

令和元年6月20日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19183

研究課題名(和文)ヘテロ積層電解質を用いた新奇全固体電池の創製

研究課題名(英文)Development of Novel All-Solid-State Batteries with Hetero-Layered Electrolytes

研究代表者

辰巳砂 昌弘(Tatsumisago, Masahiro)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50137238

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、Liイオン伝導体やNaイオン伝導体など、異なるイオン伝導体の共用により新奇な全固体電池の高性能化の概念を提案することである。Naイオン伝導性固体電解質と金属Naとの界面が高抵抗になるという問題がある。Liイオン伝導性固体電解質Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>と金属Naとの界面抵抗を評価した。Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>を用いた場合には、Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>を用いた場合よりも界面抵抗が小さいことがわかった。緩衝層としてLi<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>(LPS)薄膜を導入したNa/LPS/Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/LPS/Naの構造を有する対称型セルを作製して評価したところ、界面抵抗が低減し、Naの溶解析出性が向上することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、異種のイオン伝導体を組み合わせることで生じる特異な挙動を全固体電池の開発に応用することを目的としている。本研究ではリチウムイオン伝導体とナトリウムイオン伝導体を共用することで、全固体電池のナトリウム負極と電解質の間に生じる抵抗の低減が可能であることを見出した。ナトリウム負極とナトリウムイオン伝導性固体電解質の間に比較的安定な材料を緩衝層として導入することで高抵抗化の抑制を実現できることを見出したことなど、全固体電池の高性能化に資する成果を得た。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to propose an effective concept for practical use of all-solid-state battery by combining different ion conductors such as lithium and sodium. There is a problem that the interface between the Na ion conductive solid electrolyte and metallic Na is highly resistive. The interfacial resistance of the Li ion conductive solid electrolyte Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> and metal Na was evaluated. It was found that interfacial resistance in the case of using Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> was smaller than that using Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> was used. Therefore, the use of Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> as a buffer layer was examined. When a symmetric cell having a structure of Na / Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> / Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> / Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> / Na was prepared and evaluated, it was found that interfacial resistance is reduced, and dissolution and precipitation characteristics of Na are improved.

研究分野：無機材料化学

キーワード：全固体電池 ナトリウムイオン伝導体 リチウムイオン伝導体 界面抵抗 ナトリウム負極 固体電解質

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

全固体ナトリウム電池は、豊富なナトリウム資源と長寿命化が期待できるなどの観点から、次世代の二次電池として期待されている。ナトリウム二次電池の高エネルギー密度化を目指して、ナトリウムを負極の適用技術の開発が求められている。アルカリ金属負極は高い還元力を有するため、固体電解質との副反応を生じてしまう。副反応により界面に生じた反応層は一般にイオン伝導度が低いため、セル抵抗が増大する。電池への応用を考える上で、このような抵抗増大は抑制しなければならない。特に、Na 金属負極はイオン伝導度の高い硫化物系固体電解質との副反応により、時間経過とともに抵抗が増大することが報告されている。合金負極を用いることで硫化物系固体電解質との副反応の抑制が期待できるが、電池のエネルギー密度を考慮すると、合金ではなく Na 金属を負極として用いることが好ましい。

### 2. 研究の目的

リチウム、ナトリウム、銀など異種のイオン伝導体を組み合わせることで実現する新奇現象を発見し、全固体電池実用化に有効なコンセプトを提案・実証することを本研究の目的とした。異種イオン伝導性の固体電解質を用いて Na/固体電解質界面の抵抗成分の抵抗低減を行った結果を中心に報告する。

### 3. 研究の方法

Na/Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Na、Na/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Na の全固体対称セルを作製し、界面抵抗の経時変化を評価した。さらに、Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> と Na の間にパルスレーザー堆積法 (PLD 法) で Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 系ガラス電解質を形成し界面抵抗の経時変化を評価した。各試料の合成やセルの作製を下記に示す。操作はすべて乾燥アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で行った。

#### Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラスセラミックスの作製

Na<sub>2</sub>S (NAGAO, 99.1%) および P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (Aldrich, 99%) を、モル比が 75:25 になるように計 1 g 秤量し、ジルコニアボール (4 mm、90 g) とともにジルコニア製ポット (45 mL) に入れ、510 rpm で 1.5 時間ボールミル処理を行った後、結晶化温度付近で 2 時間熱処理することでガラスセラミックスを作製した。

#### Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 固体電解質薄膜の作製

KrF エキシマレーザー (Lambda Physik 製 LPXPro,  $\lambda = 248$  nm, パルス幅 30 ns) を用いた。入射レーザー光の強度は 230 mJ pulse<sup>-1</sup> で、単位面積あたりのレーザーパワーは 2.3 J cm<sup>-2</sup> とした。周波数は 10 Hz で、アルゴン雰囲気ガス圧 5 Pa の条件下で成膜を行った。ターゲットは、80Li<sub>2</sub>S·20P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 組成の加圧成型体を用いた。ターゲット - 基板間距離は 7 cm、基板温度は室温で行った。ターゲットの回転速度は 10 rpm min<sup>-1</sup>、基板の回転速度は 10 rpm min<sup>-1</sup> とした。

#### 全固体セルの作製

Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 粉末を三つ割れペレット成形器 (10 mm) に入れ、一軸プレス成形 (360 MPa) し、粉末成形体を作製した。得られたペレットの両面に Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 薄膜を形成し、金属 Na 箔 (関東化学、99%、0.25-0.3 mm、9 mm)、集電体としてステンレス箔 (0.02 mm、10 mm) を貼り付けた。その後、ラミネートパウチに真空封入し、CIP (100 MPa) することで Na/Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (LPS)/Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/LPS/Na セルを構築した。

### 4. 研究成果

Fig. 1 に Na/Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Na セルのインピーダンスプロファイルの経時変化を示す。時間の経過とともに界面抵抗が大きく増加してしまうことが分かった。

Fig. 2a には、Na/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Na セルのインピーダンスプロファイルの経時変化を示す。時間経過に伴う抵抗の増大はほとんど見られない。Fig. 2b に Na/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> の破断面の SEM 像を示す。界面においてコントラストの異なる領域は観察されなかった。以上の結果から、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> は Na 金属に対して高い安定性を示すことが明らかとなり、界面の高抵抗化の緩衝層として LPS 薄膜の Na/Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 界面への挿入を検討した。

Fig. 3 に Na/LPS/Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/LPS/Na セルのインピーダンスプロファイルを示す。いずれのセルも高周波数側 ( $R_1$ ) と低周波数側 ( $R_2$ ) に円弧が観測された。キャパシタンスは  $R_1$  が 10<sup>-11</sup> F、 $R_2$  が 10<sup>-4</sup> F オーダーであり、それぞれ電解質バルク、Na/SE 界面由来の抵抗であると考えられる。Fig. 4 に時間経過に伴う各抵抗成分  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{total}$  ( $= R_1 + R_2$ ) の変化を示す。LPS 薄膜が 600 nm と比較的薄い場合、 $R_1$ 、 $R_2$  ともに時間経過に伴い増大し、その結果  $R_{total}$  が増大した。LPS 薄膜が薄すぎるため、Na 金属と Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 電解質間の副反応が進行したため、いずれの抵抗も増大したと考えられる。LPS 薄膜が 1  $\mu$ m の場合、電解質抵抗  $R_1$  はほとんど変化が見られなかった。界面抵抗  $R_2$  は初期に抵抗の増大が見られたが、その後はほとんど一定の値を示した。したがって、LPS 薄膜の挿入により、Na/Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 間の副反応が抑制され、抵抗が増大しなかったと考えられる。また、LPS 薄膜が 2  $\mu$ m の場合も同様の挙動を示した。しかし、 $R_2$  の値が 1  $\mu$ m の場合よりも大きい。これは、LPS 中の Na イオン伝導の影響であると考えられる。LPS 中の Na イオン伝導度が低いいため抵抗の増大は抑制されたが、10<sup>4</sup>  $\Omega$  程度の大きな抵抗が生じてしまった。したがって、抵抗を小さくするためには LPS よりも Na イオン伝導度の高い物質をバッファー層として選択する必要がある。

