

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17920

研究課題名(和文)メカノケミカル法によるナトリウム含有金属硫化物の新結晶相創製

研究課題名(英文)Development of novel sodium metal sulfides by mechanochemical process

研究代表者

作田 敦(SAKUDA, Atsushi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・主任研究員

研究者番号：30635321

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：硫化物系電極活物質を用いるナトリウム二次電池は、低コストかつ高エネルギー密度な二次電池として期待されている。一方で、硫化物系電極材料は十分に探索されておらず、ことさらナトリウムを含有するものに関してはほとんど報告例がない。

本研究課題では、ナトリウム二次電池用高容量電極材料の開発の一環として、メカノケミカル合成法を用いてナトリウムを含有する金属硫化物を探索し、Na-Sb-S系およびNa-Zr-S系で岩塩型類似結晶構造を有する材料を得た。さらに、比較実験として合成したLi-Sn-S系材料においても新奇な結晶構造を有する物質を見出した。

研究成果の概要(英文)：Sodium secondary batteries with sulfide-based electrode materials are expected as low-cost and high-energy secondary batteries. On the other hand, there are few reports on the metal sulfide electrodes containing sodium.

In this study, sodium metal sulfides were developed by a mechanochemical process. As a result, Na-Sb-S and Na-Zr-S system materials with rock salt structure were found. Furthermore, a new phase material was found in the system Li-Sn-S, which was synthesized as a reference material.

研究分野：無機材料化学

キーワード：電極 メカノケミストリー 二次電池 ナトリウム

1. 研究開始当初の背景

豊富な資源量を有するナトリウムと硫黄を電極活物質として用い、かつ高エネルギー密度が得られるナトリウム - 硫黄(NAS)電池は、持続的的社会において重要な大型蓄電システムである。NAS 電池は日本企業によりすでに実用化しているが、300 °C 以上の高温作動が必要であるため、エネルギー効率が悪い、安全面に不安があるなどの課題を有している。そのため、常温作動可能で安全性向上が期待できる NAS 電池の開発が求められている。常温作動正極材料の開発状況としては、硫黄 - カーボン複合体と金属硫化物が世界中で研究されている。前者は硫黄成分の電解液への溶出抑制や体積当たりの容量の向上、後者は高容量化が主な課題であるが、有効な解決策はほとんど提案されていない。

後者、硫化物系正極活物質の最も有効な解決策は、高容量新材料の創製である。金属硫化物系電極を用いるナトリウム二次電池は、低コストかつ高エネルギー密度な電池として期待されている。しかし、現状においては、硫化物系高容量電極材料の探索は十分に行われておらず、ことさらナトリウムを含有するものに関してはほとんど報告例がない。

我々は最近、多硫化物化などの独自の設計指針を打ち立て、準安定な立方晶岩塩型構造を有する Li_2TiS_3 や Li_3NbS_4 などの新結晶相をメカノケミカル法で合成した¹⁾。これらは次世代リチウム二次電池用の高容量電極として有用であることが分かっている。

2. 研究の目的

本研究課題では、ナトリウム二次電池用高容量電極材料の開発の一環として、メカノケミカル合成法を用いてナトリウムや硫黄を高含有する金属硫化物の新結晶相を探索することを目的とした。

3. 研究の方法

アルゴン雰囲気グローブボックス中で、硫化ナトリウム、金属硫化物、硫黄などの原料粉末を秤量し、大気非暴露用の容器を用いてボールミル処理することで、室温プロセスでナトリウム含有金属硫化物をメカノケミカル合成した。メカノケミカル合成法は以下の利点を有するため本研究課題遂行に有効な合成手法であると考えた。

1. 高温での熱処理を必要としないため、高硫黄含有量材料開発が容易になる。
2. アモルファスや高温相など、対称性の高い準安定結晶相が析出しやすい。
3. 雰囲気制御が容易であるため、出発原料や生成物の大気安定性を気にせずに物質探索が可能になる。
4. 数 μm の微粒子が得られるため、電極材料として直接利用可能である。

中心金属としては、チタン、ニオブ、ジルコニウム、スズなどを検討した。電子伝導性

が高く電極活性が見込める試料は電極活物質として、電子伝導性が低くイオン伝導性の高い試料は固体電解質としての評価を行った。

4. 研究成果

(1) ナトリウム含有金属硫化物

検討したほとんどの組成の試料で低結晶性または非晶質の材料が得られた。図1には、リチウム系で岩塩型構造を有する物質が得られたチタンおよびニオブの硫化物の合成を行った例を示す。いずれの試料も原料由来する回折ピークは消失し、ほぼ非晶質のパターンを示した。メカノケミカル法では、熱処理などの手法では合成が困難な準安定な結晶構造が得られることがあるが、ナトリウムはリチウムと比較して30%近くイオン半径が大きいため、リチウムよりもさらにイオン半径の小さなチタン(IV)やニオブ(V)とカチオンサイトを共有する立方晶岩塩型構造をとることは難しい。

