

博士學位論文

氏名(本籍)	平岡 紘次
学位の種類	博 士 (工学)
学位記番号	甲 第 187 号
学位授与年月日	令和 6 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項
学位論文題目	全固体電池を構成する 材料・界面関連の分析研究

論文審査委員	主査 関 志朗 准教授
	副査 阿相 英孝 教授
	〃 坂本 哲夫 教授
	〃 山本 和生 (岩手大学 客員教授)
	〃
	〃
	〃

工学院大学大学院

目次

第 1 章 序論

1.1.	低炭素社会の実現に向けたエネルギー動向	1
1.2.	エネルギー貯蔵デバイスとしての蓄電池技術	3
1.3.	二次電池の反応	6
1.4.	液系電解質を用いた二次電池の構成材料及びその電池特性	13
1.5.	全固体電池	22
1.6.	蓄電池における内部反応のその場観測を目的とした分析技術	34
1.7.	本研究の目的と論文構成	43
1.8.	参考文献	46

第 2 章 Na 伝導性高分子/無機複相固体電解質の創製及び全固体 Na 系電池への適用

2.1.	緒言	53
2.2.	実験方法	55
2.3.	結果及び考察	58
2.4.	まとめ	70
2.5.	参考文献	71

第 3 章 多種のカチオン伝導性高分子固体電解質におけるイオン輸送及び電極界面反応の系統的調査

3.1.	緒言	73
3.2.	実験方法	75
3.3.	結果及び考察	77
3.4.	まとめ	86
3.5.	参考文献	87

第 4 章 高分子固体電解質における濃度変化の評価に向けたオペランドラマン分光計測手法の構築

4.1.	緒言	90
4.2.	実験方法	91
4.3.	結果及び考察	93
4.4.	まとめ	104
4.5.	参考文献	105

第 5 章	オペランドラマン分光計測手法の硫化物系全固体 Li 電池への展開及び電極反応の抽出	
5.1.	緒言	107
5.2.	実験方法	108
5.3.	結果及び考察	110
5.4.	まとめ	121
5.5.	参考文献	122
第 6 章	酸化物系全固体 Na 電池における分光 / 元素分布計測技術のマルチスケール化	
6.1.	緒言	124
6.2.	実験方法	126
6.3.	結果及び考察	129
6.4.	まとめ	138
6.5.	参考文献	139
第 7 章	総括	143
	研究業績	146
	謝辞	148

第1章 序論

1.1. 低炭素社会の実現に向けたエネルギー利用動向

「低炭素社会」や「持続可能社会」の実現が世界中の関心事となった昨今、我が国だけでなく国家間で、パリ協定の締結 (2015 年)や Sustainable development goals (SDGs)等の気候変動対策やこれらの解決に向けた動きが活発になっている。これら世界的な脱炭素社会実現への機運が高まる中、我が国においてもカーボンニュートラルに向けて温室効果ガス (GHG)の削減目標を 2030 年度までに 46%(2013 年度比)と定めた¹⁻¹。とりわけ、我々の生活に必要不可欠であり、逐日に進む情報の電子化等 (e. g. Internet of Things; IoT、Digital Transformation; DX)を支える電気エネルギーは現代社会の根幹技術と言える。

電力供給には化石燃料からのエネルギー転換を伴うため、火力発電等による GHG 排出量も莫大となり、この部門の CO₂ 排出量は 2020 年における国内全体の約 40%を占める¹⁻²。そこで、太陽光・風力・揚水発電等の物理エネルギーを電気エネルギーに変換する再生可能エネルギーの導入が世界的に進められている。我が国の電源構成では 2021 年度において、火力:72.9%、原子力:6.9%、水力:7.4%、再生可能エネルギー (太陽光、風力、バイオマス、地熱): 12.8%とされる¹⁻³。再生可能エネルギーの割合は 2011 年度の 2.6%と比較して、大幅に増加している一方、EU 連合の 25.2%や英国の 37.9%よりも低い実績が現状である。更に、2013 年の福島第一原子力発電所 (東京電力)の事故に代表されるように、原子力エネルギーの継続的運用・安全性には懸念が残る。従って、カーボンニュートラルに向けた GHG 削減には、既存の主電源と再生可能エネルギー割合の最適化による新たなエネルギー利用形態の構築が鍵となる。

これらの方針を基に、再生可能エネルギーの導入及び利用拡大が官民一体となって進められているが、火力発電や原子力発電を主電源とする場合と比べ、この電源特有の課題に直面している。一般に、再生可能エネルギーの運用に関する課題として、

1. 発電量が季節・天候に左右される
2. 電力需給時の系統制約
3. 他電源より高コスト
4. 長期的供給が不透明

が主に挙げられる。この中で、3、4 では経済政策の整備 (固定価格買取制度や再生可能エネルギー発電促進賦課金等)及び市場成長に伴う改善が期待されているが、1、2 は電力貯蔵や送電網の増強等の技術的解決が可能であるため、これらに資する研究開発が学術・産業分野で精力的に行われている。特に、電気エネルギーを直接化学エネルギーに変換し、都度これを取り出せる蓄電池は、夜間及び余剰分の電力貯蔵を可能とする技術分野である。電力貯蔵用の二次電池として、Li イオン電池 (LIB)が注目されている一方、長期的需要の増大に伴う

原材料の資源枯渇・将来的な高コスト化¹⁴や可燃性有機電解液に由来する発煙・発火リスク等¹⁻⁵、再生可能エネルギーの更なる利用拡大には強い懸念が残る。そのため、本博士論文では、本質的に高エネルギー強度・資源性・安全性を兼ね備えた高い電気化学デバイスとして、地殻存在度に優れるキャリア種を適用した「全固体電池」に着目した。この全固体電池の研究開発が進む中、多種多様の材料系及びセル設計が提案とともに、Li からのカチオン種変更は充放電反応の複雑化を招く。そのため、全固体電池毎の容量・サイクル・入出力特性の向上及びこれに資する設計指針の学理構築には、作動環境下における電池内部の材料・界面で生じる電気化学現象を総合的に判断できる分析技術のデザインに関する研究を行った。

1.2. エネルギー貯蔵デバイスとしての蓄電池技術

「電池」には、物質の酸化・還元等の化学反応を利用した「化学電池」と光や熱等の物理エネルギーを利用した「物理電池」が存在する。本博士論文で扱う化学電池とは酸化剤と還元剤の反応時に放出されるギブズ自由エネルギー (ΔG) の減少を直接電気エネルギーに変換する電気化学デバイスを指す。一般に、マンガン乾電池 ($[\text{Zn}|\text{MnO}_2]$) や亜鉛空気電池 ($[\text{O}_2|\text{Zn}]$) 等の一次電池は物質の一度きりの酸化・還元反応に伴う放電動作により電力を取り出すため、電力貯蔵に不適とされる。これより、繰り返しの充放電動作が可能な二次電池がスマートフォンや PC 等の小型電子機器だけでなく、大型蓄電システムの定置電源にも導入されている。現在、産業分野で最も多く使用されている鉛蓄電池 ($[\text{PbO}_2|\text{Pb}]$) の用途は自動車のエンジン始動電源に始まり、大型施設の非常用電源や大規模電力貯蔵プラントにも拡大している。この鉛蓄電池は 1859 年に G. Planté 氏 (仏国) が世界で初めて再充電可能な電池系として発見し (Figure 1-1)、その後商用化を経て、100 年以上に渡り産業界における主流の二次電池系となっている¹⁻⁶。



Figure 1-1 Lead-acid batteries of proto-type proposed by G. Planté (left) and currently system for engine starting (right). (Referred from Battery Association of Japan and Furukawa battery Co., Ltd.)

近年の二次電池の動向として、約 1990 年代以降における LIB の台頭は身近な電子機器から社会インフラにまで大きな変革を与えた。特に、S. Whittingham 氏 (Binghamton 大学 教授)、J. B. Goodenough 氏 (Texas 大学 教授)、吉野 彰氏 (旭化成 名誉フェロー) が LIB の実用化に多大な貢献をしたことを評価され^{1-7,1-8}、2019 年にノーベル化学賞を授与されている。この LIB の市場拡大の要因の一つとして、優れた重量エネルギー密度 (Wh kg^{-1}) 及び体積エネルギー密度 (Wh m^{-3}) が挙げられる。ここで、Figure 1-2 は各電池系における重量エネルギー密度と入出力密度の関係を示している¹⁻⁹。この Figure 1-2 より、先述の鉛蓄電池やこの後に実用化されたニッケル水素電池と比べ、LIB は極めて優れたエネルギー密度を有することが分かる。しかし、自動車の駆動電源への適用や再生可能エネルギーの発電量増加を見据えた場合、蓄電池にはエネルギー密度の更なる向上が必要とされる。例えば、スマートフォンに用いられる電池容量は約 10 Wh であるが、電気自動車に搭載する場合、この値は 30 kWh 以上となり、再生可能エネルギーを組み合わせた変電施設 (東北電力 南相馬変電所) では 40 MWh 級の蓄電システムが稼働中である。換言すると、従来の小型電子機器と比べて、大型電力貯蔵に向けた蓄電池では、飛躍的な性能向上を果たさない限り、このデバイス自体の莫

大な重量や体積、及びセル数の増大が導入加速に向けた足枷になり得る。これらの現状を打破すべく、性能改善に関連する多種多様の研究開発が世界中で進められている。産業分野の取り組みとして、エネルギー密度に直接関与しない包材や端子類の割合削減やバイポーラ型等のセル設計 (電池セルの概要: Figure 1-3)が行われているが^{1-10,1-11}、材料設計の観点から、取り出せるエネルギー密度は理論値の 250 Wh kg^{-1} に近づき、工業的・技術的限界を迎え始めている。更に、電力貯蔵デバイスとしての蓄電池への長期的需要は当面続くと考えられ、自ずから電池製造に関わる原材料及びコストも莫大になると予想される。これに伴い、将来的な材料供給の不安定化及び資源・製造コストの高騰が強く懸念されるため、現行 LIB から、地殻存在度や地域偏在性、地政学リスクに左右されず、資源制約の少ない電池系への転換は長期的な再生可能エネルギーの導入拡大及びカーボンニュートラルに向けた重要な局面となるであろう。

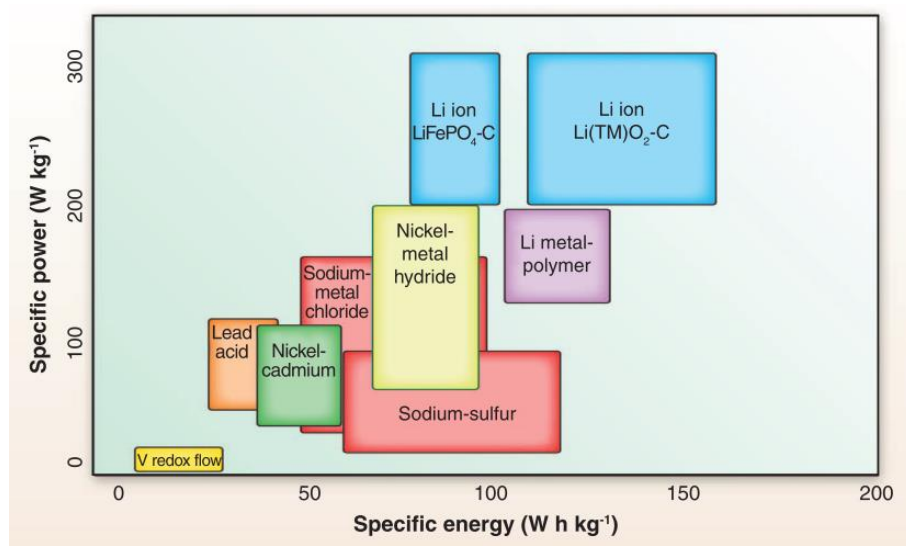


Figure 1-2 Gravimetric power and energy densities for different rechargeable batteries derived from ref derived from ref (1-9).

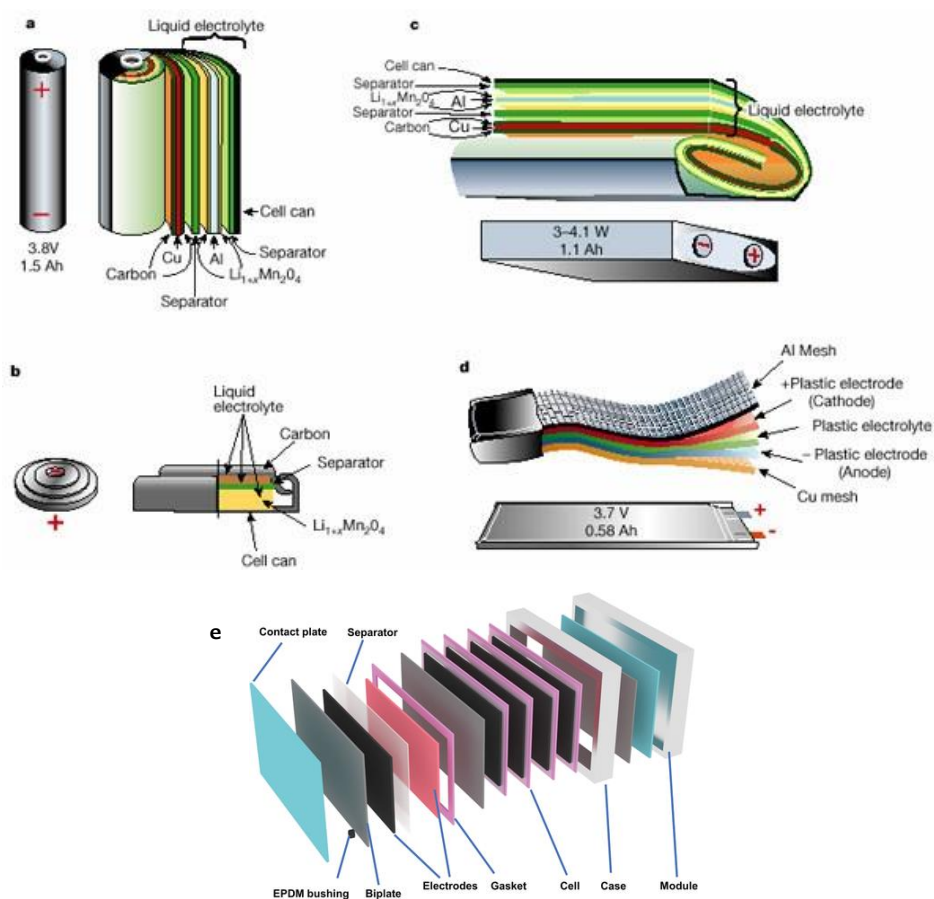


Figure 1-3 Schematic drawing showing the shape and components of various Li-ion battery configurations. (a) cylindrical (b), coin, (c) prismatic, (d) thin and flat (e) bipolar, derived from ref (1-10) and (1-11).

そこで、LIB に代わる多種多様の革新型電池が世界各国で研究開発・提案されているが、其々で克服すべき懸念点が多く有力な電池系は未確定であるのが実情である。本章では、一般的な二次電池における電気化学反応及びこれを構成する材料種や其々に求められる性質・性能を整理した後、研究開発が進められている種々の電池系について議論していく。

1.3. 二次電池の反応

全ての電池系は正極、負極、電解質の三層構造からなるが、構成材料毎にその機能や役割が存在し、これらが組み合わさることで、電池反応が生じる。従って、電池反応は熱力学・電気化学を基軸とした、材料化学や物理化学等を横断した複合分野と考えられる。更に、電池は各層が単一化合物で構成されることは稀であり、其々の材料で異なる電気化学反応が種々の反応場・空間 / 時間スケール・位置で生じる、究極の複合デバイスと言える。

ここで、現行の LIB を例にとり、その正極、負極、電解質の構成材料と広範で求められる役割について記述する¹⁻¹²⁻¹⁻¹⁴。LIB の多くは、

正極: 活物質、導電助剤、結着剤

負極: 活物質、導電助剤、結着剤

電解質: アルカリ金属塩、有機系溶媒、添加剤 (又は、無機固体電解質)

セパレーター: 多孔性高分子膜

で構成される。上記において、活物質は電極材料の組み合わせにより電池の開放電圧を決定し、充放電動作に伴い酸化還元反応を生じる固体材料である。活物質には良好な電子伝導性や繰り返し充放電に対する構造安定性、過充電時の熱安定性等が求められる。固体粉末を活物質として使用する場合、電極内における導電助剤及び結着剤は其々、粒子間の電子伝導経路の供与、材料同士の接着及び複合体全体の物理的強度の確保を担う。電解質におけるアルカリ金属塩は溶媒中でカチオンとアニオンが解離することで、キャリアとして振る舞い、有機系溶媒は金属塩の解離を促進し、これらの組み合わせや塩濃度がイオン輸送性能を支配する。加えて、充放電下における電極近傍の電解質は強い電場により分解反応を生じるため、高い電気化学安定性 (広い電位窓) も求められる。電解質に関連して、金属塩及び溶媒より優先的に分解し、犠牲的保護材料である添加剤を含む場合もある。次項ではこれらの各構成材料が充放電反応への役割を電気化学及び物理化学的観点から議論する。

1.3.1. 電極反応

電池のエネルギー密度は、基本的に、正・負極間の組み合わせと構成材料自体の重量及び体積で決まり、作動電圧 (E/V)と反応に関与する電気量 ($Q/\text{mAh g}^{-1}$ 又は、 mAh m^{-3})の積となるため、高い作動電圧と電気容量を有する電極材料を用いることで、エネルギー密度も向上する。実用電池ではこの双方の値を決定付ける因子が極めて多く存在するが、本質的には正極・負極の化学ポテンシャル (電位)差と電極中から取り出せる電気量に依存する。電位差に強く影響を与えるパラメーターである起電力 (ΔE)は、正極の電位 (E_P)と負極の電位 (E_N)の差分となり、平衡状態の電極電位 (E_{eq})は Nernst の式 ([1-1])で説明される。

$$E_{eq} = E^O + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right) \quad [1-1]$$

ここで、 E^O は標準電極電位、 R は気体定数、 T は絶対温度、 n は反応電子数、 F はファラデー一定数、 a_{Red} 及び a_{Ox} は還元体と酸化体の活量である。 ΔE は($E_{PE} - E_{NE}$)となるため、標準電極電位が高い (貴な)又は低い (卑な)正極・負極材料の選択、及び反応電子数と活量 (キャリア濃度)を高めることで、この差分が大きくなり、エネルギー密度向上に寄与する。

加えて、電池の充放電操作は電極活物質の酸化 / 還元反応に伴う分極、即ち速度論的状态を誘起させる。電解質溶媒中に支持塩が均一に存在し、材料構造内で物質移動を伴わない電極を用いた場合、Figure 1-4 に示されるように、分極時に流れる電流密度 (j)は一般に、Butler-Volmer 式 ([1-2])で表わせられる¹⁻¹⁵。

$$j = -j_0[\exp(-anF\eta) - \exp[(1-a)nF\eta]] \quad [1-2]$$

ここで、 j_0 は交換電流密度、 a は電極反応の速度論的パラメーターを表す移動係数 ($0 < a < 1$)、 η は過電圧である。上式より、 η は初期状態 (原系)から外部エネルギーを与えられた状態 (生成系)への遷移に要するエネルギーと捉えることが出来る。従って、電極電位を E_{eq} から η 分を変えることで、原系から生成系への遷移、即ち、電池の充放電反応が生じる。更に、 η が十分に小さい場合、式[1-2]は下式 ([1-3])に変形できる。

$$\frac{\eta}{j} = \frac{RT}{nFj_0} \quad [1-3]$$

この(η/j)は抵抗の次元を有し、分極抵抗或いは、電荷移動抵抗と呼ばれ、電極系の駆動に必要なエネルギーの大きさを示す一種の指標となる。これより、この電荷移動抵抗が小さい程、充放電反応に関わるエネルギーロスが小さくなり、結果、作動電圧の向上に寄与できる。一方、[1-2]式や[1-3]式は理想的環境下のみ適用でき、実際には電解質中のイオン輸送・

拡散や不均一性、電極の非可逆的反応の進行や表面状態、接触抵抗、電極内部の固体内拡散等も考慮する必要がある。従って、理想的条件下において、充放電操作に伴う電極反応は起電力や電極の酸化・還元過程に基づいた Nernst 式及び Butler – Volmer 式で基本的に説明できるが、電極及び電解質内部の物質移動過程や材料の性質・組み合わせ等も含めた現象理解・これの解明が求められる。

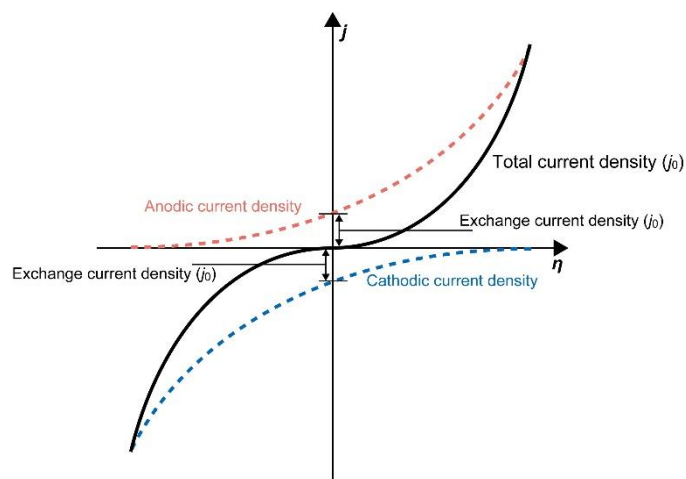


Figure 1-4 Schematic image of Butler-Volmer equation.

