

(様式第5号)

全固体ナトリウム電池向けの Na イオン伝導固体電解質の熱力学的欠陥制御とその伝導への影響

English Engineering the defect formation energy of Na-ion conducting solid electrolytes through thermodynamics and its influence on ion transport

著者・共著者 氏名

大野真之
赤松寛史
吉田傑
石淵圭祐

著者・共著者 所属 九州大学工学研究院応用化学科

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

次世代蓄電池として全固体電池の実現が期待される一方で、リチウム系電池の資源の偏在性やコストの問題が顕在化している。申請者らは現状の打開に向け、Na イオンを用いた全固体電池を目指し、Na イオン伝導無機固体電解質の研究を行っている。中でも本実験により明らかにしたいのは、Na イオン伝導体中の欠陥状態が伝導に与える影響である。現在、同様の材料を繰り返し作ったとしても、作製された試料から得られるイオン伝導のばらつきが大きいという問題がある。申請者らは半導体物理の背景を生かし、これが化学ポテンシャルの変化による欠陥状態の違いによると推測し、電気化学測定によりその影響を確かめている。現状、電気化学測定により、共存層の変化と伝導の変化に相関があることが分かってきており、これは材料の化学ポテンシャルが変化することで、構造中に生成する欠陥量にも変化が生じ、その結果伝導にも影響が出ると仮説を立てている。従って、本粉末エックス線回折の実験では共存相の確定と材料のリトベルト解析による欠陥量の変化を観測することが目的となる。本研究により伝導のばらつきの原因が特定できれば、実用化に向け、規格化された特性を持つ固体電解質の生産の実現へ大きな一歩となる。

本トライアルで行ったインテンシティの高い X 線回折の実験により、実験室レベルの X 線回折では特定することのできなかつた微量の副相を特定することができた。これにより第一の目標は達成することができた。しかし欠陥の生成エネルギーの結果からいくつか主相内部の欠陥のあたりをつけていたが、ピークのブロードさや若干のピーク形状の歪みゆえか、それらを定量的に同定することはできなかった。これらは半導体検出器ではなく、よりピークがブロードになるイメージングプレートを利用しなければならない実験環境に由来すると考えられ、より詳細な構造の情報を Refinement で得るためにはエネルギーの選択を賢く行わなければならないことが理解できた。

2. 背景と目的

バルク固体電解質の分野、ひいてはバルク無機化学材料分野においては、材料をできるだけ“Pure”に作ることで、材料本来の特性が発現するという考え方が広く受け入れられている。これは組成式通りで表される材料の特性は“Pure”に材料を作れば一義に決まるという考え方が背景にある。しかし、上記に示すように、化学ポテンシャルと欠陥生成エネルギーの変化により、現実の材料には必ず組成の幅と、それに付随する特性の幅が存在する。この幅を材料特性探索に含めることの重要性を、本研究を通して広く認知されることを目指す。この化学ポテンシャルは単相領域でこそ連続的に変化するが、ギブスの相律により、等温等圧化で試料が作成された場合、二元系の場合は二相、三元系の場合には三相共存相中で一義に決まる。従って、仕込み組成を精密に制御しながら共存相を探ることで、化学ポテンシャルが極大や極小になる領域、つまり欠陥量の上限と下限を与える領域における材料の特性の探索をすることができる。この共存相の同定はS-N ratioが良い放射光を用いることでより正確に知ることができ、さらに構造の精密化により、実際に変化している欠陥の量との紐づけも可能となる。イオン伝導体においてここまで精密な制御は今まで行われていない。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

試料は種々の仕込み組成を持つ Na_3SbS_4 。新規のNaイオン伝導無機固体物質として注目を集める材料であり、固相合成を持って作製した。この試料をキャピラリーに詰め、回折実験から副相の同定は回折ピークの位置、それら各相の相量の比と、実際の欠陥量の同定をリートベルと解析を用いて行った。

表 1：試料の存在する図 1 中の領域

試料名	図 1 の相図上の領域
試料 1	領域 1
試料 2	領域 1
試料 3	領域 2
試料 4	領域 2
試料 4	領域 3

4. 実験結果と考察

今回の放射光を用いた回折の実験により上記表 1 の様に、各試料が存在する領域というのが分かった。今後は各領域における化学ポテンシャルの変位、またそれによる欠陥生成エネルギーの差異、それによる電気化学的特性の変化等を調べる。

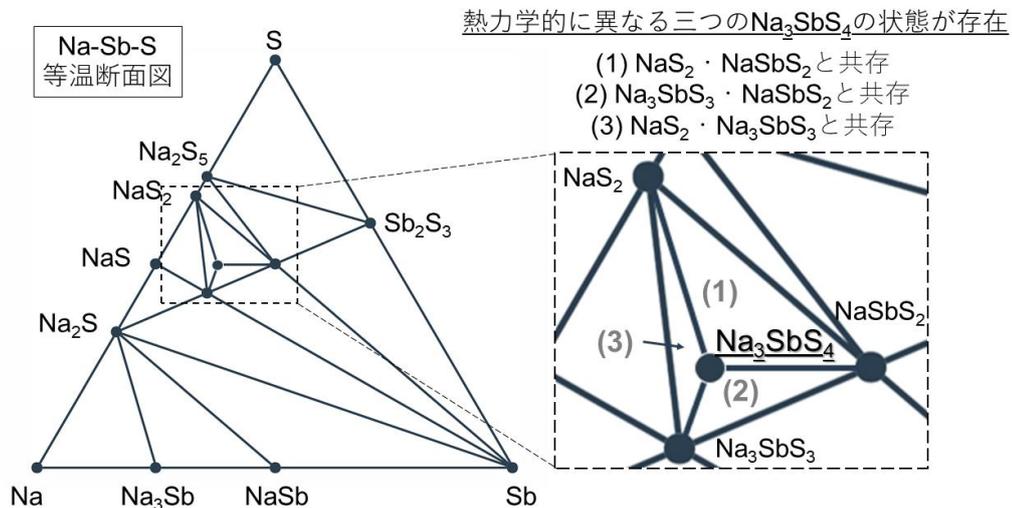


図 1：主相近辺の三相図

5. 今後の課題

より精度の高い半導体検出器の使える施設との比較を行わなければ、現状どれだけ信ぴょう性のあるデータが取れているかの判断が難しい。トライアル実験で得たデータは、今後繰り返し実験を行うのに値するかの基準を与えてくれたので大変有用であった。また各操作を自ら行うため、特に学生の教育という面では大変有効であり、今後とも生かしていければと考えている。

最後になりましたが、ビームの使用にあたり馬込様には大変お世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。

6. 参考文献

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

Na イオン伝導体、固体電解質、回折

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

トライアル利用の為該当しない