

称号及び氏名 博士（工学） 辻 史香

学位授与の日付 2021年3月31日

論文名 「Development of Sodium-Ion Conducting Crystalline and Glassy Electrolytes in the Systems $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{M}_x\text{S}_y$ (M = Sb, P, B)」
(ナトリウムイオン伝導性 $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{M}_x\text{S}_y$ (M = Sb, P, B)系結晶およびガラス電解質の開発)

論文審査委員 主査 林 晃敏
副査 井上 博史
副査 松岡 雅也

論文要旨

リチウムイオン二次電池は、高電圧、長寿命、軽量等の特長を有し、小型電子機器用の電源だけでなく電気自動車等の駆動電源としても利用されている。より一層の安全性の向上と低コスト化を実現する次世代二次電池の候補として、豊富なナトリウム資源を用いた難燃性の無機固体電解質を適用した全固体ナトリウム二次電池に着目した。その実現のためには、高いイオン伝導性と優れた成形性、高い安全性を有する固体電解質の開発が必要である。

一般に、硫化物固体電解質は、硫黄が大きな分極率を有するため、高いイオン伝導性および優れた成形性というメリットをもつ。一方で大気中の水分と反応して硫化水素が発生する懸念があり、取り扱いが困難というデメリットがある。優れた特性を示す固体電解質を開発するためには、電解質の特性と構造の関係を明らかにすることが重要である。

メカノケミカル法により作製された Na_3PS_4 ガラスから準安定相を析出することによって高いナトリウムイオン伝導性を示す電解質が見出され、硫化物固体電解質の開発が大きく進展した。中でも中心元素を Sb とした Na_3SbS_4 結晶電解質は、大気中で水和物を形成するため硫化水素を発生せず、高い安全性をもつことから注目されている。本研究では、四面体構造である SbS_4^{3-} または PS_4^{3-} を骨格とする、 Na_3SbS_4 および Na_3PS_4 をベースとする結晶電解質において、異元素置換によりキャリアとなるナトリウムイオンの含有量を変化させることによって、より一層の導電率の増加と安全性の両立を目指した。

また、結晶に対してガラスは自由体積をもつため、一般に高い導電率と優れた成形性を示

す。同時にガラスは、通常の固相法では得ることが困難な準安定結晶相を析出するための前駆体としても有用である。本研究では、平面三角形構造をもつ BS_3 を基本骨格とする硫化物ガラス電解質の開発に取り組んだ。

本研究では、全固体ナトリウム二次電池への応用に向けて、ナトリウムイオン伝導性を示す新規な硫化物結晶およびガラス電解質の開発を目的とした。本論文はその成果をまとめたものであり、4章から構成されている。

第1章は、本論文の緒言であり、研究背景と目的ならびに本論文の概要について述べた。

第2章では、 Na_3SbS_4 および Na_3PS_4 をベースとした新規な結晶電解質を探索した。メカノケミカル処理および熱処理を用いて作製した電解質に対して、構造と特性を評価した。母構造に対してアニオン置換もしくはカチオン置換を用いて電解質中のキャリアとなるナトリウムイオンの含有量を変化させ、それが特性に及ぼす影響について調べた。

第1節では Na_3SbS_4 電解質の S の一部を Cl に置換することでナトリウム欠損を導入した電解質を作製した。 $\text{Na}_{2.9375}\text{SbS}_{3.9375}\text{Cl}_{0.0625}$ 電解質の室温導電率は $2.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、Cl 置換によって導電率は 1.8 倍増加した。

第2節ではカチオン置換による組成探索を検討した。まず 5 価の Sb の一部を 4 価の Si、Ge、Sn に置換することにより、ナトリウム過剰の組成をもつ電解質を作製したところ、いずれの固体電解質においても導電率は減少した。一方で Sb の一部を 6 価の Mo もしくは W で置換し、ナトリウム欠損を導入した電解質では導電率が増加した。組成探索の結果、それぞれの置換体において $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{M}_{0.12}\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) の組成で導電率は最大となり、室温における導電率はそれぞれ $3.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ および $6.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ となった。Cl 置換体と比較して導電率が高くなった理由として、ナトリウム欠損量の大きいことが挙げられる。また Cl 置換体では、ナトリウム欠損量を増加すると母構造に近い正方晶をとるのに対し、Mo や W の置換体は $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{M}_{0.12}\text{S}_4$ の組成において、より対称性の高い立方晶となることを明らかにした。よって、カチオン置換の場合には、イオン伝導に適した立方晶構造へ多くのナトリウム欠損の導入が可能と考えられる。また Mo 置換体と W 置換体の立方晶の格子定数はそれぞれ 7.187 \AA と 7.192 \AA であり、大きな差はみられなかった。伝導の活性化エネルギーはどちらも 21 kJ mol^{-1} であるが、前指数因子は Mo 置換体が 1.28 S cm^{-1} 、W 置換体が 1.57 S cm^{-1} となり、後者の方が高い値を示した。作製した置換体の中で最も高い導電率を示した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質に対し、より一層の導電率増加のために焼結条件を検討した。粉末成形体作製時のプレス圧を 360 MPa から 1080 MPa に増加し、 275°C での熱処理時間を 1.5 時間から 12 時間に延ばすことによって、 $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ という極めて高い導電率を達成した。この値は現在報告されている全ての硫化物固体電解質の中で最高値である。また、この固体電解質を用いた全固体電池 ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4 / \text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4 / \text{TiS}_2$) が室温で二次電池として作動することを確認した。また大気に曝した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質は、 Na_3SbS_4 電解質と同様に硫化水素を発生せず、高い安全性が維持されることを明らかにした。

