

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630285

研究課題名(和文)全固体ナトリウム二次電池用ナノ複合体電極の創製

研究課題名(英文)Preparation of nanocomposite electrodes for all-solid-state sodium secondary batteries

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：全固体ナトリウム二次電池への応用に向けて、高容量電極活物質として硫黄、三硫化チタン、黒リンを含む電極複合体の作製手法について検討した。活物質の微粒子化および、活物質-導電剤-固体電解質間の広い接触面積を得ることを目的として、電極複合体に対してメカニカルミリング処理を行い、電極組成やミリング条件が全固体電池の特性に及ぼす影響について調べた。硫黄電極複合体を用いた全固体Na/S電池は室温で約1200 mAh/gの可逆容量を示した。さらに、ミリング処理において化学反応を進行させるプロセスについても検討し、NiS活物質とNa₃PS₄電解質から構成される電極複合体の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Composite electrodes including sulfur, titanium trisulfide, or black phosphorus as an active material with high theoretical capacity were prepared for application to all-solid-state sodium batteries. The composite electrodes were mechanically milled for pulverization of active materials and forming large contact areas among active materials, conductive additives and solid electrolytes. The effects of the electrode compositions and milling processes on battery performance were examined. All-solid-state Na/S batteries with prepared sulfur composite electrodes exhibited a reversible capacity of about 1200 mAh per gram of sulfur. Moreover, the composite materials with NiS electrode and Na₃PS₄ electrolyte were synthesized via mechanochemical process.

研究分野：無機材料化学

キーワード：全固体電池 固体電解質 ミカノケミストリー ナトリウム電池

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現にむけて高性能蓄電池の開発が急務となる中、リチウムイオン電池に用いられている有機電解液を無機固体電解質に置き換えた全固体電池が次世代の革新型蓄電池として期待されている。またナトリウム蓄電池は、豊富なナトリウム資源を背景に低コスト化が期待でき、ポスト・リチウムイオン電池として近年注目を集めている。我々は近年、ナトリウムイオン伝導性に優れた Na_3PS_4 ガラスセラミック固体電解質を見出した(A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **3** (2012) 856.)。この硫化物系電解質は、粉末を室温でプレス成型することにより得られた粉末成型体において、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の比較的高い導電率を示す。またこの固体電解質を用いた全固体型ナトリウム電池が室温で二次電池として作動することがわかっている。以上の結果から、 Na_3PS_4 ガラスセラミックは、導電率と成形性を兼ね備えた、全固体電池に適した固体電解質として有望である。

また全固体電池の特性を向上させるためには、電極活物質、固体電解質、導電剤の三種類の固体の接触面積を増大させる必要がある。液体電解質を用いる場合には、電解質を添加するだけで活物質との接触界面を容易に実現できるが、固体電解質粒子を単に活物質粒子と混合するだけでは、両者は点接触となり広い接触界面を得ることが困難となる。また活物質の利用効率向上のためには微粒子化が有効である。

そこで機械的エネルギーを付与することにより、粒子を粉砕しながら混合することが可能なメカニカルミリング法を用いて、広い接触界面を有する電極複合体の作製が検討されている。特に高容量を示す正極活物質として知られる硫黄は絶縁体であり、その利用率増大に向けては、硫黄の微粒子化、および硫黄と導電剤(電子伝導パス)や固体電解質(イオン伝導パス)との広い接触面積の実現が必要となる。また同手法を用いて、全固体電池の電極活物質として有用な遷移金属酸化物や硫化物のナノ粒子が得られている。例えば我々はこれまでに、 FeCl_3 と Na_2CO_3 をメカニカルミリング処理して両者を反応させることによって、 NaCl 中に Fe_2O_3 ナノ粒子が形成されたナノ複合体の得られることを報告している(H. Kitaura *et al.*, *J. Power Sources*, **183** (2008) 418.)。この手法を用いて、ナトリウムイオン伝導性を示す固体電解質中に活物質ナノ粒子を分散させたナノ複合体を得ることができれば、広い接触面積とイオン伝導経路を兼ね備えた電極複合体として期待できる。

