

《様式B》

研究テーマ 「硫化物単味電極を用いた次世代全固体ナトリウム電池の開発」

研究責任者 所属機関名 名古屋工業大学

官職又は役職 助教

氏名 谷端 直人

メールアドレス tanibata.naoto@nitech.ac.jp

共同研究者 所属機関名

官職又は役職

氏名

(平成 29 年度募集) 第 30 回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000 字程度)

※産業技術として実用化の可能性や特許出願 (予定も含む) の有無についてもご記載ください。

本研究では、近年求められている蓄電池の高容量化と、またそのキーとなるアニオンレドックスの機構解析に対して大きな礎となり得る、硫化物単味電極を用いた全固体ナトリウム電池の作製と評価を行った。本研究実施により、アニオンレドックスを用いた電極圧粉体を単味電極とした全固体ナトリウム電池を作製することができ、その電池の作動を確認することができた。この電池は、従来の複合体電極と異なり構造が単純なため、産業的工数が少ないメリットがあることに加えて、電極に添加物 (エネルギー密度に関しては不純物) がなく、今後の条件等の最適化により高エネルギー密度化の可能性も期待される。また、更なる高容量化が実現すれば、電極が不純物を含まないことから質の高い構造解析も行うことができ、高容量アニオンレドックスの起源やその制御方針なども明らかにできることが期待される。

また、本研究の抵抗解析により、その高容量化の指針として、電極内の拡散抵抗のみが容量制限に大きく寄与しており、他の抵抗、例えば固体電解質セパレータのイオン伝導抵抗や、電極-電解質の電荷移動抵抗等は数%しか容量制限に寄与していないことも明らかになった。このことから、今後、高容量アニオンレドックスを用いた全固体ナトリウム電池を実現する上で、電極内の拡散性を向上させることが重要であるという設計指針を明らかにした。今後、作動温度の高温化や元素置換等の研究により、その課題が解決されることが期待される。

一方、本研究の硫化物単味電極を用いた全固体ナトリウム電池の作製評価時に行った、対極兼参照極のナトリウム-スズ合金の検討においても、新たに見つかった化合物が存在しており、現在、その内容を含む成果で特許化を考えているところである。

2. 実施内容および成果の説明 (A 4 で、5 ページ以内)

(背景)

小型で大容量なリチウムイオン電池は、昨今のモバイル機器の急速な発展を支えている。近年では、クリーンエネルギーとして注目されている電気自動車や大型蓄電池への応用も期待され、更なる高容量化が求められている。従来の蓄電池においては、 LiCoO_2 や TiS_2 などの遷移金属酸化物または硫化物が電極として用いられており、Co や Ti などの遷移金属がレドックスすることによって充放電を行う。近年の高容量化への要求に応えるべく、最近では従来の遷移金属のレドックス反応に加えて、酸素や硫黄のようなアニオンによるレドックス反応も利用する試みがなされている。しかし、アニオンレドックスは遷移金属化合物からの酸素または硫黄の脱離を伴うことがあり、電極が劣化することが知られている。つまり、高容量化に向けて、遷移金属化合物からの酸素または硫黄の脱離を抑制する遷移金属 M の選択が重要となっている。

酸素レドックスにおいては、近年、酸素脱離抑制に有効な遷移金属 M の選択指針に関する報告がいくつかなされている。Yabuuchi らは、遷移金属酸化物 $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.4}\text{M}_{0.4}\text{O}_2$ において、 $\text{M}=\text{Fe}$ よりも $\text{M}=\text{Mn}$ の方が酸素脱離を抑制できることを報告し、酸素レドックスの可逆性には遷移金属 M と酸素の“低い共有結合性”が必要であると述べた (*Nature comm.*, 2016)。その理由として、酸素と共有結合性の高い Fe などの場合、酸素から Fe に電子が移動し不安定な二量体 (O-O) ができることによって、酸素脱離が起こるためであると第一原理計算から示唆している。しかし、Saubanère らは $\text{M}=\text{Ru}$ の Li_2RuO_3 において、“酸素と高い共有結合性”を有する Ru が二量体と相互作用することにより酸素脱離が抑制されると第一原理計算から主張している (*Energy Environ. Sci.*, 2016)。このように酸素脱離抑制に関する研究成果において、全く相反するような仮説が相互に提出されている状況である。