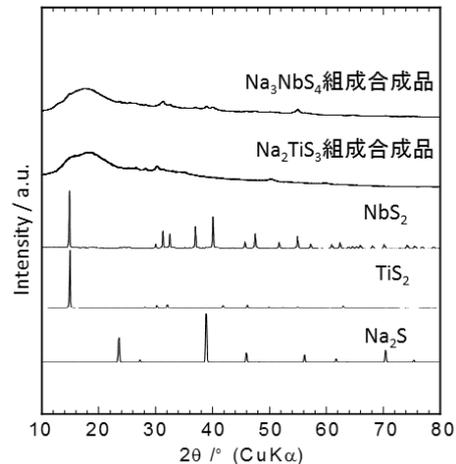


図1 Na_2TiS_3 組成、 Na_3NbS_4 組成合成品の XRD パターン

そこで、チタンやニオブよりも大きなイオン半径を有するジルコニウム(IV)、スズ(IV)、アンチモン(III)に注目した。アンチモン(III)においては、立方晶岩塩型構造を有する物質がよく知られている。図2には、 Na_2ZrS_3 組成及び Na_2SnS_3 組成でメカノケミカル合成した硫化物の XRD パターンを示す。いずれの試料も原料由来するピークが消失し、新規なピークが出現していることから、メカノケミカル法による合成反応が進行していることがわかる。Na-Zr-S 系では、 Na_2ZrS_3 組成に近い $\text{Na}_{1.912}\text{Zr}_{1.088}\text{S}_3$ において超格子を有する層状岩塩型構造の材料が知られているが、本研究においては、対称性の異なる物質が得られた。 Na_2ZrS_3 組成合成品の XRD パターンはカチオンサイトを Na と Zr がランダムに共有することを想定して試算した立方晶岩塩型構造のパターンに似ているが、一

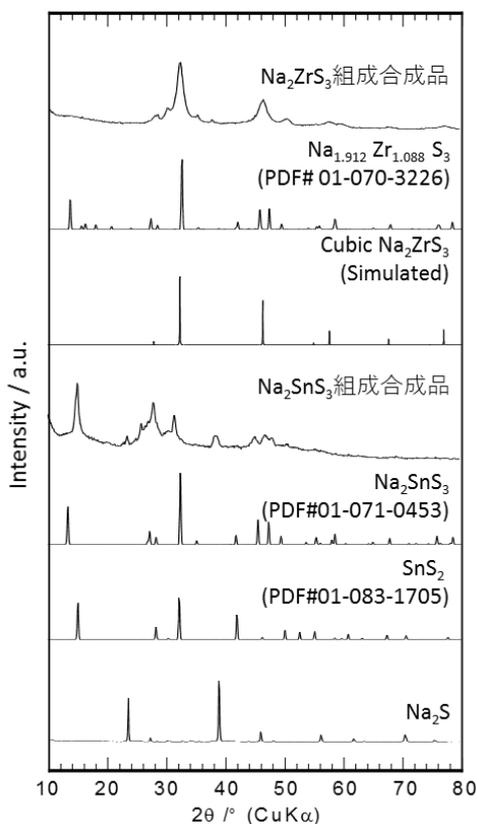


図2 Na_2ZrS_3 組成及び Na_2SnS_3 組成でメカノケミカル合成した硫化物の XRD パターン

部帰属できないピークを有していることから、得られた Na_2ZrS_3 は立方晶岩塩型類似結晶であると考えられる。一方で、立方晶岩塩相と異相の混在する試料である可能性もある。今後、詳細な解析が必要である。 Na_2SnS_3 組成においても、新規な材料が得られた可能性が高いが、現状において結晶構造は同定できていない。

(2) リチウムスズ硫化物

上記ナトリウム含有金属硫化物の開発における比較用の実験として合成したリチウムスズ硫化物 (Li_4SnS_4) においても新結晶相を有する固体電解質を見出した。図3に得られた試料の XRD パターンを示す。この試料はリチウムイオン伝導性を示し、25 で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ を超える比較的高い導電率を示した。