2. 研究の目的

本研究では全固体ナトリウム電池の特性向上にむけて、遊星型ボールミルを用いた電極複合体の作製手法について検討した。正極

活物質として高容量を示すアモルファス TiS_3 (A. Hayashi *et al.*, *Chem. Lett.*, **9** (2012) 886.)および硫黄を用いた。負極活物質としては黒リン(M. Nagao *et al.*, *J. Power Sources*, **196** (2011) 6902.)を用いた。これら活物質と固体電解質として Na_3PS_4 ガラスセラミック、導電剤としてアセチレンブラックからなる電極複合体の作製条件を検討した。得られた電極複合体を用いて全固体電池を作製した。定電流充放電測定を行い、複合体の組成や作製条件が全固体電池の作動特性に及ぼす影響を調べた。また Na_3PS_4 電解質中に遷移金属硫化物活物質として硫化ニッケル微粒子が分散した電極-電解質複合体の作製プロセスについて検討した。

3. 研究の方法

正極活物質および負極活物質は、遊星型ボールミルを用いたメカニカルミリング法を用いて作製した。室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の導電率を示す Na_3PS_4 ガラスセラミック電解質は、 Na_2S と P_2S_5 をメカニカルミリング処理した後、結晶化温度以上で熱処理することで得た。この固体電解質(SE)をセパレータ層に用いた全固体ナトリウム電池を構築した。対極には $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 合金粉末を用いた。この合金はNaとSnを15:4のモル比で混合したものをメカニカルミリング処理することで作製した。作用極にはアモルファス TiS_3 、硫黄、黒リンを電極活物質とする電極複合体を用いた。活物質に対して、イオン伝導パスおよび電子伝導パスを形成するために、SEおよび導電剤であるアセチレンブラック(AB)を添加し、乳鉢混合もしくはメカニカルミリング処理することによって、電極複合体を作製した。またメカニカルミリング法を用いて、硫化ニッケル活物質- Na_3PS_4 電解質ナノ複合体を作製するプロセスを検討した。対極層、SE層、作用極層を積層して、室温で一軸プレスすることによって全固体電池を作製し、室温で定電流充放電測定および交流インピーダンス測定を行った。充放電測定後の電池を解体して取り出した作用極の構造を、X線回折測定やRaman分光測定を用いて調べた。またSEM-EDX分析を用いて、電極複合体の混合状態を評価した。

4. 研究成果

(1)アモルファス TiS_3 正極活物質を用いた電極複合体

アモルファス TiS_3 (a- TiS_3)を電極活物質に用いた全固体電池を作製した。図1にa- TiS_3 電極複合体を作用極層に用いた全固体電池の充放電曲線を示す。電極複合体の配合比はa- TiS_3 :SE:AB=40:60:6(重量比)とした。全固体電池は室温で充放電可能であり、初期放電時にはa- TiS_3 重量あたり約 340 mAh g^{-1} の容量を示した。これは典型的な正極活物質である TiS_2 結晶の理論容量(240 mAh g^{-1})よりも大きく、硫黄リッチな遷移金属硫化物が

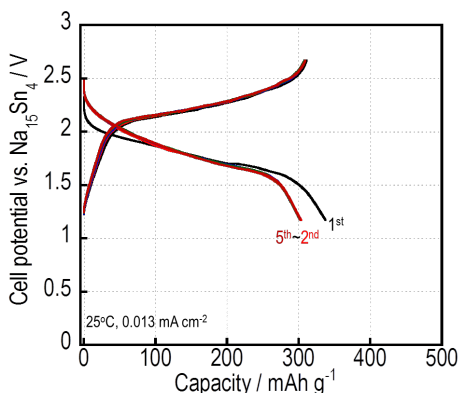


図 1. 全固体電池($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ / Na_3PS_4 SE / a-TiS_3)の充放電曲線。

高容量電極として機能することがわかった。またこの電池は約 300 mAh g^{-1} の可逆容量を 5 サイクルの間保持した。電極の X 線回折測定と Raman 分光測定から、初期充放電後の TiS_3 はアモルファス構造を保持し、かつ充放電前の局所構造を保持していた。充放電に伴い初期構造が変化しないことが良好なサイクル性の得られた要因と考えられる。一方、AB を添加していない電極複合体を用いた全固体電池では急激なサイクル劣化の生じることがわかった。充放電後においては正極由来の抵抗成分が増加しており、正極層の SEM-EDX 分析の結果、活物質と電解質間の接触性の低下が観察された。よって正極層への AB の添加が、充放電時の電極 - 電解質界面維持に有効であることが示唆された。また電池のインピーダンスプロットから、サイクルを重ねると、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 対極層由来の抵抗が増加していることがわかった。そこで $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ に AB を加えた後(重量比 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$: AB=80 : 20)、メカニカルミリング処理して複合体を作製した。それを対極に適用したところ、抵抗増加が抑えられ、全固体電池のレート特性の向上することが分かった(図 2)。