申請者はリチウムイオン電池より資源的に有利であるナトリウムイオン電池において、アモルファス遷移金属硫化物 (TiS_3) 電極を適用し、酸素レドックスを用いた電極を凌駕する高容量を実現している (Tanibata *et al.*, *J. Power Sources*, 2015)。これは充放電時の電極化合物中において S-S 二量体が安定に存在し、よりアニオンレドックスを利用したためである。そのため、アモルファス遷移金属硫化物は次世代型高容量電極として期待されている。一方、アモルファス化により硫黄脱離は抑制される傾向にあるが、その程度は遷移金属 M によって異なることがリチウムイオン電池において報告されている (Matsuyama *et al.*, *J. Mater. Chem. A, Electrochem.*, 2015)。しかし、アモルファス材料は回折法による結晶構造解析などが技術的に困難であるため、脱離機構の詳細はほとんど解明されていない。

本研究では、充放電中における遷移金属硫化物 MS_3 電極において、遷移金属 M の種類と硫黄の脱離反応抑制の関係について明らかにすることを最終目標としている。高容量化のキーとなるアニオンレドックスにおいて、これまでの酸素レドックス系材料の研究では、O-O 二量体が容易に酸素分子として気相脱離しやすく実験的計測が困難なため、第一原理計算による電子構造解析が大きな役割を果たしてきた (Ceder *et al.*, *Nat. Chem.*, 2016 等)。一方、硫化物のアニオンレドックスの場合は、S-S 結合が固相に残留するため実験と計算の双方の観点から可逆的なアニオンレドックスの起源を明

らかにできると期待される。

次世代型高容量蓄電池を実現するアモルファス遷移金属硫化物 MS_3 電極の充放電特性とその構造については近年精力的に研究されており、それらの成果は高インパクトファクターの国際雑誌に掲載されている (Ye *et al.*, *Adv. Ener. Mater.*, 2017 等)。しかし、それらの電極はすべて導電助剤や電解質との複合体であり、それらアモルファス電極の局所構造しか構造解析により明らかになっていない。硫黄の脱離反応に影響する MS_3 固体中の電子状態の理解はそれらの局所構造の情報だけでは難しく、硫黄の脱離反応抑制に有効な遷移金属 M の選択指針に関する議論は行われていない。上述の私の研究でも図 1 (a) に示すような電極複合体を用いており、電極反応が複雑かつ、構造解析が活物質以外の添加物 (不純物) の影響により困難であった。一方、私が研究を行っていく中で、アモルファス TiS_3 は高い電子伝導性を有することが分かっている。また、ナトリウムイオンを含んだ Na_xTiS_3 は、第一原理計算から高いナトリウムイオン拡散性も有することが示唆されている (J. Wu *et al.*, *RSC Adv.*, 2015)。もし、電極を図 1 (a) に示す複合体電極ではなく、図 1 (b) に示すような電極を MS_3 化合物のみで構成した全固体ナトリウム電池の開発ができれば、高エネルギー密度化だけでなく、上述の構造解析の質の向上

により、 MS_3 電極の電子構造レベルでの議論をすることが期待される。そこで本研究では、質の更に高い解析を可能にするために、電極を MS_3 化合物のみで構成した全固体ナトリウム電池の開発を行った。

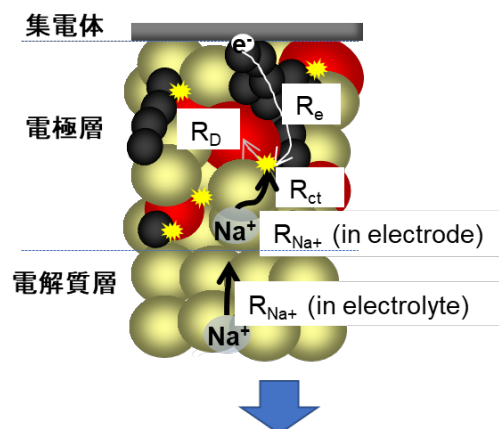
(実験項)

全固体ナトリウム電池を作製する上で、必要となる固体電解質と硫化物電極、対極 (兼参照極) の材料を合成した。

固体電解質は評価実績のある Na_3PS_4 ガラスセラミックスを採用した。出発原料として Na_2S (ナガオ製, > 99.1%)、 P_2S_5 (Aldrich 製, > 99%) の結晶粉末を用いた。これらを所定量混合後、遊星型ボールミル装置を用いたメカニカルミリングとそれに続く熱処理を行い、 Na_3PS_4 ガラスセラミック固体電解質を作製した。得られた試料に対して、X線回折測定やラマン分光測定、NMR 測定を用いて合成の有無を確認した。