1.3.2. 電解質内のイオン輸送

電解質に求められる重要な役割の一つとして、正極・負極間で電子を絶縁しイオン輸送を担うことが挙げられる。このイオン輸送の障壁が小さい程、電解質全体の電気抵抗も小さくなるため、 (η/j) と同様に、充放電反応に伴うエネルギーロスを抑制し、エネルギー密度の向上が期待できる。実用電池においては、この電解質 (液)量の削減による、抵抗やセル重量の低減等の工夫がされている一方、これら製造過程での技術的改善には限界があるため、本質的なイオン輸送性能の向上が必要となる。

イオン輸送に関連する因子としてイオン伝導度 (σ)が電池だけでなく種々の電気化学デバイスの分野で極めて広く知られている。ここで、キャリアイオン (i)の実効的な σ は

$$\sigma = \sum_i c_i q_i \mu_i \quad [1-4]$$

で定義される。 c_i 、 q_i 、 μ_i は其々、キャリア濃度、電荷、移動度である。電池の場合、単一カチオン又はアニオンがキャリア種となるため、 q_i は一定とみなせる。 c_i の取り扱いの後述する、無機材料を中心とする固体イオン伝導体と既存の液系電解質の間で大きく異なるが、本項では溶媒中に支持塩が存在する系を考える。

上式において、多くの電池系における c_i はカチオンが電極近傍まで輸送される際の有効キャリア濃度となるため、電流や電圧印加により移動しない中性電荷を帯びた化学種はこれに寄与しない。ほぼ全ての溶媒分子には電子供与性を示す極性基を有するため、希薄濃度域では支持塩から解離したカチオンがこれに配位・溶媒和され、イオン伝導性が発現する。塩濃度増加に伴い、カチオンに対する溶媒分子数が減り、接触イオン対や会合体形成による解離性の低下を招き、イオン伝導に寄与しなくなるため、見かけの c_i が低下する。更に、塩解離性や溶媒和構造はカチオン / 配位子間のクーロン相互作用に大きく依存するため、溶媒分子の持つ誘電率等のパラメーターも重要となる。溶液中における塩濃度や解離性は μ_i にも影響を与えるとされ、下式 ([1-5])で定義される。

$$\mu_i = \frac{qD}{kT} \quad [1-5]$$

ここで、 k 、 D は其々、ボルツマン定数及びキャリアイオン i の自己拡散係数であり、実験的には Pulse field gradient – nuclear magnetic resonance (PFG – NMR)法により求められる。更に、 D と σ の関係は Nernst – Einstein 式 ([1-6])で記述される。

$$\sigma = \frac{Nq^2D}{kT} \quad [1-6]$$

[1-6]式の N は可動イオン数を示す。 D は静的状態下におけるキャリアイオンの動きやすさを反映するが、溶液中のカチオンを取り巻く環境が溶媒分子を含む溶媒和構造に左右され、これが μ だけでなく、 σ にも強く関与する。後述する無機固体電解質においても、結晶中のカチオンが骨格構造の原子と相互作用し、欠陥や隙間を利用して伝導するために、 σ はこの自己拡散係数に強く支配される。即ち、電極反応と同様に、電解質性能の一つである σ はイオン輸送特性を示す重要因子であるが、これにはカチオン / 配位子間の相互作用や有効キャリア濃度、拡散特性、溶媒分子 (原子) との構造等、多くの支配因子を内包しているため、多方面からの評価・分析的アプローチが必要となる。

1.3.3. 電極 / 電解質界面

これまでに議論してきた電極、電解質の電気化学反応はあくまで、「バルク」としての性質であり、電極 / 電解質の「界面」とは大きく異なる。一般に、界面反応は種々の素過程が同時に生じ、極めて複雑であるが、ここでは、電圧又は電流印加による充放電操作下における電極 / 電解質界面のイオン輸送と分解反応過程について議論する。

電解質に溶媒を含む系のバルクでは、1.3.2. 項で述べた概念に基づきイオン輸送が起きるが、溶液と電極の電気化学ポテンシャルの差により界面が形成され、これは電気二重層として知られている。この電気二重層は実験的にも理論的にも nm スケールの厚みで存在することが明らかになっている。ここで、化学種 (i) の電気化学ポテンシャル (μ_i) は下式 ([1-7]) で記述される。

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i + z_i F \phi \quad [1-7]$$

μ_i^0 は標準状態の化学ポテンシャル、 R は気体定数、 T は絶対温度、 α_i は活量、 z_i は電荷数、 F はファラデー定数、 ϕ は電位である。電極 (α) と電解質溶液 (β) の界面は化学種 i (荷電粒子: 電子、イオン) が平衡状態の場合、 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ であるから、

$$\phi^\alpha - \phi^\beta = - \left(\frac{\mu_i^{\alpha\alpha} - \mu_i^{\alpha\beta}}{z_i F} \right) + \left(\frac{RT}{z_i F} \right) \ln \left(\frac{\alpha_i^\beta}{\alpha_i^\alpha} \right) \quad [1-8]$$

となる。この式より、例えば、1 価イオンの濃度が電極と電解質溶液で 100 倍違う場合、室温で 100 mV を超える電位差が二相間に発生することになる。1 nm の厚みを持つ電気二重層で電位差が発生するなら、 0.1 GV m^{-1} オーダーの電場を生じることになり、これは雷雲中より 1,000 倍以上の強い電場である。平衡状態にも関わらずこれだけの強電場が界面に生じるため、充放電操作に伴うキャリア濃度変化が電極中と電解質溶液中で乖離する程、このパラメーターも大きくなると予想され、イオン輸送過程の障壁となり得る。加えて、電解質溶液では溶媒和 / 脱溶媒和によりイオンが連続的に輸送されるが、界面ではイオン - 配位子間の結合 / 再結合を経て電極中のキャリア濃度が変化する。従って、電解質溶液における溶媒和構造はバルクにおけるイオン伝導だけでなく、界面の輸送過程も影響を与え、イオン - 配位子間のクーロン相互作用が強い程、これに必要な活性化エネルギーも高くなる。

電極と有機溶媒を含む電解質系において、負極界面で分解反応を生じるときの電子軌道を模式的に表すと Figure 1-5 になる。Figure 1-5 において、HOMO と LUMO は其々、最高被占軌道 (Highest occupied molecular orbital)、最低空軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital) であり、バンド理論における価電子帯の上端及び伝導体の下端準位に相当する。また、ここでは負極のフェルミ準位が正極より高い状態を示し、 $\Delta E > 0$ となる。例えば、溶媒分子の LUMO 準位が負極のフェルミ準位よりも低い場合、負極の価電子帯に存在する電子は安定

状態の軌道に遷移するため、自発的に流れる。この溶媒分子の LUMO 軌道に入った電子により、化学的に不安定となり、負極 / 電解質界面で還元分解反応が発生する。加えて、電池の充電が進行すると、負極のフェルミ準位が更に高くなり、還元分解反応が促進されると予測される。また、対極の正極界面においても、電解質から電極に電子が供与されることで酸化分解反応が発生し、還元分解と併せて、電解質が分解せずに安定状態で存在できるフェルミ準位差 (電位差) を電位窓と呼ぶ。分解反応によって生じた生成物は電極表面上に堆積することが知れ、負極界面に新しく形成された相が固体電解質界面相 (SEI: Solid electrolyte interphase) となる^{1-16,1-17}。SEI は厚みが数 nm スケールとされるため、分析技術構築に伴う技術的障壁より、本質理解に至っていないが、無機物相 (LiF、Li₂O、Li₂CO₃ 等) と有機物相 (オリゴマークラスタ) を含む被膜形態モデルが提唱されている。これらの生成される化学種や無機物相と有機物相の割合により SEI の性質も変化し、被膜内のカチオン伝導性や電子絶縁性、更に、力学的強度やアニオンや溶媒における継続的分解の抑制機能の付与が期待される一方、これらの性質を有さない場合、界面反応及び電池内部の高抵抗化や容量劣化、乏しいサイクル特性に繋がるとされる。

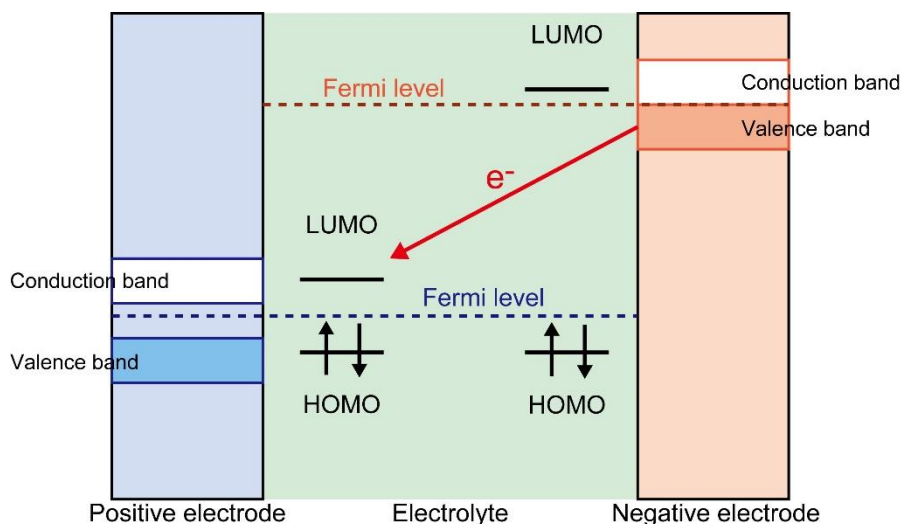


Figure 1-5 Schematic image of electronic orbital potentials at the electrode / electrolyte interfaces.

従って、電極 / 電解質界面では電気二重層の形成やカチオンの溶媒和 / 脱溶媒和、分解反応が主に起きるが、充放電反応進行下におけるこれらの反応場は nm スケールの極小の厚みであり、現状では本質的理解が困難とされる一方、電池の内部抵抗を大きく左右するため、これらを観測・評価できる分析技術の確立が重要と考える。

1.4. 液系電解質を用いた二次電池の構成材料及びその電池特性

現在広く普及している LIB に加えて、資源制約の観点から地殻存在度の高い元素をキャリア種に用いた Na イオン電池 (Na ion battery; NIB) やその他の反応種を用いた次世代型電池が国内外で精力的に研究されている。特に、種々のカチオンを電池に用いた場合、Figure 1-6 に示されるカチオンの性質 (イオン半径、電荷密度、標準電極電位等) が其々異なるため¹⁻¹⁸⁻¹⁻²⁰、電極・電解質の材料設計だけでなく、充放電反応の振る舞いに変化する。特に、資源性に優れる非 Li 系カチオンを反応種とした電池系におけるエネルギー密度は、Figure 1-7 に示されるように、LIB より低く、基本的な充放電反応の発現に加えて、これらを改善するための研究開発が進められ、現時点で提案されている材料系及び充放電特性を電池系毎に整理する。







	Al ³⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺
						
Ionic radii / pm	54	72	76	100	102	138
E^0 / V vs. SHE	-1.7	-2.4	-3.04	-2.9	-2.71	-2.93
Theoretical capacity / mAh g ⁻¹	2,979	2,200	3,860	1,337	1,166	685

Figure 1-6 Comparison of Shannon's ionic radii, standard electrode potential, and theoretical capacity between Al³⁺, Mg²⁺, Li⁺, Ca²⁺, Na⁺, and K⁺.

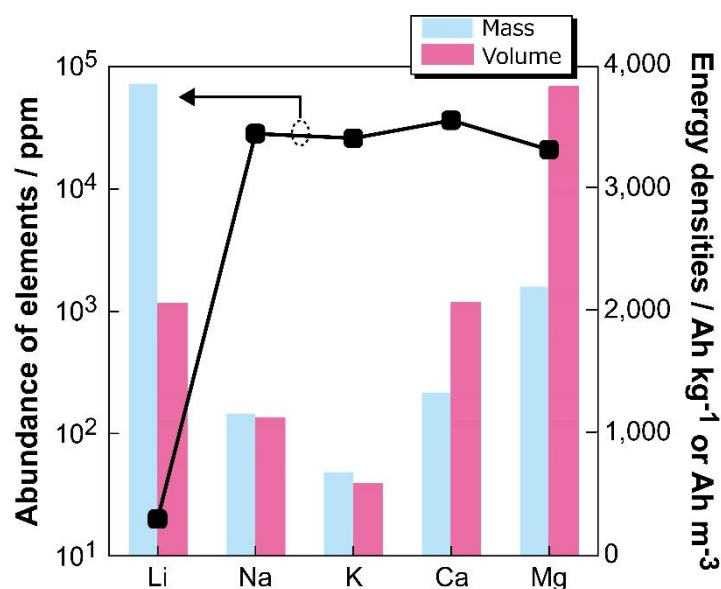


Figure 1-7 Relationship between abundance of elements and energy densities for various cation species.

1.4.1. Li イオン電池

汎用 LIB は前述の通り、S. Whittingham 氏、J. B. Goodenough 氏、吉野 彰氏により基本構成が提案され、現在においてもその根本的な仕様はほぼ変わっていないが¹⁻²⁰、要素研究分野で種々の材料系が提案されている。これらの中で、正極活物質は、層状酸化物系、ポリアニオン化合物系に大別される。LIB において最も広く知られる岩塩型層状酸化物 (α -NaFeO₂ 型)の Li_xCoO₂ (LCO)は 1980 年に J. B. Goodenough 氏らにより見出され、Li⁺の電気化学的な挿入 / 脱離反応を可逆的に出来る活物質として初めて報告された (Figure 1-8)¹⁻⁸。LCO は負極にグラファイトを用いた場合、約 3.7 V vs. Li⁺/Li の比較的高い起電力及び約 137 mAh g⁻¹ の理論容量 ($0.5 < x < 1$)を示すが、約 4.2 V 以上まで充電 ($x < 0.5$)すると、結晶構造が不可逆的に変化し、サイクル特性が著しく劣化する。[1-9]式に示されるように、これは CoO₂ 層間の Li が充電に伴い脱離するため、Li を全て消費すると元の結晶構造を維持できないためである¹⁻²⁰。



LCO 結晶構造への元素置換として、資源性や高容量・長寿命化の観点から、Co サイトに Ni、Mn、Al、Fe 等を置換・固溶させたスピネル型の LiMn₂O₄ や層状岩塩型の LiNi_xMn_yCo_zO₂、LiNi_xCo_yAl_zO₂ 系 ($x+y+z=1$)、高電圧作動が期待される LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₂、キャリア濃度を高めた Li 過剰系層状酸化物の xLi₂MnO₃ - (1-x)LiMO₂ ($0 < x < 1$, M = 遷移金属)等が提案されている。特に、遷移金属サイトを複数の元素で固溶させた活物質は、Ni と Al 及び Mn が其々、酸化還元電位の高電位化、低コスト化の役割を担っているが、繰り返し充放電操作に伴う不可逆的な結晶構造転移や充電時の発熱、電解液への溶出、分解反応等に懸念が残る^{1-21~1-25}。また、骨格構造のリン酸 (PO₄)に由来した高い構造安定性を有するポリアニオン化合物系は、オリビン型の LiFePO₄ (LFP)で高い資源性及び安全性、Na super ionic conductor (NASICON)構造の Li₃V₂(PO₄)₃ で高作動電圧化が期待されている一方、これらは低い電子伝導性を示す^{1-26,1-27}。電子伝導性の低い活物質の運用方法として、粒子表面に対する数 nm スケールの炭素コーティングが提案されているが、構成材料種が増えることでエネルギー密度の低下を招くだけでなく、これら異相界面における反応機構や充放電反応への寄与に関する議論は進んでいない。

吉野 彰氏により提案されたグラファイト (C₆)は、[1-10]式及び Figure 1-9 ように Li の可逆的挿入 / 脱離反応により、約 360 mAh g⁻¹ の理論容量を示すため、負極活物質として広く使用されている。



ここで、Figure 1-9 に示される C₆Li は充電によりグラフェン層間に Li⁺が挿入された構造を

とり、Li-graphite intercalation compound (Li-GIC)と呼ばれる¹⁻²⁸。炭素系負極活物質には炭化温度の制御により非晶質化したハードカーボンや結晶性を高めたソフトカーボンが存在し、 Li^+ の貯蔵材料として振る舞うが、これらの反応電位は0 V vs. Li^+/Li に近いため、金属Li負極と類似している。既に商用化されている、 $[\text{C}_6|\text{LCO}]$ 及び $[\text{C}_6|\text{LFP}]$ セルは重量エネルギー密度が其々、約200 Wh kg^{-1} 、150 Wh kg^{-1} とされ、鉛蓄電池の約40 Wh kg^{-1} と比べて、非常に高い値を示す。更に、金属Li負極の場合、理論容量は約3,600 mAh g^{-1} と C_6 の10倍であるため、LIBの飛躍的エネルギー密度の向上が望める一方、その高い化学的活性による発煙・発火の危険に加えて、充放電反応に伴う樹枝状析出(デンドライト)に由来する短絡や電解質との還元分解による被膜(SEI)形成を引き起こす(Figure 1-10)^{1-16,1-17,1-29}。従って、炭素系材料を負極活物質に用いたLIBでも充電に伴い、金属Liの電極電位に近づくため、同様の懸念点が現れる。この他に、 C_6 よりも高い理論容量のSiやSn等の合金系負極も提案されているが、充放電反応に伴う著しい体積変化や電解質との副反応のため、低いサイクル安定性等がネックとなり、実用化に至っていない。炭素系材料以外の負極活物質では $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いたLIBが東芝により商用化されている一方¹⁻³⁰、その反応電位は約1.5 V vs. Li^+/Li と金属Liや合金系よりも高い(貴な)電位であるため、エネルギー密度も低くなる。

従って、正・負極活物質の双方において、酸化還元電位の高電位・低電位化、高容量化、高資源化の研究開発方針に加えて、充放電作動に伴う結晶構造の安定性や電極 / 電解質界面の副反応等の要因が、電極材料の組み合わせや電解質の選定により、更に複雑化すると予測され、これらの総合的評価を通じた実環境下における反応機構の理解が今後の共通した課題の一つになると考えられる。

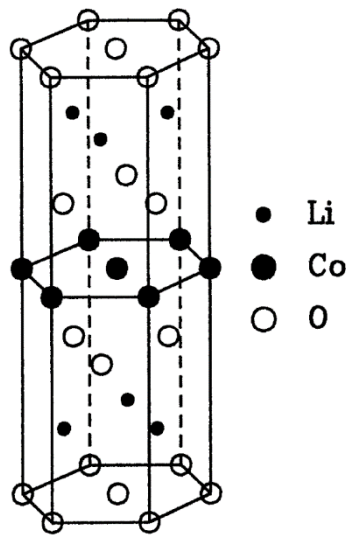


Figure 1-8 Schematic diagram of the layered LiCoO_2 structure showing the... ABCABC... stacking of the O-Li-O-Co-O-Li-O layers, derived from ref (1-8).