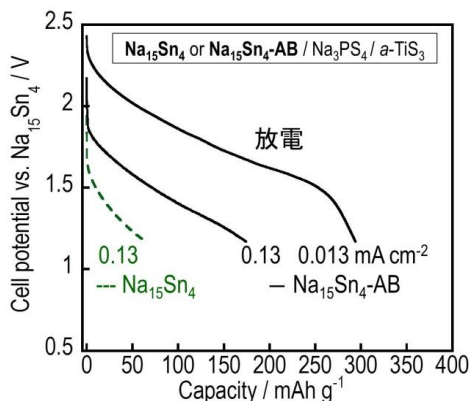


図 2. 全固体電池($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4\text{-AB}$ / Na_3PS_4 SE / a-TiS_3)の充放電曲線。

(2) 黒リン負極活物質を用いた電極複合体
高容量負極活物質の一つとして黒リンに着

目した。出発原料に赤リンを用い、メカニカルミリング処理することによって黒リンを得た。得られた黒リンと AB を混合し、乳鉢混合もしくはミリング処理することで黒リン - AB 複合体を作製した。X 線回折パターンから、ミリング時に黒リンの結晶性を低下させることなく複合化されたことがわかった。黒リン - AB 複合体と Na_3PS_4 ガラスセラミック電解質を乳鉢混合して作製した電極複合体を用いた全固体電池を作製した。セパレータには Na_3PS_4 、対極には $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 合金を用いた。図 3 には、異なるミリング条件で作製した黒リン - AB 複合体を用いた全固体電池の充放電曲線を示す。全固体電池は、 0.064 mA cm^{-2} の電流密度下で室温において二次電池として作動し、初期放電容量は約 $2,200 \text{ mAh g}^{-1}$ であり、理論容量($2,565 \text{ mAh g}^{-1}$)に近い値が得られた。またミリング時の台盤回転数および処理時間を増加することによって、電池の可逆容量が増加することがわかった。以上の結果から、黒リンと AB のミリングによる複合化条件によって、電池特性を向上できる可能性が示された。しかし充放電を繰り返すと容量が減少した。これは、リンヘナトリウムが挿入されることによる大きな体積変化が一因と考えられ、充放電サイクル特性の改善が今後の課題である。

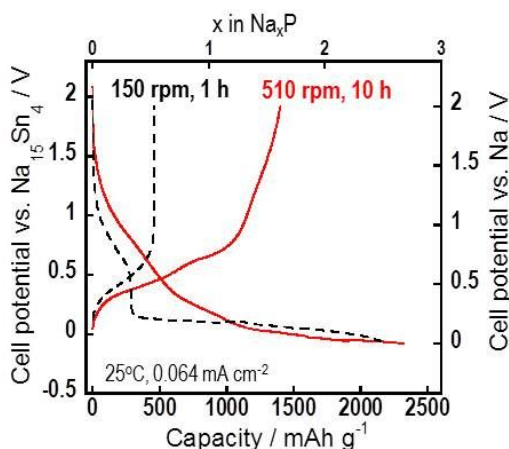


図 3. 全固体電池($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ / Na_3PS_4 SE / black P)の充放電曲線。

(3) 硫黄正極活物質を用いた電極複合体

S と AB、 Na_3PS_4 ガラスセラミック電解質(SE)を乳鉢混合した電極複合体と、その混合物をミリング処理して電極複合体を得た。電極複合体の組成はいずれも、重量比で S : AB : SE = 25 : 25 : 50 とした。それらの電極複合体を作用極に、セパレータ層に SE、対極に $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 合金を用いた全固体電池を作製した。電池特性は室温下、電流密度 0.013 mA cm^{-2} の定電流充放電測定により評価した。図 4 に作製した全固体電池の充放電曲線を示す。乳鉢混合電極複合体を用いた電池はほとんど充放電できなかったのに対して、ミリング

処理して得られた電極複合体を用いた電池は、室温で充放電が可能であった。初期放電容量は硫黄重量あたり約 $1,200 \text{ mAh g}^{-1}$ であり、2 サイクル目もほぼ同じ容量を示すことがわかった。図 5 には作製した電極複合体の