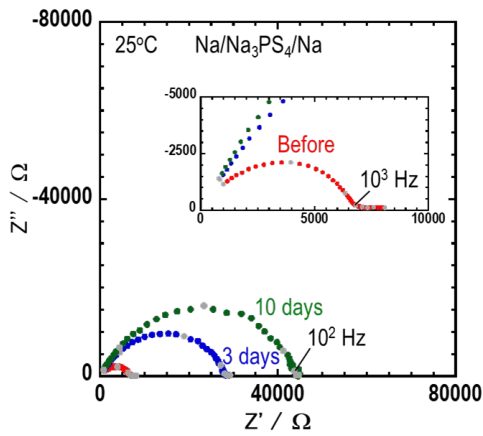
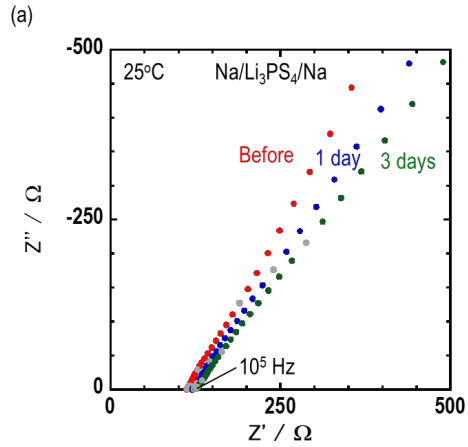


Fig. 1 Na/Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Na セルのインピーダンスプロファイルの経時変化.



(a)

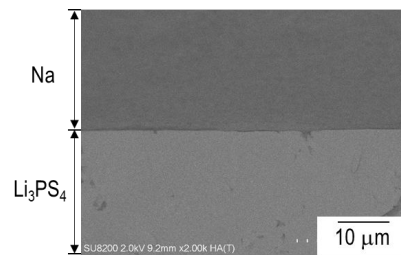


Fig. 2 Na/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Na セルのインピーダンスプロファイルの経時変化と Na/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 界面の破断面の SEM 像.

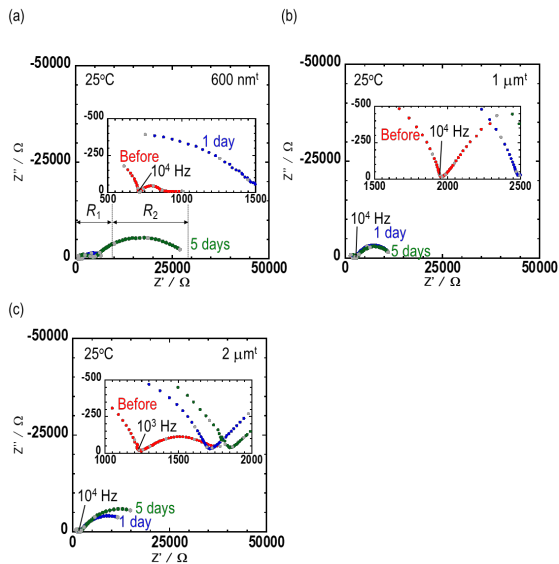


Fig. 3 Na/LPS/Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/LPS/Na セルのインピーダンスプロファイルの経時変化.

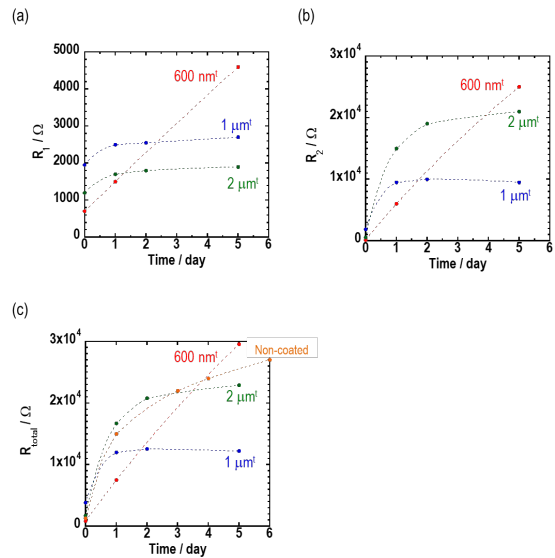


Fig. 4 Na/LPS/Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/LPS/Na セルの確定構成成分の経時変化.