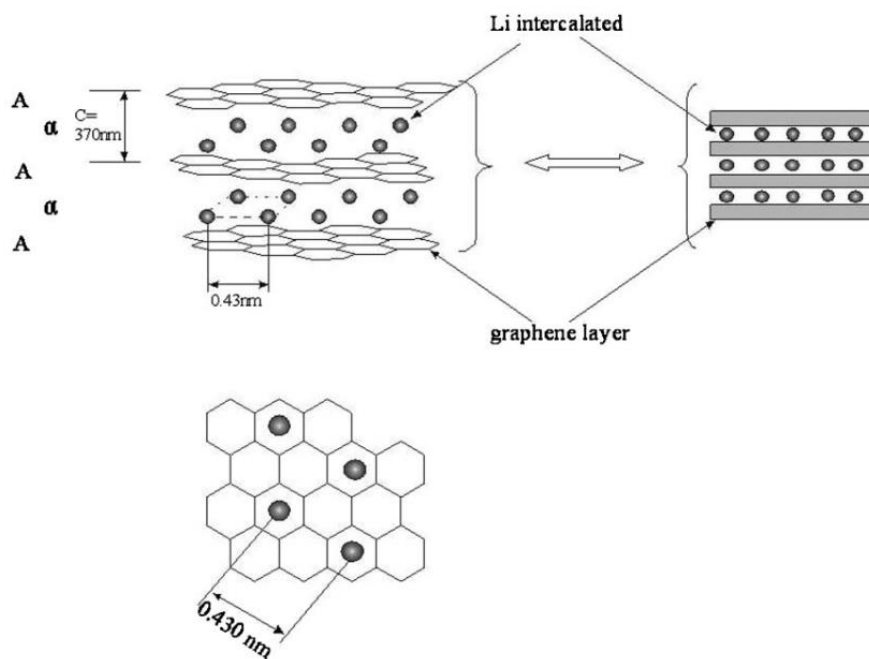


Figure 1-9 Schematic representation of the C_6Li structure with the stacking sequences of lithium occupancy perpendicular to the basal plane, derived from (1-28).

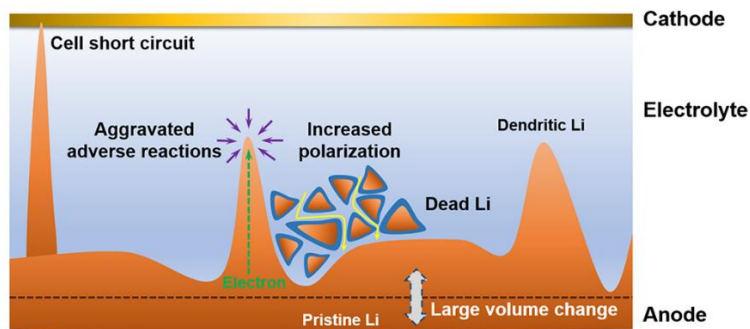


Figure 1-10 Scheme of dilemma for Li metal anode in rechargeable batteries, derived from ref (1-29).

汎用 LIB の電解質には一般的に、以下のような性質が求められる。

1. 広い温度域での高いイオン伝導性
2. 電極反応に寄与する高い Li^+ 輸率
3. 電極近傍で分解しない広い電位窓
4. 高い熱安定性

実用 LIB では $1 \text{ mol L}^{-1}\text{-LiPF}_6 / \text{ethylene carbonate (EC)} - \text{diethylene carbonate (DEC)}$ 等の Li 塩と溶媒から成る有機電解液が主に用いられ、室温で約 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のイオン伝導度を示す¹⁻³¹。一方、近年の電極材料の高電位 / 低電位化や長寿命化により、電解質にはこの性能に加え、更なる熱安定性や Li^+ 輸率、電位窓の向上が望まれている。この中、高い塩解離性によるイオン伝導性の向上を目的とした $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ や $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、溶媒分子より優先的に分解されることで電極表面の安定被膜の形成を目的とした $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ や $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ が提案されているが、一般に高価であるため、実用化には至っていない。特に、充放電反応に伴う電極 / 電解質の界面制御を目的として、電解質塩及び溶媒よりも優先的に分解し、被膜形成を促す Vinylene carbonate (VC) や Fluoroethylene carbonate (FEC) が添加剤として現行 LIB にも用いられている¹⁻³²。これらの添加剤を主とした安定界面の形成はアニオンや溶媒の継続的分解を抑制し、カチオン伝導性や電子絶縁性を付与する等、電池の高作動電圧化に向けて重要となるが、SEI 等の被膜は数 nm 程度の厚みであるため、この観察手法の高い技術的障壁により本質的 / 系統的理解には至っていない。他方、発煙・発火性の有機溶媒 (Figure 1-11) が汎用 LIB に含まれるため、電池の需要拡大に伴う安全性の向上は喫緊の課題となっている¹⁻³³。安全性の観点から、溶媒を含まずカチオンとアニオンのみから構成される不燃性のイオン液体が種々への電気化学デバイスへの適用が進められ、電池特性においても優れたサイクル安定性が報告されている^{1-34,1-35}。従って、高い熱安定性・化学安定性を有するイオン液体の適用により、発煙・発火の危険性は低減されたが、電解液の高粘度化や高コスト化、及びセル積層時における液漏れの懸念等の課題を残していると考えられる。

これら液系 LIB の構成材料を俯瞰すると、様々な設計指針が提示されている中、電極及び電解質材料の単体では優れた性能が実証されているが、これらを電池に組み込んだ場合は充放電反応に伴う構造変化や副反応、劣化が進行し、複雑化していく。即ち、充放電作動下における動的状態を総合的に評価し、セル設計毎の最適解を見出していくことが、今後の電池分野における研究開発の重要指針の一つと考える。

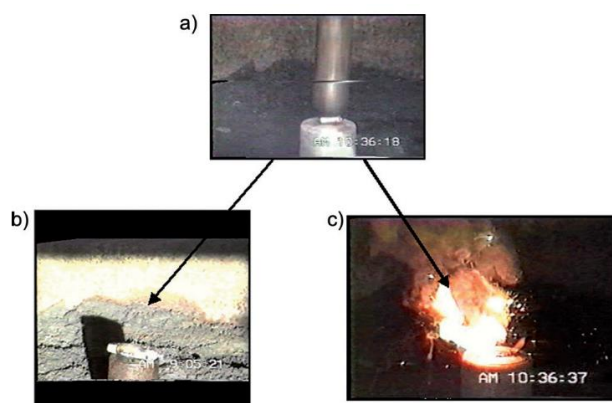


Figure 1-11 First safety tests with a lithium-ion battery in 1986 (a). The moment an iron lump collides with a battery (b). Prototype lithium-ion battery after collision (c). Metallic lithium battery after collision, derived from ref (1-33).

1.4.2. Na イオン電池

近年、LIB の需要が飛躍的に増大し、Li 資源の長期的確保への不安視に伴い、元素戦略に則った電池研究が盛ん進められ、NIB に代表される非 Li 系電池が提案されている。Na を始めとする 1 価カチオンは、周期表上で Li と同族元素であるため、LIB の研究開発を通じた材料・電池設計の知見を転換可能なキャリア種として期待されている。加えて、Li⁺と比べ、非 Li 系金属カチオンはイオン半径が大きく (Figure 1-6)、この電荷密度も小さくなり、電解質溶媒分子との弱い相互作用による高イオン伝導性だけでなく、活物質の結晶構造内における遷移金属との結合も弱くなり、電極内での高速拡散、及び充放電作動時の高入出力特性も望める。一方、Figure 1-7 に示した通り、LIB と比べて、非 Li 系元素を用いた電池系は約 100 倍以上の地殻存在度を有するが、金属電極の高い (貴な) 電位に由来した低いエネルギー密度を示すことが読み取れる。即ち、原理的に LIB のエネルギー密度を大幅に超えることには高い障壁があるが、材料設計・セル設計の観点から、LIB に匹敵する非 Li 系電池の構築が多分野から進められている。

LIB の代替デバイスとしての NIB は、[Na | β -Al₂O₃ | S] で構成される Na-S 電池が 2003 年に電力貯蔵用電源として早い段階に販売¹⁻³⁶ されているだけでなく、中国の CATL 社が 2023 年までに実用化すると報道し、世界的に注目を集めている。特に、1 族元素の中で Na は Li と最も近い性質を有し、Li 系活物質・電解質に基づく材料探索を進められるだけでなく、LIB と同様のセル構成をとるため、産業分野において既存製造ラインの転用も望める。他方、キャリア種としての Na は、LIB と比較して、充放電特性やイオン輸送特性、及び電極 / 電解質界面の反応機構が大きく異なることが知られている。そこで、正極・負極活物質、電解質毎に材料系の具体例を挙げ、LIB との類似点・差異を整理していく。

NIB 用の正極では、LCO と同様の NaMO₂ (M = 遷移金属) 系が Na の挿入 / 脱離反応を可能とするため、Li 系で不活性構造の α -NaFeO₂ や NaMnO₂、LCO と類似した岩塩型層状酸化物の NaCoO₂ 等が活物質として適用できる¹⁻³⁷⁻¹⁻³⁹。特に、Fe 及び Mn を含む活物質は希少元素の Co を含まず可逆的に酸化還元反応が出来るため、極めて環境負荷の少ない電池設計を可能とする。そこで、これらの各遷移金属を固溶させた Na_{1/3}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ は金属 Na 負極を用いた場合、約 190 mAhg⁻¹ の容量と約 3.8 V の作動電圧が報告され、希少元素や有毒元素を含まないため、高容量・資源性を備えた正極活物質として期待された一方、充放電中に大きな結晶構造の転移点を有し、サイクル特性の改善が必要となる¹⁻⁴⁰。他方、ポリアニオン化合物の中で、Li 系と同様に電子伝導性が低い、Figure 1-12 に表わす Na super ionic conductor (NASICON) 型の Na₃V₂(PO₄)₃ (NVP) は PO₄ 骨格を有するため高い構造安定性及び 3 次元的な Na 拡散経路を有する¹⁻⁴¹。特に、NVP は同一構造を有する Li₃V₂(PO₄)₃ と比べ、V⁴⁺/V³⁺ 及び V³⁺/V²⁺ の酸化還元電位が離れているため (>2 V)、正極・負極活物質の双方に適用でき、優れたサイクル特性を有する NIB の設計が期待されている。加えて、NVP と比較した場合、ピロリン酸 (P₂O₇) 類似体を骨格に有する Na₄M₃(PO₄)₃P₂O₇ (M = Fe, Co, Ni) はサイクル特性に乏しいが、約 4.5 V vs. Na⁺/Na 以上に酸化還元電位を有するため、5 V 級の高

電位正極として研究されている^{1-42,1-43}。負極電位の観点より、Li より電位が高い Na にとって、この活物質に代表される高電位正極は NIB の高エネルギー密度化を実現するための重要因子の一つと考えられる。

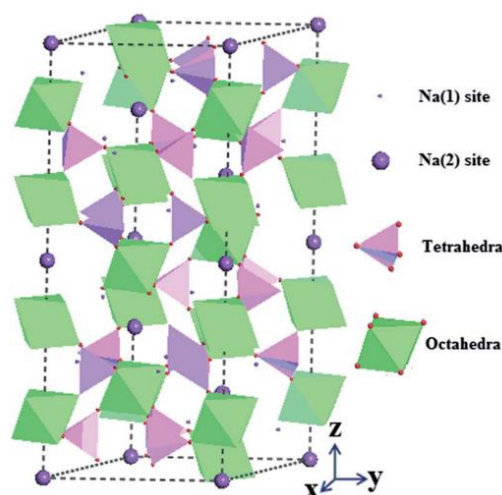


Figure 1-12 Schematic representation of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ structure, derived from ref (1-41).

NIB の場合、LIB の負極活物質として広く使用されるグラファイトは Li よりイオン半径の大きい Na のグラフェン層間への挿入 / 脱離反応が困難とされ、現在は非晶性炭素のハードカーボン (容量: 約 $300\text{--}400\text{ mAh g}^{-1}$) が主流となっている。このハードカーボンはグラファイトドメインとこれらの空隙 (非晶質領域) を有するため¹⁻⁴⁵ (Figure 1-13)、イオン半径が大きい Na^+ の挿入 / 脱離反応に有利とされている。実際、グラファイトを活物質として用いたハーフセルは数サイクルで急激な容量劣化が確認されているが、ハードカーボンでは 100 サイクル以上に渡り安定した挙動を示している¹⁻⁴⁶。他方、金属 Li と同様に、金属 Na 負極は $1,166\text{ mAh g}^{-1}$ の理論容量を示し、炭素系材料より極めて高い値を示すが、Li よりも高い化学的活性に由来した発火性や電解質との副反応、不動態被膜の形成が深刻となる¹⁻⁴⁷。従って、LIB と同様に、Na が挿入されたハードカーボンも金属 Na と類似した性質を示す一方、これは Li-GIC と比べて NIB の安全性や長寿命性に対して大きな障害となる。

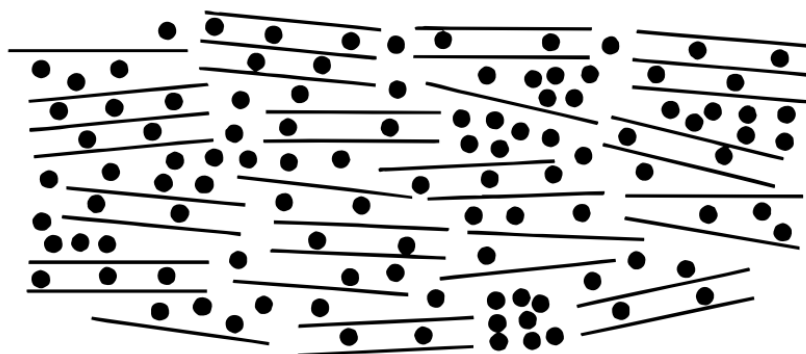


Figure 1-13 Schematic image of Na filled hard carbon model, derived from ref (1-45).

NIB 用の電解質には、LIB と同様の金属塩に含まれる Li を Na に置き換えた NaPF_6 や $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 等が用いられ、溶媒にも EC-DEC が使用可能であるが、Dimethyl carbonate (DMC) を溶媒に用いた電解液では充放電のサイクル経過に伴う容量劣化が著しいとされる。また、LIB とは異なり、[Na | ハードカーボン]セルへの VC 添加に伴う大幅な容量減少と対照的に、FEC では良好なサイクル特性が得られている¹⁻⁴⁸⁻¹⁻⁴⁵⁰。これらより、負極 / 電解質界面で生じる還元分解や SEI 形成の反応過程が LIB と NIB 間で大きく異なることを示唆している。特に、金属 Na の高い化学的活性に伴う電解質の還元分解促進により、負極表面上の SEI が Li 系と異なる化学種・成分で構成されるだけでなく、この厚膜化が予測される。更に、分解生成物の種類・構成比は被膜内のカチオン伝導性、電子絶縁性等を決定付けるが、これらの性質に乏しい場合、電池の高抵抗化を招く可能性がある。実際、同じ構成の Li・Na 伝導性 (高分子ゲル) 電解質ではイオン伝導性が同程度であるのに関わらず、[Li, Na | Li, Na] 対称セルの電極 / 電解質の界面抵抗値は 1,000 倍以上異なることが見出されている^{1-51,1-52}。

従って、NIB は資源性に優れるキャリア種及び正極活物質を利用可能な点や電解質及び結晶構造内における優れたイオン伝導性の側面を有し、各構成材料は LIB と大きく異ならない一方、Li 系と比べ、負極 / 電解質の界面反応は、金属 Na の高い化学的活性に由来した不可逆的且つ不安定な反応を伴うため、これらの更なる制御による低抵抗化やサイクル特性の改善が求められる。即ち、充放電進行下において、極小反応場である電極 / 電解質の界面反応の観測・評価による最適設計が出来れば、この低抵抗化が期待され、優れた Na^+ 伝導性の利点を活かした NIB の高エネルギー密度化に寄与できると考える。

1.5. 全固体電池

電解液部を固体化した、所謂「全固体電池」は液絡が起きないため単一外装内での積層を可能とし、結果としてエネルギー密度 (Wh m^{-3})が向上する。この全固体電池に用いられる固体電解質は難揮発性・難燃性のため、有機電解液を含む現行 LIB と比べて、本質的に安全となる。特に、国内において、可燃性有機電解液を 1,000 L 以上含む場合、消防法に基づいた厳密な隔離距離 (e. g. 住宅: 10 m、学校・病院等: 30 m)が定められているため¹⁻⁵³、電力貯蔵用の大型 LIB は設置可能箇所が制限される。即ち、これらの現行 LIB の設置制限は都市部での大型蓄電池の設置を妨げる結果となり、再生可能エネルギーの導入加速に向けたボトルネックとなり得る。実際、現在国内で稼働している電力貯蔵用の LIB は臨海部や山間部等が多く、電力需要の大きい都市部までの送電コストやこの系統整備が課題となっている。これらを背景に、有機電解液を含まない全固体電池を電力貯蔵用に導入出来れば、電力需要の大きい都市部での発電・貯蔵・利用、即ち、エネルギーを地産地消する形態の構築 (Figure 1-14)が可能となる。

近年における動向として、トヨタ自動車が 2027 年 -2028 年までに全固体電池を電気自動車に搭載する目標を掲げ、国内中の電子機器・化学・素材メーカー等が技術開発に注力しているため、産業界全体の潮流の一つに成りつつある。更に、Figure 1-15 に図示した通り、学术界においてもこの全固体電池に関連する論文数が急増している (2000 年: 約 200 報、2022 年: 約 5700 報)。全固体電池が注目される要因の一つに、2011 年に報告された液系電解質のイオン伝導度を凌駕する固体電解質の発見も挙げられる。一方、全固体電池の注目度と比例して、提案されるセル設計及び固体電解質の種類や性質が年々細分化・複雑化していき、自動車用電源や定置用電源向け等の用途の中でも求められる性能が多様になっている。即ち、固体電解質種毎に電池運用時における詳細な物性・材料特性、及び充放電特性を統一的に理解することで、用途別に最適となる材料選択や組み合わせ、セル構成が可能となり、将来的に、全固体電池の技術開発及び社会実装への道筋が更に明確になると期待できる。

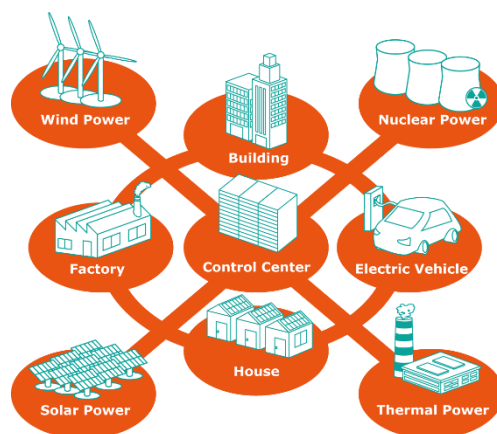


Figure 1-14 Schematic image of smart-grid using electric storage system.

