックを混合することにより、サイクルに伴う抵抗増大を抑制した。また、この全固体Na二次電池において、固体電解質のNa₃PS₄ガラスセラミックスを、より導電率が高い94Na₃PS₄・6Na₄SiS₄ガラスセラミックスに置き換えることによって、更にセル抵抗が低減し全固体Na二次電池の高レート化に成功した。

第5章では、P₂S₅を用いた全固体NaおよびLi電池の作製と構造解析を行った。XRDとNMR測定の結果から、

MM後にS鎖によってPが架橋されたアモルファス化合物が生成していることがわかった。Raman分光分析とXPS測定から、Na/S電池とLi/S電池のどちらにおいても放電を行うと、架橋硫黄が非架橋硫黄になる反応が進行していることが明らかになった。P₂S₅由来の非架橋硫黄を有する化合物はイオン伝導を示すことが期待される。つまり、この反応機構においては硫黄のレドックス部位とイオン伝導部位が原子レベルで混合しており、これが高い放電容量の要因であると考えられる。また、Li/S電池においてはXRDとXPS測定から、充放電中にS電極はアモルファス構造を保ち、充電後も充放電前の構造に一部戻っていることが示唆された。一方、Na/S電池においてはTEM観察とXRD、XPS測定から、放電後にNa₂SとNa₃PS₄がそれぞれ結晶化していることが明らかになった。充電時にはNa₃PS₄結晶が残存したことから、これが大きな不可逆容量の原因であることがわかった。このNa/S電池における放電後の結晶化は、硫黄のレドックス部位であるNa₂Sとイオン伝導部位であるNa₃PS₄の混合状態の低下を意味する。可逆容量増大にむけて、S電極複合体中の構成元素を多成分化することによってこの結晶化の抑制を図った。S電極複合体中のP₂S₅の一部をSiS₂に置き換えることによって、放電後の電極は電子回折像においてハローパターンを示し、可逆容量が増大した(780 mAh g⁻¹)。これらのことから、P₂S₅を用いた全固体Na/S電池においては、放電後の結晶化抑制が可逆容量増大に有効であるという設計指針が得られた。

第6章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文は、革新型蓄電池である常温作動型全固体Na/S二次電池の実現にむけた高イオン伝導性固体電解質と高容量硫黄電極複合体の材料評価に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 高イオン伝導性Na₃PS₄ガラスセラミックス電解質に少量のNa₄Si₄を添加することによって、イオン伝導性の増大に成功した。そのガラスセラミックスの構造解析により、新規高イオン伝導性結晶の構造とイオン伝導性増大の要因を明らかにした。
- (2) 電極複合体をメカニカルリング処理により作製することで、高い理論容量を有する硫黄活物質を全固体電池の正極として作動させ、高い利用率を示すことに成功した。電気化学測定と構造解析により、作製した全固体Na/S電池は、高温作動型Na/S電池と類同の反応機構を示すことを明らかにした。また、より一層の高容量化には、硫黄活物質中のナトリウム拡散抵抗の低減が有効であるという設計指針を得た。
- (3) 比較的高い理論容量と高ナトリウム拡散係数が期待される三硫化チタンをアモルファス化した電極を用いることによって、その全固体Na電池が高容量を示すことを見出した。電気化学測定と電子顕微鏡を用いた電極観察から、充放電サイクルに伴う容量劣化と抵抗増大の要因を明らかにした。得られた知見に基づき、電極複合体の組成を制御することにより、それらの改善に成功した。また、Na₃PS₄ガラスセラミックス電解質を、より高い導電率を有す

る Na_4SiS_4 を添加したガラスセラミックスに置き換えることによって、全固体Na電池のレート特性が向上することを示した。

- (4) 全固体Li電池および全固体Na電池において高容量を示す硫黄と五硫化二リンの電極複合体の構造解析を用い、硫黄活物質部位が原子レベルに分散する反応機構を明らかにした。得られた知見に基づき、電極複合体の組成を制御することにより、全固体NaS電池のより一層の高容量化に成功した。

以上の諸成果は、常温作動型高容量全固体Na/S二次電池を達成するための固体電解質と硫黄電極複合体の設計に関する重要な知見を与えるとともに、次世代型高性能ナトリウム二次電池分野の発展に大きく貢献するところである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、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。