

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |   |
|-------------------|---|
| 題目(和文)            | ナトリウム固体電解質の合成, 構造とイオン導電性  |
| Title(English)    | Synthesis, Structure and Ionic Conductivity of Sodium Solid Electrolyte   |
| 著者(和文)            | 竹内重雄  |
| Author(English)   | Shigeo Takeuchi   |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第11021号,<br>授与年月日:2018年12月31日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:菅野 了次,平山 雅章,原 正彦,荒井 創,北村 房男  |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第11021号,<br>Conferred date:2018/12/31,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文  |
| Category(English) | Doctoral Thesis   |
| 種別(和文)            | 要約  |
| Type(English)     | Outline   |

## 論文要約

本論文は「Synthesis, Structure and Ionic Conductivity of Sodium Solid Electrolyte (ナトリウム固体電解質の合成、構造とイオン導電性)」と題し、ナトリウムイオン電池用固体電解質材料の正方晶  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  において、合成、イオン導電率測定、構造解析、全固体電池評価、さらにより高いイオン導電率を示す材料について調べた成果をまとめたものである。英語で記述され、四章から構成されている。

第一章「Introduction」では、現在、電気自動車や家庭用定置電源として利用されているリチウムイオン電池の背景を述べ、固体電解質材料を用いた全固体ナトリウムイオン電池の必要性を概説している。リチウムイオン電池は、高エネルギー密度を有する電池であるが、低コスト化、安全性の向上が課題となっており、解決には至っていない。現在、材料の低コスト化が可能なナトリウムイオン電池と、電池の安全性を改善可能な全固体電池を組み合わせた全固体ナトリウムイオン電池が提案されている。しかし、現状で常温動作可能な固体電解質材料がほとんど見つかっておらず、高いイオン導電率を示す構造も明らかになっていない点について述べ、本研究の意義・目的を記述している。

第二章「Synthesis, Structure and Ionic Conductivity of  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ 」では、上記で述べたナトリウム固体電解質に関して、正方晶  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  に着目し、合成、イオン導電率測定、構造解析、全固体電池評価について述べている。正方晶  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  を、焼成だけで合成するのではなく、材料の高温相を得るための急冷処理、その処理後に材料の結晶性を向上させるための焼成という3段階の合成プロセスを試みた。その結果、それぞれの合成プロセスで、構造が異なる3種類の正方晶  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  (正方晶-I, II and III) が得られた。そして、この3種類のイオン導電率を測定したところ、正方晶-I, II はそれぞれ  $2.31 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $2.74 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  であったが、正方晶-III は、硫化物系ナトリウム導電体の中で最も高いイオン導電率  $3.39 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  を示すことがわかった。次に、この高い導電率を示す導電機構を明らかにするため、正方晶  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  (正方晶-I, II and III) の構造解析をリートベルト法により行った。その結果、正方晶-I では Na 欠損量が少ないのに対し、正方晶-II では Na の一部に欠損が導入されていること、正方晶-III では Na の欠損が増えるとともに、結晶格子が大きくなっていることがわかった。また、最大エントロピー法 (MEM) による解析で、それぞれの構造における電子分布を明らかにしたところ、正方晶-III は、*a-b* 面、*c* 軸方向に電子分布が広がっており、イオン導電経路が形成していることが明らかになった。つまり、正方晶-III は、Na 欠損によって空孔が増加し、格子体積も拡大することで、イオンが拡散しやすくなるだけでなく、イオン導電経路が形成されたため、高い導電率を示したと考えられる。この正方晶-III が全固体電池の固体電解質材料として機能することを確認するため、実際に全固体電池を作製し、電池として室温で充放電することを確認した。つまり、この材料を用いることで、室温で動作する全固体ナトリウム電池が実現する可能性を見出した。

第三章「Synthesis and Ionic Conductivity of  $\text{Na}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 」では、第二章で得られた高いイオン導電率を有する正方晶  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  (正方晶-III) を母構造として利用し、更なる導電率の向上の検討について述べている。第二章で得られた正方晶  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  (正方晶-III) は、硫化物系ナトリウム導電体の中では非常に高い導電率を示しているが、硫化物系リチウム導電体と比べると、導電率が1桁小さい。そこで、高いイオン導電率を示す硫化物系リチウム導電体  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) の組成式のリチウムをナトリウムに置き換えた材料  $\text{Na}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  (*M*: Si, Ge, Sn) の合成を試みた。まずは通常の焼成のみの合成条件で、どの導入元素が最も高い導電率を示すか調べるために、組成式  $\text{Na}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  ( $x = 0.3 - 0.7$ , *M*: Si, Ge, Sn) で合成を実施し、イオン導電率を測定した。その結果、導入元素は Si で最もイオン導電率が高い傾向を示し、その中でも  $\text{Na}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$  ( $x = 0.5$ ) の導電率  $6.20 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  が最も高かった。導入元素を Si に固定し、 $\text{Na}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  ( $x = 0.3 - 0.9$ ) について、急冷処理、焼成処理を実施して、イオン導電率を測定した。その結果、通常の焼成では  $\text{Na}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  ( $x = 0.5$ ) 組成が最高のイオン導電率を示したが、急冷処理と焼成処理を行った試料では、 $\text{Na}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  ( $x = 1.0$ ) の組成である正方晶  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  (正方晶-II and III) の導電率が最も高かった。すなわち正方晶  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  (正方晶-III) の導電率が最もイオン導電率が高いことを確認した。材料 ( $\text{Na}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  ( $x = 0.3 - 0.7$ , *M*: Si, Ge, Sn)) の相同定を行ったところ、LGPS に類似した高イオン導電に特有の構造を有していなかった。合成プロセスの再検討が必要であることが明らかになった。

第四章「Summary」では本論文を総括している。

これを要するに、本論文は全固体ナトリウムイオン電池用固体電解質材料を探索し、硫化物系ナトリウム導電体の中で最も高いイオン導電率を示す正方晶  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  を見いだすと同時に、室温で動作する全固体ナトリウム電池が実現する可能性を明らかにした。