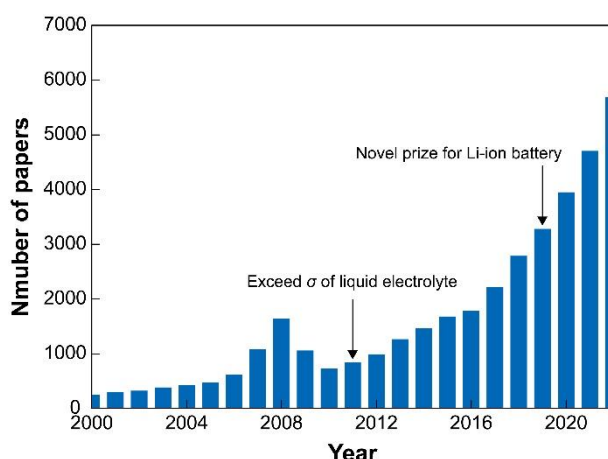


Figure 1-15 Relationship between number of papers and publication year in the research field of all-solid-state batteries (keyword: all AND solid AND state AND battery).

固体イオン伝導体は二次電池を始めとする電気化学デバイスの電解質層として広く用いられるが、その歴史は古く、1830 年頃に M. Faraday は冷却又は加熱された Ag_2S 棒又は PbF_2 棒をボルタ電池に入れた際、電流の大きさが変わることを発見し、後に、世界初となるイオン伝導性の温度変化の観測例と結論付けられた。1900 年代初頭になると、イオン伝導度や輸率測定が多く行われ、高温域で飛躍的にイオン伝導度が向上する超イオン伝導体の $\alpha\text{-AgI}$ を含む化合物群が発見された。これらの固体中のイオン現象を議論する「固体イオニクス (Solid State Ionics)」の概念に基づき、蓄電池の電解質部等、電気化学デバイス中のイオン伝導体として固体電解質の研究開発が精力的に行われている¹⁻⁵⁴。日進月歩で多種多様の固体電解質が提案されている中、固体イオン伝導体の種類毎に、有機高分子、硫化物、酸化物、ガラス、水素化合物及びハロゲン化合物系と体系化が進み¹⁻⁵⁵ (Figure 1-16)、其々の材料系の中で、優れた力学・物理化学特性やイオン伝導・電気化学安定性等の発現原理も明らかになってきた。そこで、本博士論文では、現在注力して研究開発が進められている固体電解質を其々適用した、高分子型全固体電池、硫化物系全固体電池、酸化物系全固体電池に焦点を当て、次項以降では、各電池系の動向及び課題をイオン伝導性や電気化学安定性、界面反応等の観点から整理する。

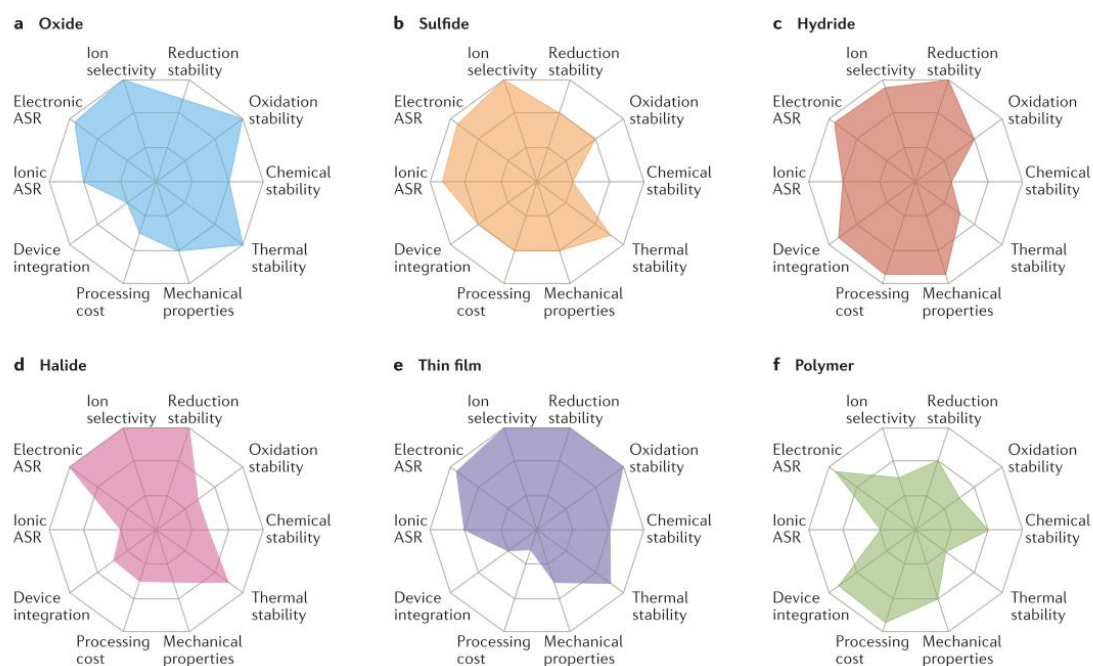


Figure 1-16 Performance of different solid electrolyte materials. Radar plots of the performance properties of oxide solid electrolytes (panel a), sulfide solid electrolytes (panel b), hydride solid electrolytes (panel c), halide solid electrolytes (panel d), thin-film electrolytes (panel e) and polymer solid electrolytes (panel f). ASR, area-specific resistance, derived from ref (1-55).

1.5.1. 高分子型全固体電池

polyethylene oxide (PEO)に代表されるイオン伝導性高分子固体電解質 (Solid polymer electrolyte: SPE)は1973年にM. Armandにより提唱され、現在に渡るまで広く用いられている¹⁻⁵⁶。PEO系SPEの場合、高分子ホストに金属塩を溶解させることで、エーテル酸素に溶媒和したカチオンが高分子鎖のセグメント運動と協同的に輸送されることでイオン伝導性が発現する。従って、SPEのカチオン輸送性能はセグメント運動性に強く依存するが、この緩和時間が液系電解質と比べ遅いため、室温で約 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の比較的低いイオン伝導度 (σ)を示す。更に、カチオンとホスト高分子間の溶媒和構造が比較的安定であるため、電場中でアニオンが優先して伝導するため、カチオン輸率 (t_+)が約 0.3 以下と低くなる。他方、PEO系SPEはエーテル結合が充電時に還元剤として働き、約 3.5 V vs. Li^+/Li 以上で正極活物質との酸化分解を引き起こす一方、優れた耐還元性を有するため、金属 Li を負極として適用できる。従って、約 3.4 V vs. Li^+/Li の比較的作動電位が低い LFP 等の正極活物質及び金属 Li 負極を適用することで、長寿命且つ安全性の高い全固体電池を構築することが出来る。更に、電池作製過程においても、SPEの高い柔軟性及び自立成形性に由来した電極との界面接合性や現行 LIB の製造に採用されている roll-to-roll 成形 (Figure 1-17)の転用による大型全固体電池の製造が期待されている¹⁻⁵⁷。

一方、SPEのセグメント運動に由来する低い σ や t_+ は充放電反応に伴う電解質内部の濃度分極を誘起させ、カチオンの電極近傍への供給及び電極からの供与が遅くなり、これが電池の内部抵抗増大や低い入出力特性に繋がると考えられる。これら電池性能に強く関与するSPEにおける σ の温度依存性は非 Arrhenius 型を示すことが知られ、Williams – Landel – Ferry (WLF)式又は、Vogel – Tamman – Fulcher (VTF)式で説明される。

$$\text{WLF 式: } \log \frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2(T - T_g)} \quad [1-11]$$

$$\text{VTF 式: } \sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad [1-12]$$

ここで、 C_1 、 C_2 、 A 、 B は定数、 T_g は構造緩和点であるガラス転移温度、 T_0 はイオン伝導の凍結温度 (自由体積又はコンフィグレーション・エントロピーが 0 となる温度)である。両式より、 σ は T_g 及び T_0 に強く依存し、これらが低い程、イオン伝導性能に優れるSPEが期待できる。この T_g と σ の関係は自由体積モデルに基づき決定される。ホスト高分子は高分子鎖によって占められている部分とこの鎖間に存在する空隙から成り、其々、占有体積及び自由体積と呼ばれている。高分子中における温度と体積の変化において、一般的な高分子における比容の温度依存性は、 T_g 以下で小さく、これ以上の領域で急激に大きくなる。これは、 T_g 以下の比容上昇 (熱膨張)は分子運動の活発化のみ生じるため、自由体積の大きさがほぼ

変わらないのに対し、 T_g を越えると、これに加えて、主鎖のミクロブラウン運動 (セグメント運動)も空隙の拡大に寄与するためである。これより、ホスト高分子中の自由体積を大きくし、セグメント運動を活発にさせることで、イオン輸送に伴う緩和時間が速くなり、SPEの σ 向上に寄与する。更に、 T_g に依存しない σ の改善を目的に、主鎖に対して緩和時間が速く、カチオンと配位できるユニットを有する分岐側鎖を導入した SPE 及び約 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の σ が報告されている^{1-58,1-59}。これらの分子構造の設計以外にも、無機酸化物粒子 (SiO_2 や Al_2O_3)を SPE に導入することで、ホスト高分子の構造規則性の低減による T_g の低下やカチオンとの相互作用により、 σ を向上させる試みが行われている¹⁻⁶⁰。しかし、現段階では液系電解質の σ を超える SPE の実現には至っていない。加えて、耐酸化性の改善として、SPE 中の塩濃度を高めることで、エーテル酸素 – カチオン間の疑似的架橋点の密度を上昇させ、還元剤として働くエーテル結合の低減が試みられているが、この電解質設計ではカチオン移動性の低下を招き、結果として、 σ や t_+ が低下する。加えて、このイオン輸送性の低下だけでなく、高分子中にエーテル結合を含む限り耐酸化性の本質的改善は困難とされ、高電位正極の適用時や充電過程時における電極 / 電解質界面の継続的分解反応が懸念される。¹⁻⁵⁶⁻¹⁻⁶¹

従って、カチオン輸送及び強い配位子 – カチオン間の相互作用により、多くの SPE における σ 及び t_+ が低くなり、充放電反応下で電解質内部の濃度分極の形成が予測される一方、この進行度合いはカチオン種や塩濃度に伴い変化する初期状態での溶媒和構造に大きく依存すると考えられる。更に、PEO 系 SPE は耐酸化性の本質的改善が困難であるため、充放電反応に伴い正極 / 電解質界面での劣化を生じると予測されるが、液系電解質の場合と同様に、反応場は極小領域となる。即ち、SPE の全固体電池への適用には其々のパラメーターの性能改善に加えて、反応進行下における電解質内部のイオン輸送過程から電極界面までに対する統一的知見の獲得が重要と考えられる。

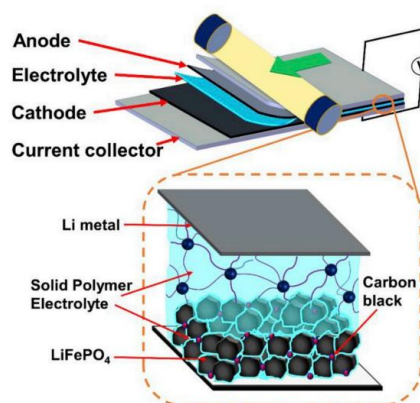


Figure 1-17 Schematic for the roll-to-roll assembly of a [Li | SPE | LiFePO₄] battery using the free-standing SPE film, derived from ref (1-57).

1.5.2. 硫化物系全固体電池

無機固体電解質はカチオンのみが伝導するシングルイオン伝導体とみなすことができ、その輸率がほぼ”1”を示すため、結果として、電極 / 電解質の界面におけるキャリアイオンの高い活量や電極反応の促進が期待できる。一方、硫化物系固体電解質に限らず、無機固体電解質を用いた全固体電池の多くでは固体中のイオン輸送性能が液系電解質よりも低く、充放電作動下における高い内部抵抗に起因した容量及び入出力特性の低下が大きな課題の一つである。加えて、電極 / 電解質の界面は液系電解質と異なり、固 - 固体接触となるため、現行 LIB より高い抵抗を生じ、無機固体電解質バルク部分における抵抗因子と併せて、充放電性能の低下に繋がる。そのため、高いイオン伝導性、優れた加工成形性による電極 / 電解質界面の接合性及びこれの安定形成を可能とする固体電解質の材料探索及び全固体電池への適用が必須となる。

無機固体電解質を始めとする結晶性化合物中でイオン伝導が発現するためには固体内をイオン（この場合、カチオン）が連続的に拡散する必要がある。カチオン拡散は主に、結晶構造内の欠陥を利用して生じ、イオンが格子中の初期位置から隣接する等価な空孔サイトにジャンプする空孔機構 (Figure 1-18 (a))と、格子間イオンが隣接する等価なサイトにジャンプする格子間機構 (Figure 1-18 (b))に大別され、これらの連続的移動経路を **bottleneck** と呼ぶ。ここで、無機固体電解質のイオン伝導度も式[1-4]で表わすことができ、 q_i はカチオン価数で決まるが、 n_i と μ_i は其々、固体電解質中のカチオン濃度と移動度に依存する。前者は結晶構造内において、連続的な **bottleneck** を維持した状態で、可動性カチオン数が多くなる材料設計が必要となり、空孔サイトへの元素ドーピング等がこれに相当する。後者ではカチオンが **bottleneck** 内を移動する時の活性化エネルギーを下げることで μ_i の向上が見込まれる。活性化エネルギーの大小はカチオンが隣接する欠陥に移動する際における骨格構造の立体障害やカチオン / 骨格構造間のクーロン相互作用の強さにより支配されると考えられる。従って、無機固体電解質の材料設計として、欠陥の制御による **bottleneck** の拡張や置換によるカチオンとの相互作用の低下等を指針に研究開発が行われている。

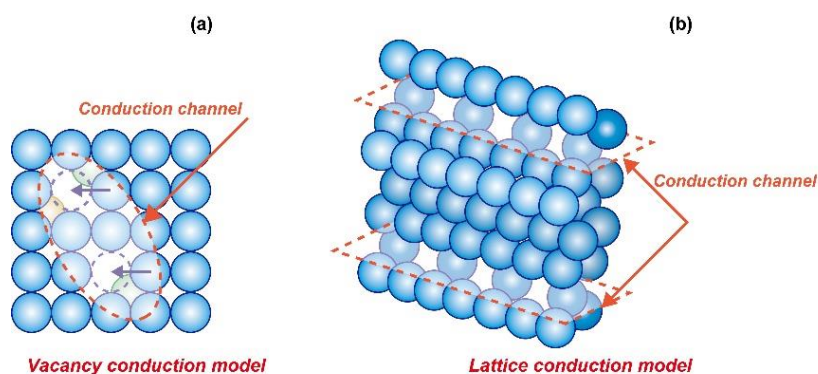


Figure 1-18 Schematic of representative ionic conduction models utilized vacancy and lattice space in the crystal compounds.