Na_3SbS_4 結晶電解質では W 置換を用いたナトリウム欠損の導入により導電率が増加したことから、第3節では Na_3PS_4 結晶電解質の P の一部を W に置換し、ナトリウム欠損を導入した $\text{Na}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_4$ 電解質について調べた。組成探索の結果、導電率は $0 \leq x \leq 0.15$ の範囲では x の増加に伴い増加し、 $0.15 < x$ の範囲で減少した。X 線回折測定の結果、 $0.15 < x$ の組成では副生成物が析出していることがわかった。 $\text{Na}_{2.85}\text{P}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{S}_4$ 結晶電解質の室温導電率は $8.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、 Na_3PS_4 結晶電解質の導電率 $4.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と比べて 1 桁以上高い値であった。この結果から、カチオン置換によるナトリウム欠損の導入が導電率増加に有効であることがわかった。また、 $\text{Na}_{2.85}\text{P}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{S}_4$ 結晶を固体電解質として用いた全固体電池 ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4 / \text{Na}_{2.85}\text{P}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{S}_4 / \text{TiS}_2$) が室温で作動することを確認した。

第4節では、 Na_3PS_4 電解質の P を Ge もしくは Sn に置換した、ナトリウム過剰の組成をもつ $\text{Na}_{3.33}\text{M}_{0.33}\text{P}_{0.67}\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}; \text{Na}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$) 結晶電解質について調べた。組成は $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の室温導電率をもつリチウムイオン伝導体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ に基づいて選択した。 $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電

解質は、空間群の特定には至らなかったが正方晶をとり、室温導電率は $2.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ を示した。一方、 $\text{Na}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ は、既報告である $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ と同じ正方晶(空間群 $I4_1/acd$ (No.142))をとることを明らかにした。ナトリウム含有量の増加による電解質の導電率変化を調べるために $\text{Na}_{10+x}\text{Sn}_{1+x}\text{P}_{2-x}\text{S}_{12}$ 結晶電解質を作製した。X線回折測定の結果、 $0.3 \leq x \leq 1$ の範囲で単相が析出し、 $1 < x$ の範囲において、帰属できない副生成物の析出がみられた。導電率は $x = 1$ の組成で最大となり、その値は $2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ となった。ナトリウム含有量の増加が導電率の増加に寄与し、一方、副生成物の析出により導電率が減少したと考えられる。300°C で1時間という熱処理条件を700°C、12時間に変更したところ、単相を維持したまま高い結晶性を有する $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 結晶電解質を得た。導電率は $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ へと増加し、従来の固相合成により得られた結晶の報告値($1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)とほぼ同じ値を示した。以上の結果から、 $\text{Na}_{10+x}\text{Sn}_{1+x}\text{P}_{2-x}\text{S}_{12}$ 正方晶単相が得られる組成範囲を決定し、 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 組成において最大の導電率を示すことを明らかにした。