(3) その他の関連材料

本研究課題においては、上記以外にも、暗トリウムを含有するチタンやニオブのセレン化物も合成した。 Na_3NbSe_4 組成では非晶質材料が得られた。また、 Na_2TiSe_3 組成では結晶性材料が得られた。

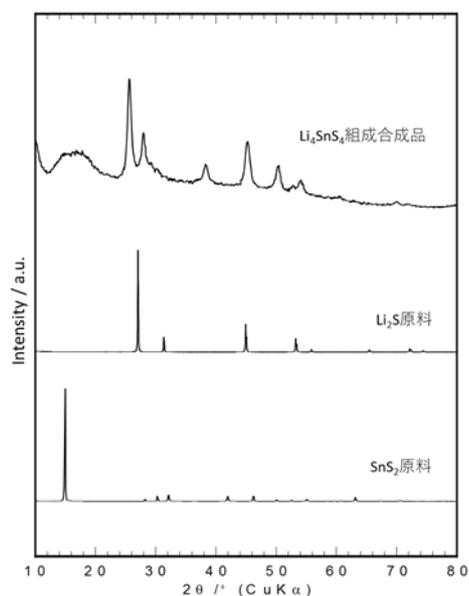


図3 Li_4SnS_4 組成合成品の XRD パターン

得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

本研究課題では、新規なナトリウム含有金属硫化物を多数見出すことができた。その多くが低結晶性ではあるがこれまでに報告例のないものである。得られた試料は二次電池用電極材料や固体電解質としての利用が期待できる。

今後の展望

新規材料を複数発掘することができた一方で、結晶構造の解析や電池材料特性評価に関しては多くの課題が残っている。今後は得られた試料の電極性能や電解質としての特性の評価を行い、その結果を高性能材料探索に生かしていく必要がある。

参考文献

Sakuda, A. *et al.*, *Sci. Rep.* **4**-4883 (2014) 1-5.

5. 主な発表論文等 (研究代表者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Sakuda, A., Takauchi, T., Shikano, M., Sakaebe, H., Kobayashi, H., High Reversibility of “Soft” Electrode Materials in All-Solid-State Batteries, *Frontiers in Energy Research*, **4-19**, pp.1-7 (2016)
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2016.00019>

Hayashi, A. Sakuda, A., Tatsumisago,

M., Development of Sulfide Solid Electrolytes and Interface Formation Processes for Bulk-Type All-Solid-State Li and Na Batteries, *Frontiers in Energy Research*, 4-25, pp.1-13 (2016).
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2016.00025>

〔学会発表〕(計 7 件)

Sakuda, A., Development of all-solid-state lithium secondary batteries using sulfide solid electrolytes: recent progress and challenges, The 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology (IGNITE-2016), Evergreen Hotel, (ベナン, マレーシア), 2016/01/27

作田 敦, 竹内 友成、小林 弘典、林 晃敏、辰巳砂 昌弘、全固体リチウム二次電池の開発における機械的特性の重要性、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、富山大学、2015/09/17

作田 敦, 高エネルギー密度多硫化物電池の研究、第 379 回電池技術委員会、京都ガーデンパレス(京都市)、2015/12/18

作田 敦, 非晶質多硫化チタン系電極材料の開発とその充放電機構、平成 28 年度第 2 回 ガラス科学技術研究会講演会、日本ガラス工業センター(東京)、2016/09/29

作田 敦, 硫化物材料を用いた次世代電池開発、平成 28 年度日本金属学会東海支部・日本鉄鋼協会東海支部学術討論会、名古屋大学(名古屋市)、2017/01/31

作田 敦, 金属多硫化物を用いた革新型蓄電池開発への取組み、第 8 回国際二次電池展(バッテリージャパン)、東京ビッグサイト(東京)、2017/03/02

野瀬 将史、加藤 敦隆、**作田 敦**、林 晃敏、辰巳砂 昌弘、SnS-P₂S₅ 系および SnO-P₂O₅ 系ガラス電極材料の成形性と弾性率の評価、第 57 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、京都大学、2016/11/13

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: リチウムスズ硫化物

発明者: **作田 敦**、倉谷 健太郎、竹内 友成、小林 弘典

権利者: (国研)産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2017-001810

出願年月日: 2017 年 1 月 10 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

作田 敦 (SAKUDA, Atsushi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・

電池技術研究部門・主任研究員

研究者番号: 30635321

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

倉谷健太郎 (KURATANI, Kentaro)

竹内友成 (TAKEUCHI, Tomonari)

小林弘典 (KOBAYASHI, Hironori)