Li 伝導性硫化物系固体電解質では骨格構造に含まれる硫化物イオンが比較的大きなイオン半径 (約 1.8 Å) であるため、 Li^+ 伝導経路であるアニオン間の空隙が広がること、更に、硫化物イオンが高い分極率を有することから、アニオン格子の Li^+ に対する束縛力が弱くなる。この結果、 Li^+ 伝導時の活性化エネルギーが小さくなり、硫化物系固体電解質は他の固体電解質と比べて、高いイオン伝導度を示すことが多い。 Li_3PO_4 に代表される Lithium super ionic conductor (LISICON) を硫化物イオンで置き換えた、Thio-LISICON 型の Li_3PS_4 や鉍物の Argyrodite に Li を導入した $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 等が Li 伝導性硫化物系固体電解質として報告されている^{1-62,1-63}。特に、菅野 了次氏 (東京工業大学 教授) のグループは 2011 年に固体電解質で初めてとなる、液系電解質に匹敵する室温で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの σ を示す $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) を報告した (Figure 1-19)¹⁻⁶⁴。この発見以降、固体電解質に関連する研究が急速に活発となり、LGPS と同程度の σ を有する材料系等も提案されている。NIB に向けた Na 伝導性硫化物系固体電解質として、 NaPS_4 や NaSbS_4 等も報告され、カチオン種を選択肢も広がりつつある^{1-65,1-66}。加えて、通常は無機固体電解質は粉体を加圧や焼結によりペレット型に成形するが、イオン伝導に付随して粒子と粒子の接触抵抗 (粒界抵抗) を生じ、これが高いために全固体電池の入出力特性の向上を阻むとされている。硫化物系固体電解質の粒子では比較的柔らかく、十分に加圧出来れば、この粒界抵抗を著しく低減できる。更に、全固体電池への適用時にはペレット成形と類似した作製工程を経るため、電極 / 電解質の界面接合性にも優れ、電池の内部抵抗の低減や高い入出力特性が期待される。これらより、イオン伝導性や輸率、加工成形性の観点から、液系電解質を凌駕できるポテンシャルを秘めている一方、多くの硫化物系固体電解質は化学的安定性に乏しく、大気中の水分と反応して有毒ガスである H_2S を発生する¹⁻⁶⁷。この乏しい化学安定性に起因した比較的狭い電位窓や電極界面での分解反応が知られている。これより、硫化物系全固体電池充放電反応に伴う容量の不可逆性及び減少を引き起こし、長期のサイクル特性や運用が課題となる。

従って、無機固体電解質の中で、硫化物系固体電解質はその硫化物イオンを含む結晶構造により高いイオン伝導性や優れた加工成形性による低い粒界・界面抵抗が望める一方、電極 / 電解質界面における低い電気化学安定性による副反応を生じるため、全固体電池への適用時におけるこの観測及び分解過程の抽出が、長期的運用に向けた重要因子と考えられる。これに加えて、低い粒界・界面抵抗及び高イオン伝導性・輸率を示す硫化物系全固体電池では、優れた Li^+ 輸送に伴い、電極 / 電解質界面におけるカチオンの供給 / 消費 (活量) が高くなると期待される。この界面近傍における Li^+ の高い活量は活物質の酸化還元過程の促進に繋がるため、分解反応等の副反応抑制手法が実現出来れば、理想的状態下での電極反応の抽出も望める。

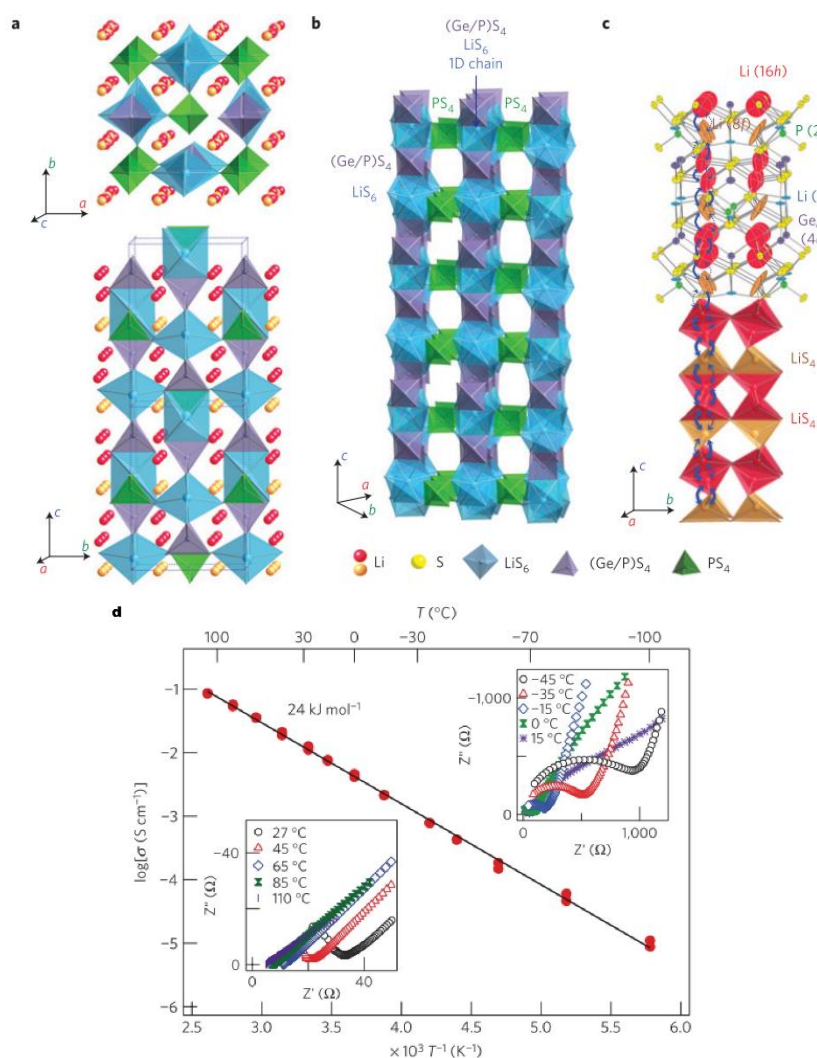


Figure 1-19 The framework structure and lithium ions that participate in ionic conduction (a). Framework structure of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. One-dimensional (1D) chains formed by LiS_6 octahedra and $(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$ tetrahedra, which are connected by a common edge. These chains are connected by a common corner with PS_4 tetrahedra (b). Conduction pathways of lithium ions (c). Impedance plots of the conductivity data from low to high temperatures and Arrhenius conductivity plots of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. The plotted conductivity represents the sum of the grain boundary and bulk conductivities (d), derived from ref (1-64).

1.5.3. 酸化物系全固体電池

硫化物系固体電解質と対照的に、酸化物系固体電解質は極めて優れた化学安定性を有するため、これを適用した電池系は本質的に安全となり、大気中での運用も期待できる。従って、全固体電池の導入先の一つとして注目されている、都市部での蓄電システム構築を見据えた場合、酸化物系全固体電池は有力候補となる。酸化物系固体電解質の中で、NASICON 型 ($AM_2(PO_4)_3$ ($A = \text{Li, Na, } M = \text{metal}$)) では MO_6 八面体と PO_4 四面体が頂点の O を共有した 3 次元の骨格構造を形成し、隙間に存在する 2 つの異なる位置を Li^+ 又は Na^+ が占める。この 2 つの異なる位置の Li^+ 又は Na^+ が可動イオンとして働き、骨格構造で形成された伝導経路中を拡散することで、イオン伝導性が発現する。また、 M サイトを置換することで bottleneck の大きさを制御できるため、種々の組成系が提案されている。 $\text{Li}_{1.2}(\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8})(\text{PO}_4)_3$ は室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の高い σ を示すが、遷移金属である Ti を含むため、低電位側 (約 2.0 V vs. Li^+/Li 以下) で容易に還元され、金属 Li 負極の使用や高い起電力を持つ電池系には適用できないとされる¹⁻⁶⁸。そこで、Ti を Ge で置き換えた $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ は同程度の σ と耐還元性を有するため注目されている。また、Perovskite 型の $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ が室温で $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と σ を示し、Li 伝導性酸化物系固体電解質の中で最も高いとされるが、 $\text{Li}_{1.2}(\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8})(\text{PO}_4)_3$ と同様に Ti による還元分解が懸念される¹⁻⁶⁹。イオン伝導性と電気化学安定性を備えた材料系として $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ta, Nb}$) が存在し、実際、室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の σ と約 6 V vs. Li^+/Li の電位窓が報告されている¹⁻⁷⁰。Na 伝導性酸化物系固体電解質中で、最も広く知られている $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は O-Al-O のスピネル構造層と Na、O 層が c 軸方向に規則的に積層された結晶構造をとり、 a - b 平面に Na の移動経路 (bottleneck) を有する¹⁻⁷¹。室温付近で約 $10^{-3} - 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の σ であるが、573 K では $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上を示し、商用化されている Na-S 電池にも用いられている。イオン交換により Li 伝導体としても機能する NASICON 型の $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) は 1976 年に報告され、 $AM_2(PO_4)_3$ と同様の 3 次元骨格構造を有し (Figure 1-20)、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の σ を示す^{1-72, 1-73}。更に、Zr サイトへの Mg、La、Nd、Y 等の元素置換による bottleneck の制御や Na の過剰添加によるキャリア濃度の上昇によるイオン伝導性能の向上が検討されている。

また、上述の通り、酸化物系固体電解質の σ は、硫化物系固体電解質には及ばないことが多いが、電気化学安定性に極めて優れる。この電気化学安定性が特に優れている材料系として、0 – 9 V vs. Li^+/Li の極めて広い電位窓と Li の可逆的析出 / 溶解反応が garnet 型 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25})\text{O}_{12}$ で報告され、更に garnet 型 $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ を用いた $[\text{Li} | \text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8]$ セルでは 5 V 以上の電圧領域でも作動可能であることを示した¹⁻⁷⁴⁻¹⁻⁷⁶。類似して、NASICON 型の $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 及び Mg で一部置換された $\text{Na}_{3+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ においても約 0 – 6 V vs. Na^+/Na の電位窓や 4 V 以上での電池作動が確認されている¹⁻⁷⁷。

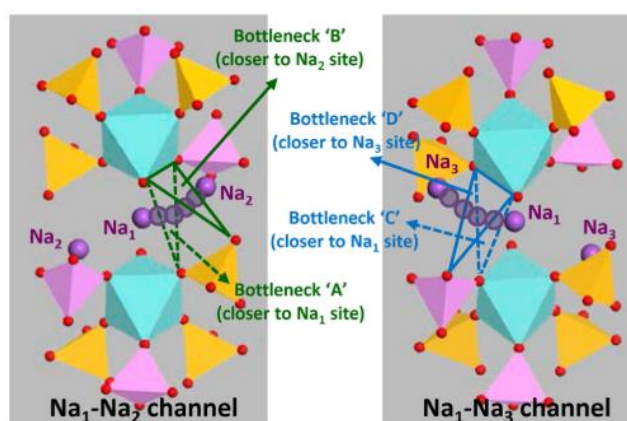


Figure 1-20 Four different types of bottlenecks (A–D) in Na conducting pathways in the monoclinic NASICON structure, derived from ref (1-73).

一方、Li、Na 伝導性酸化物系固体電解質の共通課題として、ペレット成形及びイオン伝導時の高い粒界抵抗が挙げられる。これは、酸化物系固体電解質内の結晶性の高さから、粒子間が点接触及び高抵抗領域が形成されるためである。この粒界抵抗は一般に、粒内の σ より 1 桁以上低下するとされ、結果的に内部抵抗の上昇や入出力特性の低下が全固体電池の充放電時に顕在化すると予測される¹⁻⁷⁸。加えて、電解質層内部のみの粒界抵抗だけでなく、電極層 / 電解質層間の乏しい接合性に起因した高抵抗化や充放電反応に伴う活物質の体積変化を電池全体で吸収できず、剥離やクラックが発生する等、深刻な課題を抱えている。近年、焼結密度の向上や粒界抵抗の低減、界面接合性の改善を目的とした、放電プラズマ焼結法の適用や焼結助剤として低融点材料の添加 (Li_3BO_3 、 LiF 、 Na_3BO_3 、 Na_2SiO_3 等)が試みられている。これらの結果、焼結密度の改善に伴うイオン伝導度の向上や 50–100 サイクル程度の安定した充放電特性が報告されている¹⁻⁷⁹。

従って、ほぼ全ての酸化物系固体電解質は優れた電気化学安定性を有し、高電位正極及び金属負極を適用した全固体電池の創製を可能とし、これは高エネルギー密度化が求められる NIB 系において特に有利に働くと期待される一方、粒子間の接触性及び粒界の制御による低抵抗化が重要指針となる。加えて、焼結助剤の添加により、粒界におけるイオン伝導機構及びカチオン輸送経路、電極 / 電解質の界面反応も大きく変化するため、酸化物系全固体電池における充放電反応の複雑化が予測される。そのため、粒内と併せ粒界領域におけるイオン伝導及び電極 / 電解質界面機構、焼結助剤と電極反応の関係性を、酸化物系全固体電池全体の密度や内部抵抗を基に、これらの各過程を総合的に抽出することが今後求められる。

これより、ホスト高分子のセグメント運動性によりカチオン輸送される SPE と対称的に、無機固体電解質におけるイオン伝導は結晶内の欠陥 / 隙間を利用して生じるため、骨格構造及び構成元素により形成される bottleneck の大きさや原子間相互作用の強さに依存する。従って、固体電解質におけるイオン伝導性は概ね、高分子固体電解質 < 酸化物系固体電解

質 < 硫化物系固体電解質の関係となる。柔軟性を有する SPE ではセグメント運動性を促進させる分子設計が重要となるが、無機固体電解質の中でも、粒界・界面抵抗の小さい硫化物系固体電解質と異なり、酸化物系固体電解質では粒子間の接触状態が内部抵抗の増大に強く関与する。他方、電気化学安定性の観点より、PEO 系 SPE はエーテル結合に由来した低い耐酸化性、硫化物系固体電解質では化学的不安定性に由来した副反応を示すが、酸化物系固体電解質は本質的に安定であるため、極めて広い電位窓を有する。

従って、SPE 及び無機固体電解質のイオン伝導は其々、分子・原子スケールでの高分子・結晶構造の変化を根幹として発現する。SPE では常にセグメント運動を介してカチオン輸送が生じるため、電解質層全体 (μm スケール) でホスト高分子のマトリックス構造に依存してイオン伝導を生じるが、多結晶における無機固体電解質の場合、電解質内部でのイオン伝導は結晶構造内の **bottleneck** を介したカチオン輸送 (原子スケール) が粒内 (μm スケール)・粒界 (nm スケール) で発現する。更に、充放電反応下において、いずれの固体電解質系でも共通して、電極 / 電解質の界面反応は僅か数 nm の電気二重層領域で生じる。加えて、これらの電解層内部でのイオン伝導と同時に、複合電極中の活物質内では酸化還元過程によるキャリア種の挿入 / 脱離に伴う結晶構造の変化 (原子スケール) が起き、電極層内部における反応進行度の不均一性 (μm - mm スケール) も形成される。即ち、全固体電池は複数の構成材料及び反応場から成るだけでなく、充放電進行下ではスケール毎に電気化学反応に基づく材料の構造・キャリア濃度変化や不均一性の形成が同時且つ階層的に生じるため、これらの全体像把握に向けた分析・解析技術の構築による動的状態の観測が、高エネルギー密度・資源性・安全性の両立に向けた指針となる (Figure 1-21)。

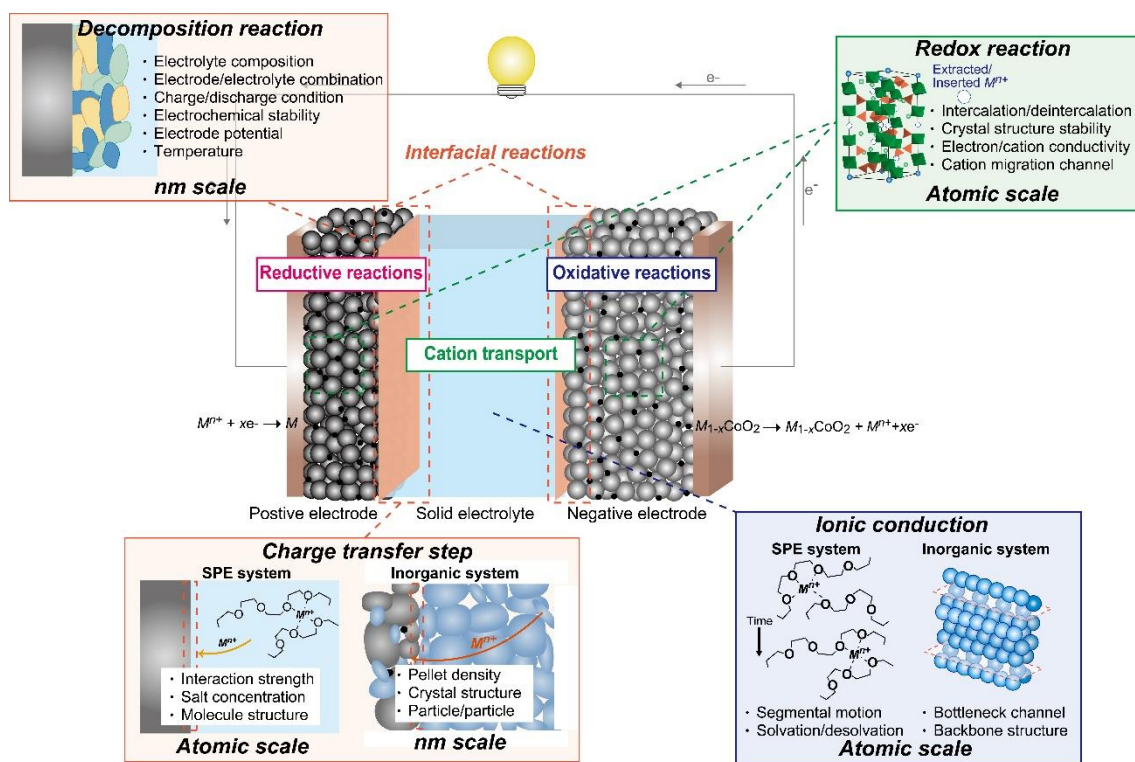


Figure 1-21 Schematic image of various reaction with charge / discharge operations in the inside of all-solid-state batteries.

1.6. 全固体電池における内部反応のその場観測を目的とした分析技術

前項での非 Li 系元素をキャリア種とする電池系及び各全固体電池系における充放電反応の全体像把握には、従来の静的状態における分析手法及び電気化学計測に加えて、構成材料種毎の構造変化及びイオン輸送過程、電極反応の進行度合い、及び界面反応過程を動的状態且つ総合的に捉えられる技術が望まれる。これらを踏まえ、電気化学手法と分光法等の分析技術を組み合わせたその場 (オペランド) 観測法が、高分解能な検出器や新たな原理に基づく装置等の学术界・産業界を跨いだ技術開発により可能となってきた^{1-80,1-81}。学术分野において、2010 年の蓄電池に関するオペランド計測の論文数は約 20 件であったが、2022 年には約 5780 件まで急増している (Figure 1-22)。

In situ 計測手法自体は約 50 年以上前から提案され、固体触媒 (V-K-O / Al₂O₃) を用いた酸化 / アンモ酸化に伴う分子構造変化のラマン分光法による評価が、2002 年に M. A. Banares のグループにより報告されオペランド法と名付けられた¹⁻⁸²。この報告を基に、触媒分野だけでなく、無機 / 有機合成やバイオ化学等の他分野にもオペランド法が広まり、生体試料や無機化合物 (金属・セラミックス)、有機高分子材料を対象とした、雰囲気制御下及び化学安定性による経時変化や加熱・冷却等による形態・構造変化の評価が実施されている。他方、電気化学デバイスとしての全固体電池では充放電操作により電気化学反応 (電極の酸化還元、電解質内のイオン輸送、界面形成) を生じるため、材料特性の把握を目的とした従来のオペランド (*In situ*) 計測手法から、実作動環境下におけるセル内部の動的状態でのその場観測手法構築が重要となる。加えて、近年の蓄電池技術の発展及び材料・セル設計の高度化に伴い構成材料の精密構造化 (多元素置換、非平衡材料、超分子構造、有機 / 無機ハイブリッド材料等) やナノテクノロジー (薄膜化、表面改質、コーティング技術等) による電極 / 電解質界面の最適化、Li からのキャリア種の変更 (Na, K, Mg 等)、及び充放電反応の複雑化が更に進み、既存評価だけではこれらの正確な解釈を得ることが困難となっているため、動作環境下での電池内部を直接観測できるオペランド計測手法への期待が日に日に高まっていると考える。実際に、C. Maquellier のグループが 2010 年に充放電反応に伴う LiFePO₄ の結晶構造変化の観測を目的にオペランド X 線回折法 (XRD) を提案し、ラマン分光法や中性子線回折、X 線吸収分光法等の適用も報告されている¹⁻⁸³。オペランド計測手法と類似して、材料及びセルを初期状態から特定 (平衡) 状態に遷移させ、その都度分析を実施する *Ex situ* 手法も近年、蓄電池分野で発展している。電池分野における *Ex situ* 手法の例として、充放電に伴う XRD やラマン分光法の適用が挙げられ、これには目的とする充電状態毎のセル作製、又は電流 / 電圧の印加 / 休止の繰り返し操作が必要となり、同一セルを用いるオペランド計測手法と比較して、測定手順が煩雑になる場合が多い。その反面、分光法等の分析に要する時間は材料やセルの平衡状態が維持される限り、制約されないため、Signal/Noise (S/N) 比の高いデータ取得や測定箇所の拡張等が期待できる。これより、オペランド (*In situ*) / *Ex situ* 手法は観測する材料及びセルが非平衡 / 平衡状態であるかの差があり、其々、利点・課題が存在する。即ち、これらの分析手法へのニーズは電池の動作環境下における充放電反応の直

接観測への需要増加を意味し、全固体電池を対象としたオペランド計測技術を構築出来れば、電気化学反応に基づく動的状態での構成材料種毎の反応過程やこれらの相関関係、不可逆反応や劣化挙動等を含めた全容解明に繋がると確信する。

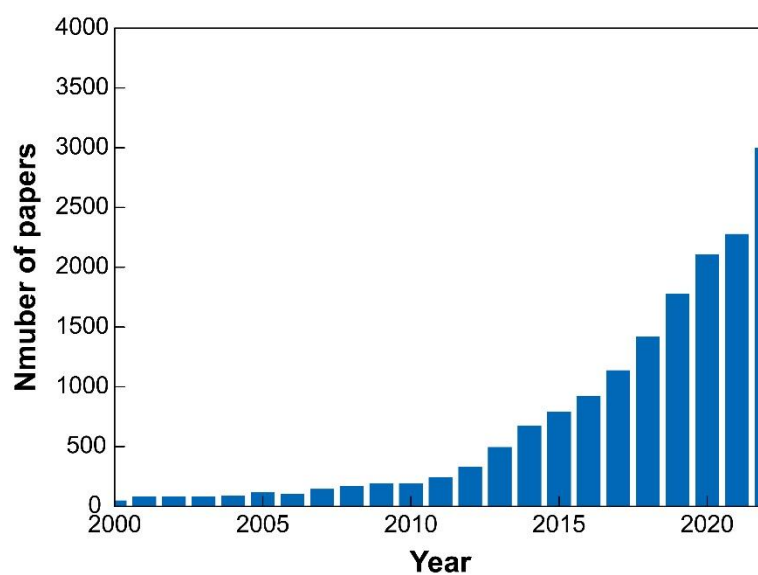


Figure 1-22 Relationship between number of papers and publication year in the research field of the *Operando* measurements (keyword: in situ OR operando AND battery).