第3章では、 $x\text{Na}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{S}_3$ ($33 \leq x \leq 80$) (mol%) ガラス電解質について述べた。第2章で取り上げた四面体構造単位ではなく、平面三角形構造単位である BS_3^{3-} を骨格とするガラスを作製した。出発原料として用いるガラス形成化合物である B_2S_3 は不安定で、試薬として入手が困難であるため、ホウ素と硫黄の単体から電解質を得る方法を検討した。固相法を用いて Na_3BS_3 ($x = 75$) 結晶を得た後、それをメカノケミカル処理することによって、 Na_3BS_3 ガラスを作製した。また、 $76 \leq x$ の範囲では一部 Na_2S が析出し、この作製手法を用いた場合のガラス形成範囲は $33 \leq x \leq 75$ であることがわかった。ガラスの導電率を測定した結果、 $33 \leq x \leq 75$ において、ナトリウム含有量が増加するにつれて導電率も増加した。よって、 $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系ガラス電解質の導電率は、含有されるキャリアとなるナトリウムイオンの量に依存することがわかった。 Na_3BS_3 ガラスの導電率は $1.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であり、 Na_3PS_4 ガラスの導電率 $6.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ よりも高い値を示すことを明らかにした。 Na_3BS_3 ガラスの活性化エネルギーは 39 kJ mol^{-1} であり、 Na_3PS_4 ガラスの 47 kJ mol^{-1} と比べて小さいことがわかった。これは、四面体構造を有する Na_3PS_4 ガラスと比較して、平面三角形構造を有する Na_3BS_3 ガラスのイオン伝導に対する活性化障壁が小さいことを示している。また、粉体の密度から求めた Na_3BS_3 ガラスの平均原子容は $13.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であり、 Na_3PS_4 ガラスの $14.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ よりも小さいことがわかった。 Na_3BS_3 ガラスの粉末成形体の相対密度は94%となり、室温における粉体のプレス成形のみで高い相対密度が得られた。また Na_3BS_3 ガラスを固体電解質として用いた全固体電池 ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4 / \text{Na}_3\text{BS}_3 \text{ glass} / \text{TiS}_2$) の室温作動を確認した。 Na_3BS_3 ガラスを200°Cまたは300°Cで熱処理すると、それぞれ準安定相と安定相が得られた。結晶構造解析から、準安定相は三方晶(空間群 $P3$ (No.143))をとり、安定相は固相合成試料と同じ単斜晶(空間群 $C2/c$ (No.15))であることを明らかにした。室温導電率は準安定相が $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 、安定相が $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ の値を示し、ガラスと比較すると導電率は低く、結晶同士で比較すると準安定相の導電率が高いことがわかった。以上の結果から、平面三角形構造を有する新規な Na_3BS_3 ガラス電解質は Na_3PS_4 ガラスよりも高い導電率を示し、優れた成形性をもつことを明らかにした。

第4章では、本論文で得られた研究成果の総括を行った。本研究において、メカノケミカル処理を用い、新規なナトリウムイオン伝導性硫化物結晶およびガラス電解質を作製した。 Na_3SbS_4 結晶の Sb の一部を W に置換することでナトリウム欠損を導入した結晶電解質が、世界最高の室温導電率と高い安全性を有することを見出した。また、平面三角形構造を有する新規な Na_3BS_3 ガラス電解質が、四面体構造をもつ Na_3PS_4 ガラスを上回る導電率を示すことを示した。本論文の研究成果は、今後の全固体ナトリウム二次電池の研究開発に大きく寄与することが期待される。

審査結果の要旨

本論文は、全固体ナトリウム二次電池への応用に向けて、ナトリウムイオン伝導性を示す新規な硫化物結晶およびガラス電解質の開発に関する研究成果をまとめたものであり、以下の結果を得ている。

- (1) 高い室温導電率と大気安定性を有する Na_3SbS_4 結晶電解質に着目し、異元素置換を用いてキャリアとなるナトリウムイオンの含有量を変化させ、得られた電解質に対して構造と特性を評価した。カチオン置換によりナトリウムイオン含有量を増加させると導電率が減少することがわかった。一方でアニオン置換およびカチオン置換を用いてナトリウムイオン含有量を減少させると導電率は増加した。作製した中でも $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質が $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ という、現在報告されている全ての硫化物固体電解質の中で最高値である室温導電率を有することを見出した。また、この電解質は大気に対し優れた安全性を示した。 $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ 電解質を用いた全固体電池が室温で二次電池として作動することも明らかにした。
- (2) Na_3PS_4 結晶電解質に着目し、P の一部を W に置換してナトリウム欠損を導入した $\text{Na}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_4$ 電解質について、導電率が増加することを明らかにした。また、 Na_3PS_4 電解質の P を Ge もしくは Sn に置換した、ナトリウム過剰の組成をもつ $\text{Na}_{3.33}\text{M}_{0.33}\text{P}_{0.67}\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}; \text{Na}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$) 結晶電解質について評価した。メカノケミカル処理により、 $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質の合成に成功した。また、 $\text{Na}_{10+x}\text{Sn}_{1+x}\text{P}_{2-x}\text{S}_{12}$ 正方晶単相が得られる組成範囲を決定し、 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 組成において最大の導電率を示すことを明らかにした。
- (3) 平面三角形構造単位である BS_3^{3-} を骨格とする、 Na_3BS_3 ガラス電解質に着目した。原料を固相合成して得られた Na_3BS_3 結晶に対し、メカノケミカル処理することで Na_3BS_3 ガラス電解質を作製することに成功した。 Na_3BS_3 ガラスの導電率は $1.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であり、四面体構造である PS_3^{4-} を骨格とする Na_3PS_4 ガラスの導電率よりも高い値を示すことを明らかにした。また、ガラスを熱処理することで析出した準安定結晶相が、安定相よりも高い導電率を示すことを見出した。

以上の諸成果は、ナトリウムイオン伝導性硫化物結晶電解質の高性能化と、ガラス電解質の開発のための重要な知見を与えたものであり、この研究が全固体電池分野の学術的かつ産業的な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、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。