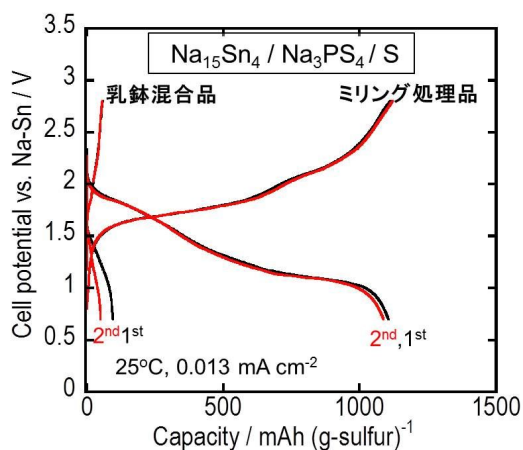
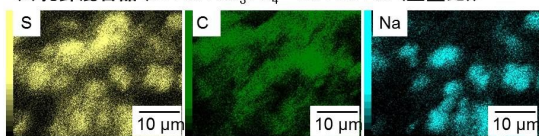


図 4. 全固体電池($\text{Na}_{15}\text{Sn}_4 / \text{Na}_3\text{PS}_4 \text{ SE} / \text{S}$)の充放電曲線。

EDX マッピング像(硫黄、炭素、ナトリウム)を示す。(a)に示す乳鉢混合品については、SE の存在を示すナトリウムのマッピングおよび導電剤である AB の存在を示す炭素のマッピングが一致しておらず、それぞれの構成粒子が個別に存在していることがわかる。一方、(b)に示すミリング処理品については、硫黄、炭素、ナトリウムのマッピングが重なっていることから、S、AB、SE 粒子が均質に混ざり合っていることが示唆される。以上の結果から、S 活物質へ AB および SE が密着し、電子やイオンが供給されることによって S 活物質の利用率が増加したものと考えられる。ミリング処理して得られた S-AB-SE 複合体を電極に用いたセルの初期放電後の X 線回折パターンには、SE 中に存在する立方晶 Na_3PS_4 のピークに加えて、S の放電最終生成物である Na_2S のピークが観測された。全固体電池において、S 活物質は二電子反応を生じて Na_2S を形成することが明らかになった。一方、初期充電後には Na_2S のピークが消失し、アモルファス状の S が形成されることが

(a)乳鉢混合品 (S : AB : Na_3PS_4 = 25 : 25 : 50 (重量比))



(b)ミリング処理品 (S : AB : Na_3PS_4 = 25 : 25 : 50 (重量比))

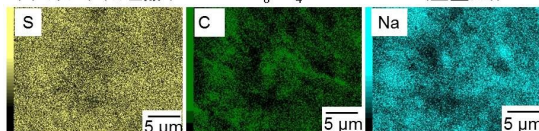


図 5. S-AB-SE 電極複合体の EDX マッピング像。(a)乳鉢混合品、(b)ミリング処理品。

わかった。図 4 に示したように、初期 2 サイクル目までは充放電曲線がほぼ重なっていることから、全固体電池においては、電解質への多硫化ナトリウムの溶出による活物質のロスや充放電時の体積変化に伴うコンタクトロス等による容量劣化が生じていないと考えられる。

(4) 硫化ニッケル活物質 - Na_3PS_4 電解質複合体

これまでは活物質および電解質の粒子を粉碎・混合する目的でメカニカルミリング処理を行ってきた。より一層の広い界面接触を得るための手法として、ミリング処理中に化学反応を進行させるメカノケミカルプロセスを利用して、大きな接触面積を有する硫化ニッケル活物質 - Na_3PS_4 電解質複合体の作製を検討した。図 6 には、出発原料として、Ni と Na_2S_2 を用いてミリング処理して得られた試料の X 線回折パターンを示す。図中の数字はミリング処理時間を示し、台盤回転数は 510 rpm とした。ミリング処理することによって出発原料が反応し、NiS と Na_2S からなる複合体が得られることがわかった。そこへ P_2S_5 を加えて同様の処理をすることによって、NiS 活物質と Na_3PS_4 電解質が共存した複合体が得られた。ミリングを 1.5 時間した段階では Ni が残存したため、さらに 10 時間のミリング処理を行ったところ、Ni の回折ピークは消失し、NiS に加えて NiS_2 が形成された。NiS や NiS_2 はコンバージョン型高容量活物質として知られており、活物質と Na_3PS_4 電解質から構成される電極複合体を