1.6.1. 全固体電池における分析手法の現状及び各反応過程との関連

全固体電池に限らず現行 LIB の評価及び分析手法は多岐に渡り存在するが、ここでは全固体電池内部の反応過程及び構成材料毎 (電極内の酸化還元反応・電解質内のイオン輸送・電極 / 電解質の界面反応) に切り分けて議論する。

正・負極反応で最も重要な役割を果たす活物質には無機化合物が用いられ、これの結晶構造解析及び電気化学特性の評価が主に実施されている。この中で、X 線回折法 (XRD) は結晶構造解析として古くから用いられ、例えば、合成された層状酸化物の *c* 軸方向の層間距離やカチオンの移動経路の推定に大きく寄与している¹⁻⁸⁴。加えて、多くの活物質は粉末として用いられるため、この粒径や表面形態、組成比も充放電性能に強く影響を与え、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) 等の電子顕微鏡及びエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) や電子エネルギー損失分光法 (EELS) 等による元素分析技術により評価される¹⁻⁸⁵。また、この電気化学特性は活物質を含む合剤電極・対極・電解質で構成されるセルの電圧・電流応答により評価され、電気容量や反応電位、反応可逆性等の情報を得られる一方、純粋な活物質のみの特性を切り分けることは難しく、充放電反応に伴う結晶構造や劣化機構もこれらの複合情報を基に推定される。更に、合材電極は有限の厚みを有するため、電子及びイオン授受を担う集電体、電解質側の其々で反応不均一性が生じるが、これを観測・評価できる分析手法は限られる。そのため、充放電動作に伴う活物質のみの電気化学特性及び構造変化、電極層内の反応分布の抽出が必要となる。近年では先述の充放電反応下における結晶構造変化の評価を目的としたオペランド XRD や中性子線回折法、価数変化が観測可能な X 線吸収分光法等が提案されているが¹⁻⁸⁶、入射光の照射領域が mm スケールとなるため、電極層内部の反応均一性の精密評価が困難とされる。

全固体電池における電解質内部で生じるイオン輸送過程は高分子及び無機固体電解質でイオン輸送機構が大きく異なるが、双方ともイオン伝導度の評価は交流 (AC) インピーダンス測定法により実施される¹⁻⁸⁷。AC インピーダンス測定では抵抗の大小として評価するだけでなく、無機固体電解質における粒内 / 粒界の抵抗成分を半円弧形状等から推定できる。加えて、イオン伝導機構は静的状態下におけるや赤外分光やラマン分光計測、及び XRD を用いて溶媒和構造、結晶構造が其々推定されている。一方、充放電動作に伴うイオン伝導機構は電場の大きさや電解質バルクと電極界面の間で変化すると予測されるが、これらの直接観測例は極めて少ない。

加えて、電極 / 電解質の界面では活物質及び固体電解質間でのキャリア種の電荷移動反応が生じ、これも高分子及び無機固体電解質で大きく異なる。高分子固体電解質の場合、電荷移動反応はホスト高分子中におけるカチオンの溶媒和 / 脱溶媒和により行われ、電極表面のキャリア授受に関与するが、この反応過程は nm スケールで生じるため、正確に把握されていない。無機固体電解質では、結晶構造内の bottleneck を利用してイオン伝導が生じるため、この配向性や粒径、界面形成能が電極 / 電解質材料間で重要となる。そのため、活物質及び固体電解質の結晶性制御や接合性向上に関する作製技術が提案され、一般に、これ

らは AC インピーダンス測定による抵抗特性や静的状態下における SEM・TEM 観察により間接的に評価される^{1-88,1-89}。同様に、電極 / 電解質間のポテンシャル差により生じる分解反応及び被膜形成過程も nm スケールで生じるため、充放電反応中の直接観測が困難とされる。その一方、充放電前後の電極シートに対して X 線光電子分光法 (XPS) や SEM-EDS、S/TEM-EDS (EELS) 等による表面観察及び元素分析が実施され、被膜形成過程やこの構成成分の抽出が検討されているが、極小反応場に由来した測定技術構築の高い障壁から、動的状態における分析手法の報告例は少ない。

これより、現在までの研究開発分野における電池評価は、単一材料種の物性、物理化学特性、及び結晶・分子構造や電圧・電流印加時の反応応答を電気信号やスペクトル波形、顕微鏡像として捉え、これらを複合して間接的に充放電反応を予測することが主流となっている。従って、静的状態下での分析手法及び電気化学計測を中心とする既存技術では単一の構成材料の形態や構造、測定セルを介した電気化学特性を評価できる。一方、これらには電池内部における各特性の位置情報が含まれないため、充放電反応の抽出は限定的になり、各反応場のその場での観測・評価が困難となる。これは、材料及びセル設計の高度化に伴う新たな原理に基づく蓄電池創出や高エネルギー密度・資源性・安全性を兼ね備え全固体電池系の構築に向けたボトルネックになると予測され、電池内部の充放電反応を基礎的且つ総合的に捉えられる分析技術の確立が必須となる。実作動環境下における反応理解を通じた全固体電池の材料・セル設計指針の抽出に向け、材料・界面が時々刻々と変化する充放電反応をその場で捉えられる分析技術のデザインが重要となる。加えて、実作動環境下における(全固体)電池は静的(平衡)状態から動的(非平衡状態)に移行し、材料物性・性質のパラメーターや構造形態が可逆 / 不可逆変化するだけでなく、電極層内部での酸化還元・不均一性、電解質内部でのイオン輸送・濃度変化、電極 / 電解質の異層間での界面・分解反応が生じる。従って、従来の静的状態下における構成材料の物性・物理化学・構造・形態の把握やセルとしての電気化学評価を基盤とした、これら分析手法の充放電進行下における全固体電池への展開が今後の材料・セル設計の研究・技術開発の重要要素となり得る。

具体的な全固体電池内部の評価手法として、各構成材料の形態・溶媒和・結晶・表面構造は静的状態下における電子顕微鏡・元素分析・分光分析等により観測され、これと電気化学計測の組み合わせにより充放電反応機構が推定される (Figure 1-23)。そのため、電気応答からの間接的評価に強く依存し、これには電池内部の位置情報は含まれず、様々な仮定を基に反応機構が議論される。これらの限定的な構造・反応情報は新たな原理に基づく蓄電池創出や高エネルギー密度・資源性・安全性を兼ね備え全固体電池系の構築に向けたボトルネックになると予測され、電池内部の充放電反応を基礎的且つ総合的に捉えられる分析技術の確立が必須となる。これを可能とするべく、全固体電池内部におけるスケール・位置毎の反応過程及び電気化学応答の取得が期待できる分光法・電子顕微鏡について次項で議論する。

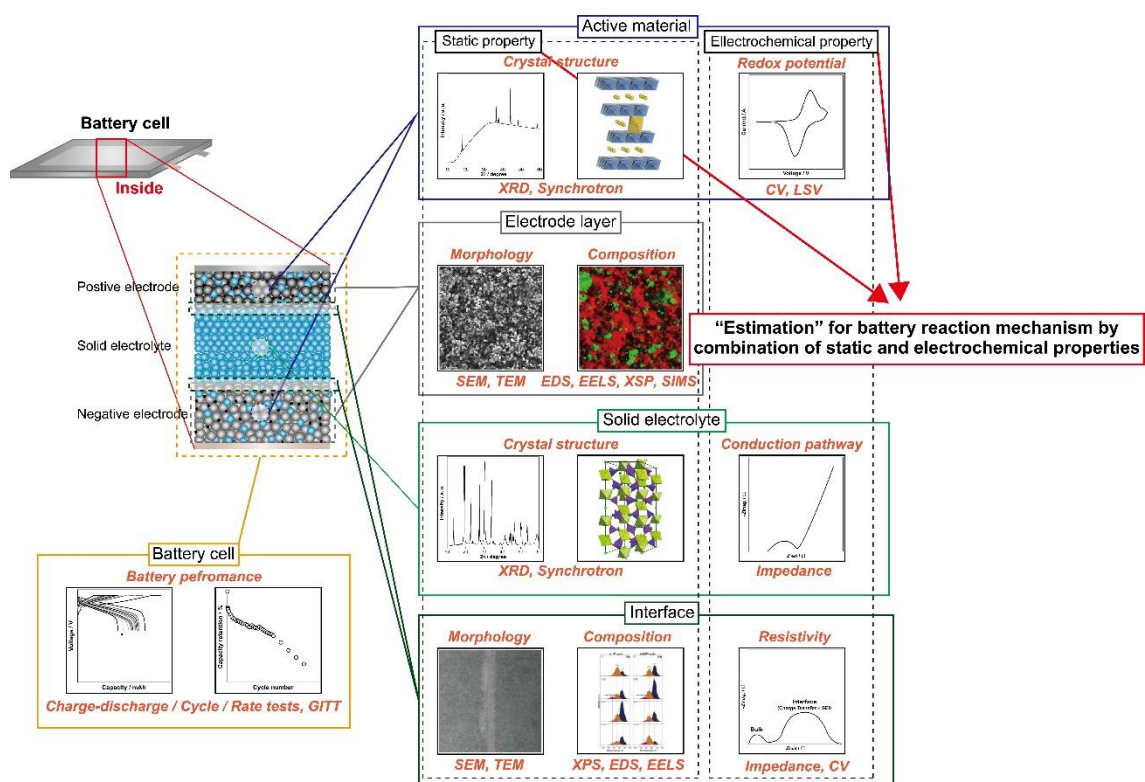


Figure 1-23 Schematic image of conventional analysis methods for the inside of the all-solid-state batteries.

1. 6. 2. ラマン分光法

物質の励起源にレーザーを用いた分光法の中で、ラマン分光法は広く知られている。1928年に C. V. Raman と K. S. Krishnan は物質に光を入射した時に、入射光と異なる波長の散乱光 (非弾性散乱)が含まれると報告し、この現象が後にラマン効果 (ラマン散乱)と呼ばれるようになった¹⁻⁸²。ラマン効果の発生は分子振動の状態を反映し、入射光の振動数 (ν_0)とラマン散乱の振動数 (ν)を用いて、Figure 1-24 のように説明される。Figure 1-24 の中で、入射光と同じ ν_0 の散乱光をレイリー散乱、 $(\nu_0 - \nu)$ をストークス散乱、 $(\nu_0 + \nu)$ をアンチストークス散乱と呼び、ラマン散乱の強度はレイリー散乱の 10^{-6} と微弱であり、温度を関数とするボルツマン分布に従うが、通常ストークス散乱よりアンチストークス散乱の方が弱い。従って、ラマン分光計測ではストークス散乱を用いて解析することが多い。

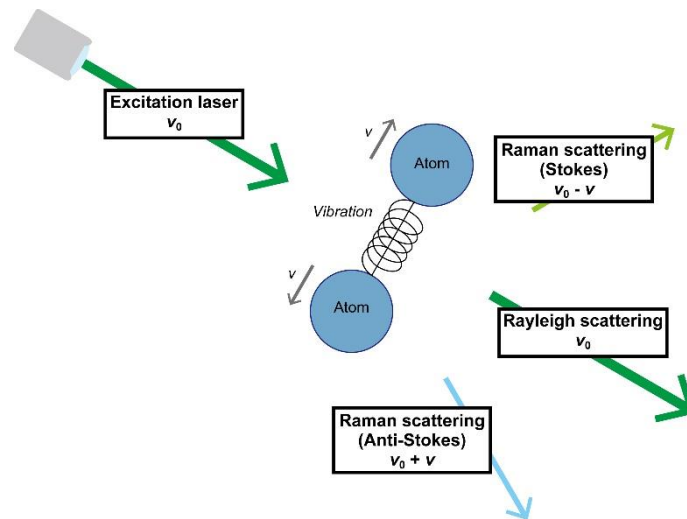


Figure 1-24 Schematic image of Raman scattering effect.

ラマン散乱は分子振動を反映するが、この観測条件は古典論に基づいた以下の式 ([1-13])で説明される。

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q}\right)_0 \neq 0 \quad (\rho, \sigma = x, y, z) \quad [1-13]$$

ここで、 Q は基準座標、 $\alpha_{\rho\sigma}$ は分極率テンソルと呼ばれ、3 次の行列で表わすことができ、電気双極子 (ρ)と光の電場 (E)の関係式 ([1-14])の定数として定義される。

$$\rho = \alpha E \quad [1-14]$$

これらの式より、基準座標における微分分極テンソルの何れかの成分 (x , y , z) が 0 でない場合にラマン活性となり、分子振動に伴う分極率変化 (電子雲の偏り) が支配因子となる。即ち、原理上、電子の分極状態を観測するため、ラマン活性となる条件を満たせば、液体、固体、ガラス、高分子、結晶材料等のあらゆる構造の振動状態を評価することが可能となる。この分子内の振動状態を観測できるラマン分光法の主な利点として下記が挙げられる。

1. 有機物、無機物に関係なく、溶液・粉末・結晶・気体状態での測定が可能
2. レーザーの透過によりガラス容器を使用できる
3. 特殊な光学素子を使わずに 400 cm^{-1} 以下の低波数域を測定可能
4. レーザーの照射径を絞ることで、 μm スケール領域の測定が可能

電池への適用を考えた場合、1 は液系 / 固体電解質や電極活物質を測定でき、更に、赤外分光法では高い電気伝導度により測定困難である、炭素材料のラマンスペクトルを取得可能であるため、導電助剤を含む電極層全体の振動状態に基づく構造評価が行える。2 において、不活性雰囲気中での取り扱いが求められる電池評価では石英ガラス等の観察窓を有する密閉セルを使用するために有利に働く。3 では低波数域に特徴的ピークを有する活物質、無機固体電解質等の結晶構造評価に効果的である。更に 4 に関連して、電池に含まれる粒子 (活物質、無機固体電解質) はほとんどの場合、数 μm の大きさであり、電極・電解質層の厚みが数十 - 数百 μm であるため、構成材料種及び位置に対応した情報を得ることが出来る。加えて、ラマン散乱光の検出領域は μm スケールであるのにも関わらず、ラマンスペクトルに含まれる情報は物質の振動状態に基づくため、原子間の結合状態や分子全体の構造を反映した、極小部を捉えられると換言できる。これより、ラマン分光法は電池評価と極めて親和性の高い分析技術の一つと言える。

このラマン分光法の電池評価への適用は現在までに数多くの論文や解説が出版されているが、この主流は静的状態下における電解質材料や電極活物質の結合状態及び構造評価となっている。上述した各電池系における材料系や反応機構とラマン分光法の特徴を踏まえると、充放電進行下において、電解質のイオン輸送は SPE 及び無機固体電解質の場合、其々、高分子の溶媒和 / 脱溶媒和及び結晶構造内の **bottleneck** を利用して発現し、電極活物質は層状化合物の場合、結晶におけるチオンの挿入 / 脱離反応を伴うため、これらの全ては振動状態の変化を誘起すると考えられる。更に、これらの反応過程が μm スケールの有限厚みを持つ電解質層及び電極層内で起きる。即ち、充放電反応下における電池内部へのラマン分光計測の適用 (オペランド計測) は理想的には全ての反応過程が捉えられるポテンシャルを秘めると強く考えられる。

1.6.3. 電子顕微鏡法

ラマン分光法と比較して、SEM や TEM は其々、電子銃から放出された電子により誘起された二次電子及び透過電子を結像することで、 μm 及び nm スケールの試料表面を観察する分析技術である。通常、高真空下 (10^{-3} – 10^{-5} Pa 以下)で観察するため、蒸気圧を有する液体試料や生体試料等には不適であるが、全てが固体材料で構成される全固体電池の評価には適用できる。また、SEM や TEM は付属する元素検出技術 (EDS や EELS)により、元素分布や濃度状態を評価できる。前者は二次電子発生時の特性 X 線のピーク位置及び強度から元素同定及び定量解析する手法となる。後者では薄片試料中 ($< 100 \text{ nm}$)の原子と入射電子間の相互作用で損失した電子の運動エネルギーをスペクトルとして得る手法であり、EDS と同様に、ピークから元素同定及び定量解析が行える。これらの電子顕微鏡技術の電池への適用も古くから検討され、ラマン分光法と同様に、単一の構成材料 (電極活物質、無機固体電解質)や電池断面の静的状態下での研究例が多い。

一方、充放電進行下の動的状態での観察には、電子顕微鏡内の試料室と外部の電気化学測定装置 (ポテンショスタット)を電氣的に接続するだけでなく、 Ar^+ ミリング等の研磨加工による平滑性の高い断面状態が求められ、これらの技術的障壁が高いとされる。この電子顕微鏡と電気化学計測の組み合わせが可能となれば、電極層全体及び内部の反応不均一性 (μm スケール)や活物質粒子毎 (nm スケール)での充放電反応に伴うキャリア濃度変化の観測が期待できる (Figure 1-25)。この中で、高空間分解能型 (S)TEM-EELS を用いた全固体電池のオペランド計測が、山本 和生 博士 (ファインセラミックスセンター、主席研究員)のグループにより、測定系の構築及び酸化物系固体電解質 / LiCoO_2 界面における Li の挿入 / 脱離反応に由来した濃度変化を 2020 年に報告している¹⁻⁸³。このように、測定セルや光学系、検出器の技術的発展が電子顕微鏡を用いたオペランド計測を可能としてきている。

他方、無機固体電解質を用いた全固体電池の充放電反応を考えた場合、活物質の酸化還元に伴う電極層全体のカチオン濃度変化 (μm スケール)、活物質や固体電解質粒子内の濃度変化 (nm スケール)、粒界領域の元素分布 (nm – μm スケール)、電解質 / 電極界面のカチオン輸送及び副反応 (nm スケール)が電子顕微鏡及び元素分析により観測可能と期待される。従って、SEM-EDS 及び TEM-EELS は、表面形態及び元素分布に基づいて、 μm スケールに対応する電池全体 (正極層 – 固体電解質層 – 負極層)や nm スケールに対応する微細粒子 (電極活物質・固体電解質)・極小反応場 (電極 / 電解質界面)を直接観測できる強力な分析技術の一つと考える。即ち、電子顕微鏡を組み合わせたオペランド計測手法が構築可能となれば、表状態観察及び元素分析を基軸として、マクロ / ミクロスケールでの濃度変化によるイオン輸送過程や電極反応進行過程を直接評価できる。加えて、分析手法を発展させることで、1.5. 項で述べた、カチオン活量の高い理想的環境下における電極反応の精密評価 (硫化物系全固体電池)や粒界領域におけるイオン輸送評価 (酸化物系全固体電池)が将来的に期待できる。

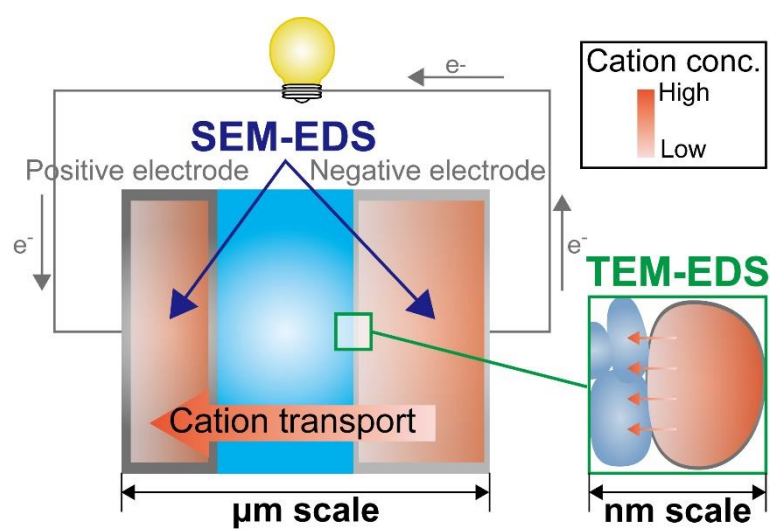


Figure 1-25 Schematic image of *Operando* SEM-EDS and TEM-EDS.