単味電極に用いる硫化物電極活物質としては、上述のように作製・評価実績のあり、単味電極の可能性のある TiS_3 電極を作製した。出発原料として TiS_2 (高純度化学、

(a) 複合体電極



(b) 単味電極

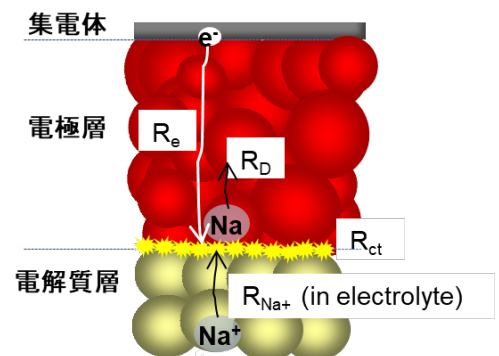


図 1. 全固体ナトリウムイオン電池における電極形態. (a) 複合体電極. (b) 単味電極.

99 %)、S (Aldrich 製、99.98 %) の結晶粉末を用いて所定量混合後、メカニカルミリング処理により作製した。得られた試料に対して、X線回折測定やラマン分光測定を用いて合成の有無を確認した。

一方、全固体ナトリウム電池の対極兼参照極としては、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 合金を使用した。一般的に用いられる Na 金属の場合、低融点 (98°C) のため高温作動が難しい。そこで、本研究では、融点が 408°C と高温であるナトリウム-スズ合金 ($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$) を採用した。出発原料としてナトリウム Na 金属 (関東化学、99%) 薄片とスズ Sn 粉末 (Aldrich, 99.8 %) を所定量混合した。また、ナトリウム-スズ合金の大きな体積変化を緩和するために、アセチレンブラックを全体の 20 wt% になるように混合しメカニカルミリング処理を行った。得られた試料に対して、X線回折測定を用いて、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ の合成の有無を確認した。

合成した固体電解質と硫化物電極、対極 (兼参照極) の材料粉末を、円筒状の絶縁材料内に入れプレスすることによって、硫化物単味電極を用いた全固体ナトリウム電池を作製し、電気化学的評価を行った。

(結果)

作製した Na_3PS_4 ガラスセラミックス粉末のラマン分光測定と NMR 測定により組成通りの PS_4^{3-} ユニットの存在と、XRD 測定より立方晶 Na_3PS_4 の析出を確認した。その圧粉体の導電率を測定したところ、室温導電率が $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を超えたため、全固体ナトリウム電池のセパレータ層の固体電解質として使用した。また、 TiS_3 と $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ についても、それぞれラマン分光測定と XRD 測定から合成を確認したので、それらを用いた全固体ナトリウム電池を作製した。

それらのセルに対して、作動温度や放電条件などを検討した結果、図 2 に示すように、 TiS_3 単味でも電池として作動していることがわかる。薄膜ではなく、粉末圧粉体の単味で作動した例はこれまで報告がなく、高エネルギー密度化に加えて先述の機構解析につながる成果となっている。一方、比較として S 単味を電極に用いた全固体ナトリウム電池は過電圧が大きく容量を示さなかった。これより、本材料を用いることにより、高容量化のキーとなるアニオンレドックス電極を単味で用いた全固体ナトリウム電池の作製に成功した。