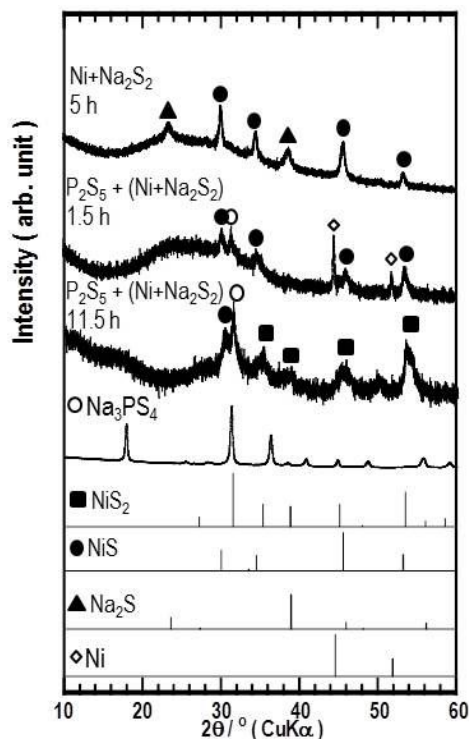


図 6. Ni と Na_2S_2 、 P_2S_5 を用いてミリング処理して得られた試料の X 線回折パターン。

得ることができた。今後、ナノカーボンを追加した電極複合体を作製することによって、高容量の全固体ナトリウム電池の構築が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

N. Tanibata, T. Matsuyama, A. Hayashi, M. Tatsumisago, All-Solid-State Sodium Batteries Using Amorphous TiS_3 Electrode with High Capacity, J. Power Sources, 査読有, 275 巻, 2015, 284-287

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.193

辰巳砂昌弘、林 晃敏、全固体電池にむけた電極 - 固体電解質複合体の作製、NEW GLASS、査読有、29 巻、2014、4-7

<http://www.newglass.jp/mag/index-j.html>

[学会発表](計10件)

谷端直人、林 晃敏、辰巳砂昌弘、硫黄-硫化リン複合体を正極に用いた全固体 Na/S 電池の作製と評価、電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 15 日～17 日、横浜国立大学(神奈川県・横浜市)

日比芳昭、谷端直人、林 晃敏、辰巳砂昌弘、リン系電極活物質を用いた全固体ナトリウム電池の作製、第 53 回セラミックス基礎科学討論会、2015 年 1 月 8 日～9 日、京都テルサ(京都府・京都市)

谷端直人、林 晃敏、辰巳砂昌弘、アモルファス TiS_3 を正極活物質に用いた全固体ナトリウム二次電池の充放電特性、2014 年第 3 回関西電気化学研究会、2014 年 12 月 13 日、関西大学(大阪府・吹田市)

林 晃敏、辰巳砂昌弘、全固体ナトリウム二次電池に向けた硫化物系固体電解質材料の開発、光機能材料研究会第 50 回記念講演会、2014 年 10 月 28 日、東京大学(東京都・目黒区)

谷端直人、林 晃敏、辰巳砂昌弘、 Na_3PS_4 系固体電解質を用いた全固体ナトリウム電池 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4/\text{a-TiS}_3$ の界面抵抗および充放電特性評価、第 10 回固体イオニクスセミナー、2014 年 8 月 31 日～9 月 2 日、プラザホテル山麓荘(秋田県・仙北市)

谷端直人、林 晃敏、辰巳砂昌弘、全固体ナトリウム電池 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4/\text{Na}_3\text{PS}_4/\text{a-TiS}_3$ の界面抵抗および充放電特性評価、第 9 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、2014 年 7 月 25 日、大阪府立大学(大阪府・堺市)

日比芳昭、谷端直人、林 晃敏、辰巳砂昌弘、黒リンを電極活物質に用いた全固体ナトリウム二次電池の作製、第 16 回化学電池材料研究会ミーティング、2014 年 6 月 17 日～18 日、日本化学会会館(東京都・千代田区)

谷端直人、長尾元寛、林 晃敏、辰巳砂昌弘、硫黄電極活物質と Na_3PS_4 固体電解質から

なる全固体ナトリウム二次電池の作製、電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29 日～30 日、関西大学(大阪府・吹田市)

谷端直人、林 晃敏、辰巳砂昌弘、高ナトリウムイオン伝導性 $94\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 6\text{Na}_4\text{SiS}_4$ ガラスセラミック電解質を用いた全固体電池の作製、第 39 回固体イオニクス討論会、2013 年 11 月 20 日～22 日、くまもと県民交流館パレア(熊本県・熊本市)

谷端直人、松山拓矢、長尾元寛、林 晃敏、辰巳砂昌弘、全固体ナトリウム二次電池 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4/\text{Na}_3\text{PS}_4/\text{a-TiS}_3$ の作製と特性評価、第 54 回電池討論会、2013 年 10 月 7 日～9 日、大阪国際会議場(大阪府・大阪市)

[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://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辰巳砂昌弘 (TATSUMISAGO, Masahiro)
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 50137238

(2) 研究分担者

林 晃敏 (HAYASHI, Akitoshi)
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10364027