その他、デュアルイオン伝導性固体電解質の開発、及び、Li/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラス/Ag 型全固体電池、Cu/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラス/Cu 型全固体電池の作製に取り組んだ。

デュアルイオン伝導性固体電解質の開発では、Li<sub>2</sub>NaPS<sub>4</sub> 組成の新規結晶相を見出し、イオン伝導特性評価及び結晶構造解析を行った。イオン伝導特性評価の結果、イオン伝導性は 10<sup>-7</sup> S cm<sup>-1</sup> 以下であり、リチウム及びナトリウムイオンのいずれも伝導性が低いことが分かった。結晶構造解析の結果、

正方晶、空間群 P-42(1)c、 $a=6.289(1)$ 、 $c=7.970(1)$ のセルパラメータを有する結晶構造として同定できた。Na イオンサイトと Li イオンサイトはそれぞれ別で存在しており一部ミキシングしていることが分かった。

新奇全固体電池の開発においては、Li/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラス/Ag 型全固体電池、Cu/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラス/Cu 型全固体電池を作製し評価した。金属電極と固体電解質の接合を行い、固体界面における各種金属の溶解析出特性を調べた。Ag の Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> への溶解析出と、Li の Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> への析出溶解の可逆反応が生じることで 3 V の起電力が得られる。長期利用や高容量作動における短絡の防止が課題であることが分かった。同様に Cu/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Cu の全固体セルも充放電が可能であることが分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- 1) 辰巳砂 昌弘、作田 敦、林 晃敏、全固体リチウム二次電池の実現にむけた固体電解質および固体界面形成, *Electrochemistry*, 85, 586-590 (2017). 査読有
- 2) Kato Atsutaka, Suyama Motoshi, Hotehama Chie, Kowada Hiroe, Sakuda Atsushi, Hayashi Akitoshi, Tatsumisago Masahiro, High-Temperature Performance of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries Having Li/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> Interfaces Modified with Au Thin Films, *J. Electrochem. Soc.*, 165, A1950-A1954 (2018). 査読有
- 3) Kato Atsutaka, Kowada Hiroe, Deguchi Minako, Hotehama Chie, Hayashi Akitoshi, Tatsumisago Masahiro, XPS and SEM analysis between Li/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> interface with Au thin film for all-solid-state lithium batteries, *Solid State Ionics*, 322, 1-4 (2018). 査読有

〔学会発表〕(計 6 件)

- 1) 辰巳砂 昌弘、林 晃敏、無機固体電解質を用いた全固体二次電池の構築に向けた材料開発, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム(招待講演), 2017 年.
- 2) 作田 敦、陳 進、由淵 想、保手浜千絵、林 晃敏、辰巳砂 昌弘、イオン交換法を用いた Li<sub>2</sub>NaPS<sub>4</sub> の合成, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年.
- 3) 林 晃敏、作田 敦、辰巳砂 昌弘, Formation of Favorable Solid-Solid Interfaces Using Ductile Electrolytes and Electrodes for All-Solid-State Lithium Batteries, 2018 MRS Spring Meeting & Exhibit(招待講演)(国際学会), 2018 年.
- 4) 作田 敦, 硫化物系固体電解質を用いた全固体電池における固体界面構築, 第 1 回「全固体電池及び実装技術開発に関する研究会」(招待講演), 2018 年.
- 5) 林 晃敏, 全固体リチウム電池構築にむけた固体界面制御, 第 1 回名古屋オートモーティブワールドセミナー 専門セッション(招待講演), 2018 年.
- 6) 陳 進、作田 敦、由淵 想、保手浜 千絵、林 晃敏、辰巳砂 昌弘, Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> のイオン交換による Li<sub>2</sub>NaPS<sub>4</sub> の合成, 2018 年度第 3 回関西電気化学研究会, 2018 年.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 <http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/index.html>

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 林 晃敏

ローマ字氏名: HAYASHI, Akitoshi

所属研究機関名: 大阪府立大学

部局名: 大学院工学研究科

職名: 教授

研究者番号(8桁): 10364027

研究分担者氏名: 作田 敦

ローマ字氏名：SAKUDA, Atsushi

所属研究機関名：大阪府立大学

部局名：大学院工学研究科

職名：助教

研究者番号(8桁): 30635321

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。