1.7. 本研究の目的と論文構成

1.7.1. 研究の目的

本研究では高エネルギー密度・資源性・安全性を兼ね備えた電池系として全固体電池に着目し、この構築に向け、静的状態での各分析評価及び電気化学計測に加えて、実動作環境下における動的状態での充放電反応の抽出をオペランド計測手法により網羅的に実施した。この全固体電池構築に向けた固体電解質の基本的設計指針の獲得として、イオン輸送特性の向上が期待でき、種々のカチオン伝導性 (Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) を付与した固体電解質の創製、及び物理化学・電気化学特性の把握を介した電池適用時における充放電反応に対する律速過程の抽出を始めに行う。得られたイオン輸送特性及び律速過程の情報を踏まえた上で、電気化学反応進行下における高分子固体電解質内のイオンの振る舞いをカチオン種 (Li^+ 、 Na^+) 毎に観測できるオペランドラマン分光計測技術を構築する。構築されたオペランドラマン分光計測の展開として、本技術を硫化物系全固体 Li 電池に適用することで、電極反応の直接観測を試みる。更に、ラマン分光計測と元素分析手法を組み合わせ、充放電反応に伴う各過程をスケール・位置毎に抽出できるマルチスケール分析を酸化物系全固体 Na 電池へ構築・適用する。即ち、資源性に優れるカチオン種を基軸として、全固体電池内部における充放電反応を動的状態で包括的且つ基礎的観点から観測・評価することで、反応全体像の把握及び理解により、高エネルギー密度化に資する材料・電池の設計指針を明確にすることを目的とする。

1.7.2. 論文構成

本博士論文の構成を下記に示す。

(1) Na 伝導性高分子/無機複相固体電解質の創製及び全固体 Na 系電池への適用

全固体 Na 系電池に向け、高分子固体電解質の高い柔軟性・自立成形性と無機固体電解質の高いイオン伝導性・カチオン輸率の双方の利点を活かせる、Na 伝導性ポリエーテル系高分子 / $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) 複相固体電解質 (CSE) を提案する。支持塩の $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ と NZSP 粉末をポリエーテル系マクロモノマー溶液中に分散させ、溶媒留去後の重合により、自立成形性を有する Na 伝導性 CSE 膜の創製を試みる。電気化学計測を基軸として、熱物性評価、分光学的手法による分子間相互作用の検討を包括的に行い、CSE のバルク特性を明らかにした上で、金属 Na 電極との界面特性及び硫黄系 (SPAN)・層状酸化物 (NaCoO_2) 正極を用いた全固体 Na 系電池を作製し、電極反応を伴う場合の電気化学特性・充放電性能、及びこの内部抵抗の支配因子を評価・解析する。

(2) 多種のカチオン伝導性高分子固体電解質におけるイオン輸送及び電極界面反応の系統的調査

ポリエーテル系高分子中に金属塩を溶解させることで、種々のカチオン伝導性 (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) を付与した上で、キャリア種毎の物理化学・電気化学特性を系統的に評価し、其々の相関関係を整理する。高分子固体電解質のバルク特性として、熱物性及びイオン伝導性に加えて、NMR 一次元イメージング手法を用いたアニオン拡散特性を詳細解析する。この界面特性では Li 系・Na 系高分子固体電解質を対象とした対称セルを作製し、金属電極との電気抵抗、活性化エネルギーを網羅的に探索する。これらの実験的アプローチにより、高分子固体電解質のバルク特性と界面特性の差異を特徴付け、更に、カチオンの性質 (イオン半径、電荷密度) を基にイオン輸送・電極界面反応を抽出する。

(3) 高分子固体電解質における濃度変化の評価に向けたオペランドラマン分光計測手法の構築

検討された高分子固体電解質のバルク特性及び界面特性を足掛かりに、電気化学反応進行下における電解質内部の濃度変化に基づくイオン輸送過程を直接観測できるオペランドラマン分光計測手法を構築する。特に、耐還元性に優れるポリエーテル系高分子固体電解質の断面に焦点を当て、電極反応に伴う Li^+ , Na^+ の振る舞いを其々明確にしていく。加えて、静的状態下における高分子固体電解質内の結合状態を精密評価することで、双方の系における溶媒和構造の差異を推定する。これより、電気化学反応下で電極反応に伴う高分子固体電解質内のイオン輸送過程を直接評価できる分析技術の構築を行う。

(4) オペランドラマン分光計測手法の硫化物系全固体 Li 電池への展開及び電極反応の抽出構築されたオペランドラマン分光計測手法を基にして、全固体電池における電極層に展

開することで、充放電反応下における電極反応の抽出を試みる。ここでは、 Li^+ 輸送特性及び入出力特性に優れる硫化物系全固体 Li 電池を用いるため、固体電解質層内におけるイオン伝導律速とならず、理想的な電極反応を観測できると期待される。加えて、充電時における負極層への金属 Li 析出に伴う短絡・劣化機構の解明も併せて検討する。

(5) 酸化物系全固体 Na 電池における分光 / 元素分布分析技術のマルチスケール化

全固体電池のオペランド計測技術の更なる展開として、酸化物系 Na 全固体電池を対象にマルチスケール分析を構築する。充放電反応進行下において SEM-EDS 及びラマン分光計測を同一電池の各サイクルに適用することで、其々、 μm スケールでの Na 濃度変化及び原子スケールでの電極活物質の結合状態・結晶構造変化の直接観測が可能となる。これらの充放電反応に伴う濃度・構造変化の観測だけでなく、充電状態 (SOC) の推定できる分析技術としても期待できる。更に、サイクル後の全固体電池断面の元素分布状態を TOF-SIMS により、nm スケールで精密評価する。この TOF-SIMS 分析により、 μm スケールから成る構成粒子毎における元素分布状態の評価を介した、充放電反応機構の推定が望める。従って、各反応場及び構成層毎に適した分析技術を組み合わせることで、マルチスケールでの充放電反応を捉えられ、これが反応全体像の基礎的 / 包括的理解に寄与できる。

4. 参考文献

- 1-1) 経済産業省 資源エネルギー庁、今後の再生可能エネルギーについて (2023).
- 1-2) 環境省、国立環境研究所、2020 年度温室効果ガス排出量（確報値）概要 (2020).
- 1-3) 経済産業省 資源エネルギー庁、2030 年度におけるエネルギー需給の見通し (2020).
- 1-4) 経済産業省 資源エネルギー庁、2050 年カーボンニュートラル社会実現に向けた鉱物資源政策 (2021).
- 1-5) 電池工業会資料
- 1-6) P. Kurzweil, Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery - The genesis of the first practical rechargeable battery, *J. Power Source*, **195**, 4424 (2010).
- 1-7) S. Whittingham, Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry, *Science*, **192**, 1126 (1976).
- 1-8) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
- 1-9) B. Dunn, H. Kamath, J-M. Tarascon, Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices, *Science*, **334**, 928 (2011).
- 1-10) J-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **414**, 359 (2001).
- 1-11) T. Liu, Y. Yuan, X. Tao, Z. Lin, Jun Lu, Bipolar Electrodes for Next-Generation Rechargeable Batteries, *Adv. Sci.*, **7**, 2001207 (2020).
- 1-12) K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).
- 1-13) K. Xu, Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.*, **23**, 11503 (2014).
- 1-14) M. Winter, B. Barnett, K. Xu, Before Li Ion Batteries, *Chem. Rev.*, **118**, 11433 (2018).
- 1-15) W. V. Mayneord, John Alfred Valentine Butler, 14 February 1899 - 16 July 1977, *Biogr. Mems Fell. R. Soc.*, **25**, 144 (1979).
- 1-16) D. Lin, Y. Liu, Y. Cui, Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries, *Nature Nanotechnology*, **12**, 194 (2017).
- 1-17) X-B. Cheng, R. Zhang, C-Z. Zhao, F. Wei, Ji-G. Zhang, Q. Zhang, A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode, *Adv. Sci.*, **3**, 1500213 (2015).
- 1-18) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014).
- 1-19) J. B. Goodenough and K-S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1167 (2013).
- 1-20) T. Hosaka, K. Kubota, A. S. Hameed, S. Komaba, Research Development on K-Ion Batteries, *Chem. Rev.*, **120**, 6358 (2020).

- 1-21) H. Li, Practical Evaluation of Li-Ion Batteries, *Joule*, **3**, 911 (2019).
- 1-22) R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, H. A. Gasteiger, Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1361 (2017).
- 1-23) Y. Wang, J. Jiang, J. R. Dahn, The reactivity of delithiated $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ or LiCoO_2 with non-aqueous electrolyte, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2534 (2007).
- 1-24) N. Pieczonka, Z. Liu, P. Lu, K. L. Olson, J. Moote, B. R. Powell, J-H. Kim, Understanding Transition-Metal Dissolution Behavior in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Spinel for Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 15947 (2013).
- 1-25) M. M. Thackeray, S-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedeka, S. A. Hackney, Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3112 (2007).
- 1-26) A. K. Padhi, K. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 118 (1997).
- 1-27) H. Huang, S.-C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L. F. Nazar, Nanostructured Composites: A High Capacity, Fast Rate $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon}$ Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.*, **14**, 1525 (2002).
- 1-28) N. Kaskhedikar and J. Maier, Lithium Storage in Carbon Nanostructures, *Adv. Mater.*, **21**, 2664 (2009).
- 1-29) X-B. Cheng, R. Zhang, C-Z. Zhao, Q. Zhang, Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review, *Chem. Rev.*, **117**, 10403 (2017).
- 1-30) N. Takami, H. Inagaki, Y. Tatebayashi, H. Saruwatari, K. Honda, S. Egusa, High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications, *J. Power Sources*, **244**, 469 (2013).
- 1-31) D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter, Y. Ein-Eli, E. Zinigrad, B. Markovsky, The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries: I . Li Metal Anodes, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2873 (1995).
- 1-32) S. Park, S. Y. Jeong, T. K. Lee, M W. Park, H. Y. Lim, J. Sung, J. Cho, S. K. Kwak, S. Y. Hong, N-S. Choi, Replacing conventional battery electrolyte additives with dioxolone derivatives for high-energy-density lithium-ion batteries, *Nature Commun.*, **12**, 838 (2021).
- 1-33) A. Yoshino, The birth of the lithium-ion battery, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5798 (2012).
- 1-34) D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simonf, C. A. Angell, Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 232 (2014).
- 1-35) K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M.

- Watanabe, Oxidative-Stability Enhancement and Charge Transport Mechanism in Glyme–Lithium Salt Equimolar Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121 (2011).
- 1-36) T. Ohsima, M. Kajita, A. Okuno, Development of Sodium-Sulfur Batteries, *J. Appl. Cream. Technol.*, **1**, 269 (2004).
- 1-37) N. Yabuuchi, H. Yoshida, S. Komaba, Crystal Structures and Electrode Performance of Alpha-NaFeO₂ for Rechargeable Sodium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **80**, 716 (2012).
- 1-38) X. Ma, H. Chen, G. Ceder, Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO₂, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A1307 (2011).
- 1-39) T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, Y. Moritomo, Fast discharge process of layered cobalt oxides due to high Na⁺ diffusion, *Scientific Reports*, **5**, 9006 (2015).
- 1-40) N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, P2-type Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries, *Nature Materials*, **11**, 512 (2012).
- 1-41) K. Saravanan, C. W. Mason, A. Rudola, K. H. Wong, P. Balaya, The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of Na₃V₂(PO₄)₃ for sodium ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **3**, 444 (2013).
- 1-42) H. Kim, I. Park, S. Lee, H. Kim, K-Y. Park, Y-U. Park, H. Kim, J. Kim, H-D. Lim, W-S. Yoon, K. Kang, Understanding the Electrochemical Mechanism of the New Iron-Based Mixed-Phosphate Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇) in a Na Rechargeable Battery, *Chem. Mater.*, **25**, 3614 (2013).
- 1-43) B. Senthilkumar, G. Ananya, P. Ashok, S. Ramaprabhu, Synthesis of Carbon coated Nano-Na₄Ni₃(PO₄)₂P₂O₇ as a Novel Cathode Material for Hybrid Supercapacitors, *Electrochimica Acta*, **169**, 447 (2015).
- 1-44) D. A. Stevensa and J. R. Dahn, High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1271 (2000).
- 1-45) I. A. Udod, H. B. Orman, V. K. Genchel, The sodium-graphite system under high-pressure conditions: The comparison with the lithium-graphite system, *Carbon*, **32**, 101 (1994).
- 1-46) M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwac, S. Komaba, Negative electrodes for Na-ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 15007 (2014).
- 1-47) J. Lee, Y. Lee, J. Lee, S-M. Lee, J-H. Cho, H. Kim, M-S. Kwon, K. Kang, K. T. Lee, N-S. Choi, Ultraconcentrated Sodium Bis(fluorosulfonyl)imide-Based Electrolytes for High-Performance Sodium Metal Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 3723 (2017).
- 1-48) D. Morales, R. E. Ruther, J. Nanda, S. Greenbaum, Ion transport and association study of glyme-based electrolytes with lithium and sodium salts, *Electrochimica Acta*, **304**, 239 (2019).
- 1-49) B. Lee, E. Paek, D. Mitlin, S. W. Lee, Sodium Metal Anodes: Emerging Solutions to

- Dendrite Growth, *Chem. Rev.*, **119**, 5416 (2019).
- 1-50) M. Dahbi, T. Nakano, N. Yabuuchi, T. Ishikawa, K. Kubota, M. Fukunishi, S. Shibahara, J-Y. Son, Y-T. Cui, H. Oji, S. Komaba, Sodium carboxymethyl cellulose as a potential binder for hard-carbon negative electrodes in sodium-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, **44**, 66 (2014).
- 1-51) Y. Yokomaku, K. Hiraoka, K. Inaba, S. Seki, Solid Gel Electrolytes with Highly Concentrated Liquid Electrolyte in Polymer Networks and Their Physical and Electrochemical Properties and Application to Sodium Secondary Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 040535 (2022).
- 1-52) H. Miyauchi, K. Inaba, K. Takahashi, N. Arai, Y. Umebayashi, S. Seki, Li⁺ transport properties of sulfolane-based gel polymer electrolyte and effective suppression of lithium polysulfide dissolution in lithium–sulfur batteries, *Sustainable Energy Fuels*, **6**, 4218 (2022).
- 1-53) 総務省 消防庁、リチウムイオン電池に係る危険物施設の安全対策のあり方に関する検討会資料 (2010).
- 1-54) K. Funke, Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy - the European dimension, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **14**, 043502 (2013).
- 1-55) A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nature Reviews Materials*, **2**, 16103 (2017).
- 1-56) M. Armand, The history of polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, **69**, 309 (1994).
- 1-57) S-T. Hsu, B. T. Tran, R. Subramani, H. T. T. Nguyen, A. Rajaman, M-Y. Lee, S-S. Hou, Y-L. Lee, H. Teng, Free-standing polymer electrolyte for all-solid-state lithium batteries operated at room temperature, *J. Power Sources*, **449**, 227518 (2020).
- 1-58) Y. Otake, K. Hiraoka, K. Takahashi, S. Ohashi, M. Matsuyama, Y. Kato, S. Seki, Effects of Molecular Structure of Cross-Linked Solid Polymer Electrolytes on Ionic Conduction Behavior, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 040510 (2023).
- 1-59) M. Watanabe, A. Nishimoto, Effects of network structures and incorporated salt species on electrochemical properties of polyether-based polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, **79**, 306 (1995).
- 1-60) F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi & B. Scrosati, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature*, **394**, 456 (1998).
- 1-61) S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Mita, T. Iwahori, Fabrication of High-Voltage, High-Capacity All-Solid-State Lithium Polymer Secondary Batteries by Application of the Polymer Electrolyte/Inorganic Electrolyte Composite Concept, *Chem. Mater.*, **17**, 2041 (2005).
- 1-62) Z. Liu, W. Fu, E. A. Payzant, X. Yu, Z. Wu, N. J. Dudney, J. Kiggans, K. Hong, A. J. Rondinone, C. Liang, Anomalous High Ionic Conductivity of Nanoporous β -Li₃PS₄, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **135**, 975 (2013).
- 1-63) H-J. Deiseroth, S-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zai, M. Schlosser, Li₆PS₅X: A Class of Crystalline Li-Rich Solids with an Unusually High Li⁺ Mobility, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 755 (2008).
 - 1-64) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nature Materials*, **10**, 682 (2011).
 - 1-65) H. Wang, Y. Chen, Z. D. Hood, G. Sahu, A. S. Pandian, J. K. Keum, K. An, C. Liang, An Air-Stable Na₃SbS₄ Superionic Conductor Prepared by a Rapid and Economic Synthetic Procedure. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 8551 (2016).
 - 1-66) A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries, *Nature Commun.*, **6**, 6194 (2023).
 - 1-67) H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, Structural change of Li₂S–P₂S₅ sulfide solid electrolytes in the atmosphere, *Solid State Ionics*, **182**, 116 (2011).
 - 1-68) R. DeWees and H. Wang, Synthesis and Properties of NaSICON-type LATP and LAGP Solid Electrolytes, *Chem. Sus. Chem.*, **12**, 3713 (2019).
 - 1-69) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1023 (1990).
 - 1-70) V. Thangadurai and W. Weppner, Li₆ALa₂Nb₂O₁₂ (A=Ca, Sr, Ba): A New Class of Fast Lithium Ion Conductors with Garnet-Like Structure *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 411 (2005).
 - 1-71) J. T. Kummer, β-Alumina electrolytes, *Prog. Solid State Chem.*, **7**, 141 (1972).
 - 1-72) H. Hong, Crystal structures and crystal chemistry in the system Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 173 (1976).
 - 1-73) H. Park, K. Jung, M. Nezafati, C-S. Kim, B. Kang, Sodium Ion Diffusion in Nasicon (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) Solid Electrolytes: Effects of Excess Sodium, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27814 (2016).
 - 1-74) S. Ohta, T. K., T. Asaoka, High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide Li_{7-x}La₃(Zr_{2-x}, Nb_x)O₁₂ (X = 0-2), *J. Power Source*, **196**, 3342 (2011).
 - 1-75) X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G. T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E. D. Wachsman. L. Hu, Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries, *Nature Materials*, **16**, 572 (2017).
 - 1-76) Y. Ruan, F. Guo, J. Liu, S. Song, N. Jiang, B. Cheng, Optimization of Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ ceramic electrolyte and interface for high performance solid-state sodium battery, *Ceramics International*, **45**, 1770 (2019).
 - 1-77) S. Breuer, D. Prutsch, Q. M. V. Epp, F. Preishuber, F. Tietz, M. Wilkening, Separating bulk from grain boundary Li ion conductivity in the sol–gel prepared solid electrolyte