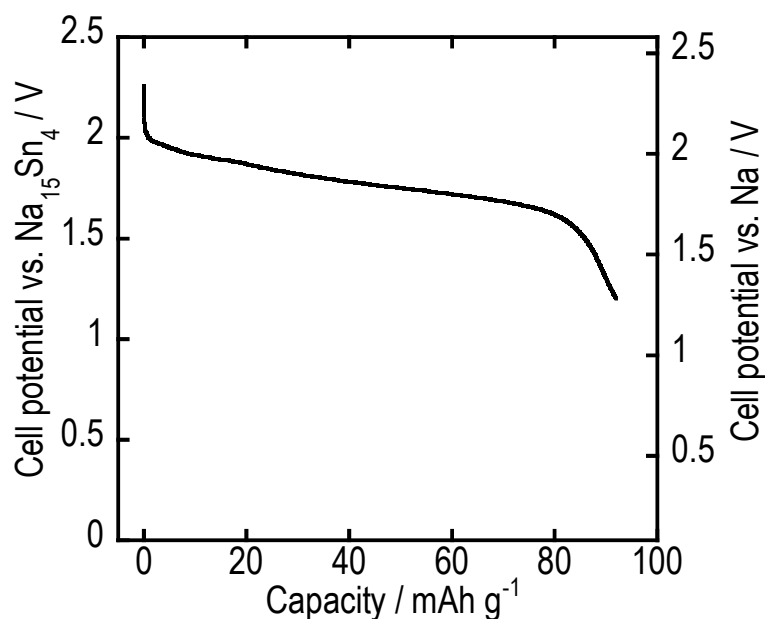


図 2. TiS_3 単味電極を用いた全固体ナトリウム電池の放電曲線。

この電池に対して更なる解析を行うために、放電後の緩和曲線解析と、交流インピーダンス測定を用いた抵抗解析を行った。図 3 の緩和曲線からわかるように、 TiS_3 単味電極を用いた全固体ナトリウム電池は放電末期に大きな過電圧がかかり、容量が制限されていることがわかった。また、抵抗の緩和が遅いことから拡散抵抗が寄与していることが考えられ、その影響により緩和が不十分ではあるのが、少なくとも 0.18 V 以上の過電圧が存在している。その過電圧の要因を調べるために、緩和後の全固体ナトリウム電池に対して、交流インピーダンス測定を行った。測定によって得られたナイキストプロットを図 4 に示す。ナイキストプロットでは、半円の一部とスパイクが見られた。スパイク部分は、電極活物質中の拡散由来であることが知られている。固体電解質の抵抗から、 TiS_3 単味電極を用いた全固体ナトリウム電池の電荷移動抵抗も大きくないことがわかる。これらの、スロープ部位以外の、つまり拡散抵抗以外の抵抗値 (279 Ω) と、定電流測定時の印加電流 (10 μA) から生じる過電圧を計算すると、0.0028 V であることがわかる。つまり、全体の過電圧 (0.178 V) に対して、拡散由来の以外の抵抗は 1.6 % と小さく、硫化物単味電極を用いた全固体ナトリウム電池において容量を制限しているのは電極活物質中の拡散抵抗であることが明らかになった。今後は更なる作動温度の高温化等により、電極活物質中の拡散性を向上させることにより、更なる高性能化を図ることが期待される。

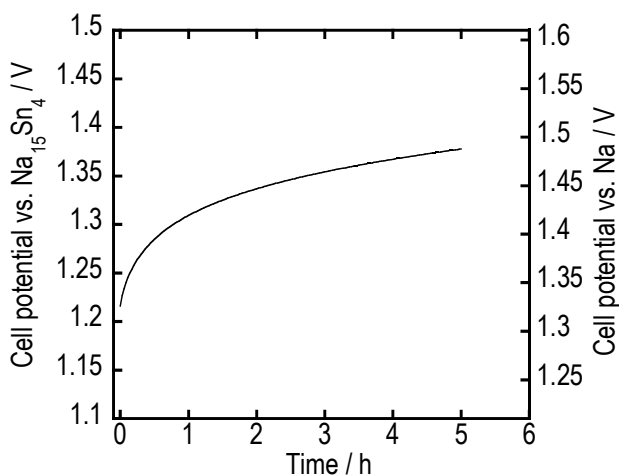


図 3. TiS_3 単味電極を用いた全固体ナトリウム電池の放電後の緩和曲線。

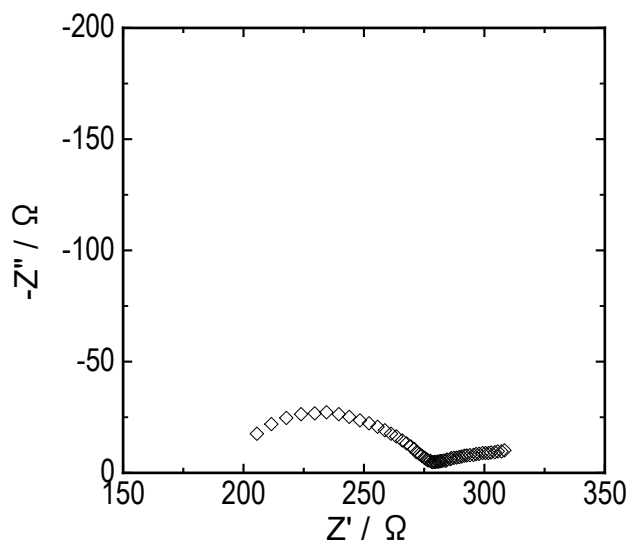


図 4. TiS_3 単味電極を用いた全固体ナトリウム電池の放電後の交流インピーダンス測定結果。