- $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 21343 (2015).
- 1-78) N. Hayashi, K. Watanabe, T. Ohnishi, K. Takada, K. Shimanoe, Impact of intentional composition tuning on the sintering properties of Ca–Bi co-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for co-fired solid-state batteries, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 15681 (2023).
- 1-79) T. Ozuku, A. Ueda, Solid-State Redox Reactions of LiCoO_2 (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2972 (1994).
- 1-80) Improving the fundamental understanding of batteries via operando measurements, *Nature Commun.*, **13**, 4723 (2022).
- 1-81) D. Liu, Z. Shadike, R. Lin, K. Qian, H. Li, K. Li, S. Wang, Q. Yu, M. Liu, S. Ganapathy, X. Qin, Q-H. Yang, M. Wagemaker, F. Kang, X-Q. Yang, B. Li, Review of Recent Development of In Situ/Operando Characterization Techniques for Lithium Battery Research, *Adv. Mater.*, **31**, 1806620 (2019).
- 1-82) M. A. Banares, M. O. G-Perez, J. L. G. Fierro, G. G. Cortez, Raman spectroscopy during catalytic operations with on-line activity measurement (operando spectroscopy): a method for understanding the active centres of cations supported on porous materials, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3337 (2002).
- 1-83) J. B. Leriche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Belin, E. Elkaïm, F. Baudalet, An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A606 (2010).
- 1-84) M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou, I. Honma, Nanosize Effect on High-Rate Li-Ion Intercalation in LiCoO_2 Electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7444 (2007).
- 1-85) Q. Liu, X. Su, D. Lei, Y. Qin, J. Wen, F. Guo, Y. A. Wu, Y. Rong, R. Kou, X. Xiao, F. Aguesse, J. Bareño, Y. Ren, W. Lu, Y. Li, Approaching the capacity limit of lithium cobalt oxide in lithium ion batteries via lanthanum and aluminium doping, *Nature Energy*, **3**, 936, (2018).
- 1-86) S-M. Bak, Z. Shadike, R. Lin, X. Yu, X-Q. Yang, In situ/operando synchrotron-based X-ray techniques for lithium-ion battery research, *Nature*, **10**, 563 (2018).
- 1-87) B. Evgenij, M. J. Ross, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 1-595 (2005).
- 1-88) S. Muto, Y. Yamamoto, M. Sakakura, H-K. Tian, Y. Tateyama, Y. Iriyama, STEM-EELS Spectrum Imaging of an Aerosol-Deposited NASICON-Type LATP Solid Electrolyte and LCO Cathode Interface, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 98 (2022).
- 1-89) S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtwei, D A. Weber, J. Sann, W. G. Zeier, J. Janek, Direct Observation of the Interfacial Instability of the Fast Ionic Conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ at the Lithium Metal Anode, *Chem. Mater.*, **28**, 2400 (2016).

- 1-90) C. V. Raman and K. S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, *Nature*, **121**, 501 (1928).
- 1-91) Y. Nomura, K. Yamamoto, M. Fujii, T. Hirayama, E. Igaki, Koh Saitoh, Dynamic imaging of lithium in solid-state batteries by operando electron energy-loss spectroscopy with sparse coding, *Nature Commun.*, **11**, 2824 (2020).

第2章 Na 伝導性高分子/無機複相固体電解質の創製及び全固体 Na 系電池への適用

1. 緒言

比較的高いエネルギー密度を有する Li イオン電池 (LIB)は、携帯機器から電気自動車や再生可能エネルギーの負荷平準用の電源等、日々、用途拡大がされている一方、反応種の Li 元素は低い地殻存在度 (クラーク数)を示すため、将来的な資源枯渇及び材料費の高騰が懸念される²⁻¹。Na は Li より 100 倍以上の地殻存在度 (クラーク数)を示すだけでなく、海水からの精製も可能であるため、資源性に優れる反応キャリア種となり、近年、電池への適用に向け精力的に研究されている²⁻²。この Na は周期表第2族の中で、2番目に小さいイオン半径 (1.02 Å)及び卑な標準電極電位 (-2.71 V vs. SHE)を有し、LIB に多く使われる正極活物質の LiCoO₂ と類似した結晶構造である NaCoO₂ (NCO)も存在するため、Li 元素からの脱却に向けて期待されている²⁻³。

他方、難燃性・難揮発性の固体電解質を適用した全固体 Na 電池は高い安全性と資源性を兼ね備えた電池系として期待される。固体電解質に用いられる材料系として、硫化物系、酸化物系、ガラス系、有機高分子系が提案されている。例えば、酸化物固体電解質として、Na-β"-Al₂O₃ はスピネル構造内において、*b* 軸方向にイオン伝導経路を有し、*c* 軸方向の Al 及び O から成る結晶面の Na 濃度が高いため、室温で約 2 mS cm⁻¹ と比較的高いイオン伝導度 (σ)を示す²⁻⁴⁻²⁻⁷。また、Hong らは ZrO₆ 八面体、(Si/P)O₄ 四面体から構成される Na_{3+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ (0 < x ≤ 3 ; NZSP)を Na super ionic conductor (NASICON)系化合物として初めて報告した²⁻⁸。この NZSP 内の Na は 3 次元的な拡散経路を伝導し、O との相互作用が比較的に弱いため、*x*=2 の組成において、室温で約 10⁻⁴ S cm⁻¹ の σ を示す²⁻⁹。しかし、これらの酸化物系固体電解質は焼結法によるペレットとして作製されるため、高い抵抗成分となり得る粒界部分や電極 /電解質界面が形成され、電池の入出力特性や容量向上に向けた大きな妨げとなる。更に、薄膜の固体電解質シートの大型化は、自重や電極との積層に伴う割れ等を生じるため困難とされる。

一方、polyethylene oxide に代表される高分子固体電解質 (SPE)は柔軟性に由来した、自立性形成及び電極の界面形成性を示す^{2-10,2-11}。このポリエーテル系 SPE はホスト高分子と金属塩から成り、カチオンがエーテル酸素 (配位子)に配位され、これが溶媒和/脱溶媒和を繰り返すことでイオン伝導性が発現する。SPE のイオン伝導性能は系内の自由体積の観点から、ガラス状態からゴム状態への構造遷移点であるガラス転移温度 (*T_g*)に大きく支配され、一般的に、高塩濃度化に伴いカチオン-配位子間の疑似的架橋点も増加するため、低下する。この結果、室温の σ は約 10⁻⁵ S cm⁻¹ に留まり、全固体電池への適用を見据えた場合、これの改善が望まれる。SPE における σ の改善手法として、高分子マトリックスへの無機酸化物粒子 (SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃ 等)の導入が古くから検討されている²⁻¹²⁻²⁻¹⁵。これら無機酸化物粒子の導入は高分子相の結晶性抑制及び *T_g* の低下だけでなく、キャリアカチオンとの静電相互作用によるイオン伝導の促進が、所謂、無機フィラー効果として知られている一方、著しい

σ の向上は報告されていない。そこで、本研究では、全固体 Na 電池への適用に向け、SPE の柔軟性及び無機固体電解質の比較的高い σ を活用するため、ポリエーテル系 SPE 及び NZSP から構成される高分子 / 無機複相固体電解質 (CSE)を創製し、熱物性、電気化学特性、分子間相互作用を包括的に評価した。加えて、作製された CSE は動作実証として、硫黄 (S)系及び NaCoO₂ 正極活物質を其々使用した、全固体 Na-S 電池、全固体 Na 電池に適用し、その充放電特性を併せて調査した。

2. 実験方法

2.1 ポリエーテル系高分子 / $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 複相固体電解質の作製

全てのサンプルは不活性 Ar 雰囲気下 ($[\text{O}_2] < 0.1 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}] < 10 \text{ ppm}$) のグローブボックス (美和製作所) 内で作製された。CSE 膜はポリエーテル系マクロモノマーの polyethylene oxide / polypropylene oxide (P(EO/PO)、EO : PO = 8: 2、第一工業製薬)、アルカリ金属塩の $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (NaTFSA、キシダ化学)、光重合開始剤の 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA、チバスペシヤリティケミカルズ)、溶媒のアセトニトリル (富士フィルム)、無機固体電解質の NZSP 粉末 (豊島製作所) を用いて作製された。P(EO/PO)、NaTFSA、DMPA はアセトニトリル中で混合され ($[\text{Na}] / [\text{O}] = 0.1$)、NZSP 粉末はこの溶液に 0 – 300 wt% の範囲で加えた。攪拌された溶液は溶媒を留去するため、約 12 h の真空乾燥を行った。得られた均一な溶液は poly(tetrafluoroethylene) (Teflon, 厚み: 0.5 mm) スペーサーで分離された 2 枚のガラス基板上にキャストし、密閉後、5 分間の UV 照射 (365 nm) により光ラジカル重合反応を介して CSE 膜を得た (Figure 2-1)。

2.2 CSE 膜及び NZSP 粉末のキャラクタリゼーション

NZSP 粉末は X-ray diffraction (XRD ; MiniFlex600、リガク)、scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS ; JCM-6000、日本電子) により分析された。XRD 測定はスキャン範囲、スキャン速度、印加電圧、印加電流及び入射光が其々、 $5 - 140^\circ$ 、 $0.1^\circ \text{ min}^{-1}$ 、40 kV、15 mA、0.15418 nm ($\text{CuK}\alpha$) の条件で実施された。SEM / EDS は加速電圧が 15 kV の条件下でカーボンテープを用いて測定された。また、断面方向内の表面形態を観察するため、CSE はカッターで切断し、NZSP 粉末と同一条件で SEM / EDS を行った。

2.3 熱物性

作製された CSE 膜の熱物性は differential scanning calorimetry (DSC ; Thermo plus EVO2、リガク) により調査された。DSC 測定用サンプルは Ar 雰囲気下のグローブボックス中において、Al パン内に密閉して使用された。DSC サーモグラムは、 N_2 ガス下で 10 K min^{-1} の速度で室温から 173 K まで降温した後、同一条件の昇温過程 (173 – 303 K) 中に取得された。

2.4 分子間相互作用

分子間相互作用を調査するため、CSE 膜 (厚み : 500 μm) は室温下で attenuated total reflection (ATR) 機構を用いて、Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR ; FT/IR-4700、日本分光) により評価された。得られたスペクトルは CO_2 及び H_2O の減算後、スペクトルマネージャ (日本分光) を用いて、カーブフィッティングを実施した。

2.5 電気化学測定

CSE 膜のナイキストプロットは、200 kHz – 10 mHz の周波数範囲及び 100 mV の印加電圧

において、AC インピーダンスアナライザー (Bio-Logic)により取得された。AC インピーダンス測定は stainless-steel (SUS)電極及び CSE 膜 (厚み : 500 μm)から構成される、Ar が充填されたセルを用いて実施された。CSE の各 σ は下記の式[2-1]を用いて算出された。

$$\sigma = S / R L \quad [2-1]$$

ここで、S は電極面積、R は実験的に取得された抵抗値、L は電極間距離 (電解質膜の厚み)である。

CSE と金属 Na 負極間の界面安定性は、333 K における Na 対称セル ([Na|CSE (厚み : 100 μm) | Na])の AC インピーダンス測定から得られた界面抵抗 (R_i)により調査された。 R_i が一定値を示した後、見かけの活性化エネルギー (E_a)は AC インピーダンス測定より決定された R_i の Arrhenius プロットを用いて算出された。また、各 CSE の Na^+ 輸率 (t_{Na^+})は 333 K で、200 kHz – 10 mHz の周波数範囲、200 mV の印加電圧における AC インピーダンス測定により、Na 対称セルを用いて評価された。得られた CSE の拡散抵抗 (Z_d)及びバルク抵抗 (R_b)より、 t_{Na^+} は下記の式[2-2]を用いて算出された。

$$t_{\text{Na}^+} = R_b / R_b + Z_d \quad [2-2]$$

2.6 全固体 Na-NaCoO₂、Na-S 電池性能

電池性能の評価のため、全固体電池は活物質の NCO、導電助剤の acetylene black (AB)、結着剤の高分子を其々、重量比 82 : 5 : 13 で作製された複合正極を用いた。結着剤の溶液はアセトニトリル中で、ethylene oxide (EO)、2-(2-methoxyethoxy) ethyl glycidyl ether (MEEGE)の共重合体である P(EO/MEEGE)と NaTFSA から作製された。複合正極スラリーは NCO 及び AB 粉末を瑪瑙乳鉢中で混練した後、結着剤溶液を加えてペーストミキサーで混合した。スラリーは集電体の Al 箔上に 50 μm の厚みで塗布された。真空乾燥後、正極シートは直径 ϕ 16 mm に打ち抜かれた。コインセル (CR2032 型)は正極シート、金属 Na 負極 (直径: ϕ 16 mm)、CSE 膜 (直径 : ϕ 19 mm、膜厚 : 100 μm 、複相量 : 200 wt% NZSP)より作製された。また、全ての作製工程は大気中における NCO の結晶構造安定性が低いため、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行われた。電極 / 電解質界面の接合性を向上するため、363 K で 1 週間アニール処理した後、作製されたコインセルは 4.0–2.0 V の電圧範囲、C/20 レート、333 K で定電流充放電試験により評価された。更なる全固体電池への適用可能性を調査するため、CSE を用いた全固体 Na-S 電池も作製された。複合正極シートは活物質の sulfur-modified polyacrylonitrile (SPAN)、導電助剤の Ketjen black、結着剤の P(EO/MEEGE)-NaTFSA の重量比が其々、75 : 5 : 20 で作製された。上記の Na-NCO 系全固体電池の作製工程と同様に、Na-S 電池は SPAN 正極、金属 Na 負極、CSE 膜 (複相量 : 200 wt% NZSP)が用いられた。得られた全固体 Na-S 電池は 3.3–1.0 V の電圧範囲、C/20 レート、333 K の定電流充放電試験によ

り測定された。

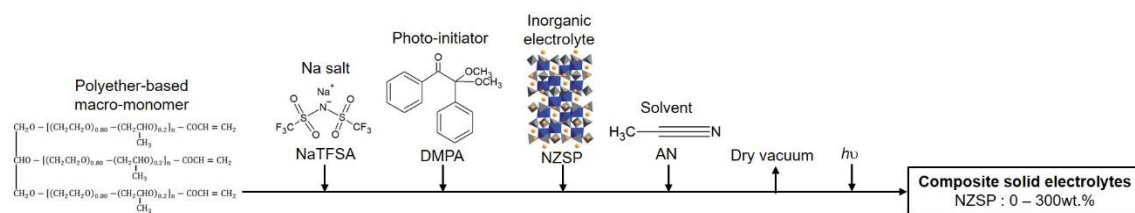


Figure 2-1. Schematic image of preparation procedure in the CSE films.

3. 結果及び考察

3.1 複相固体電解質の物理特性

作製されたポリエーテル系高分子 / NZSP CSE の外観写真を Figure 2-2 (a) – (c)に示す。CSE は NZSP の複相化に伴い無色透明から白色に変化し、高分子相に NZSP 粒子が充填されたと考えられる。更に、全ての CSE 膜は高い柔軟性及び自立性形成を示し、本手法により、高い割合 (300 wt%)の NZSP を含む Na 伝導性固体電解質が作製可能と示唆され、電極との安定的な界面形成性も期待された。Figure 2-2 (d) – (f)及び(h)-(i)は其々、各 CSE 断面の SEM 像と CSE 30 wt% NZSP の EDS マッピング像を示している。EDS マッピング像より、高分子相の C 及び NZSP の Zr 元素が SEM 像における暗部、明部に其々対応していると考えられるため、特に CSE 30wt % NZSP では NZPS 粒子の比較的高い分散性が示唆された。一方、NZSP 粒子における均一分散の限界は、100 wt% NZSP 以上の複相量における CSE の断面 SEM 像で多くの凝集部分が観察されたため、この組成付近であると考えられる。この挙動は Figure 2-3 で示される CSE 密度の NZSP 複相量依存性からも支持された。CSE の密度は複相化に伴いほぼ線形的に上昇する傾向を示し、高分子相より高い質量の NZSP を反映していると推測される。

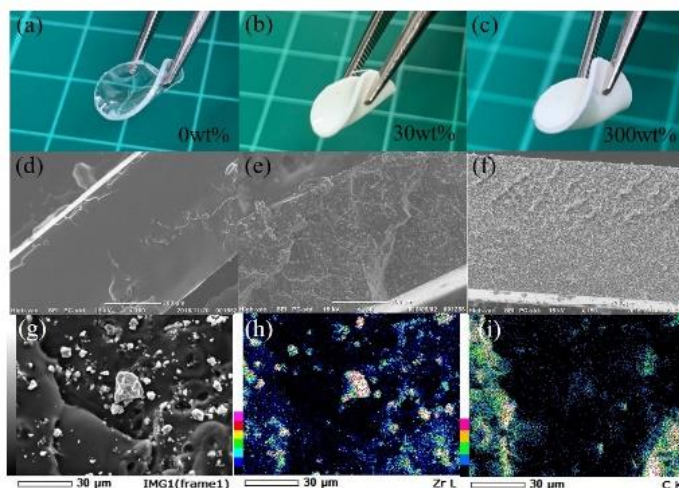


Figure 2-2. Photographs of flexible CSE films with (a) 0 wt %, (b) 30 wt %, and (c) 300 wt % NZSP. Cross-sectional SEM images of CSE films with (d) 0 wt %, (e) 30 wt %, and (f) 300 wt % NZSP. (g) SEM image of the EDX mapping area of the 30 wt % NZSP CSE film, and EDS mapping images of (h) Zr and (i) C in the 30 wt % NZSP CSE film.

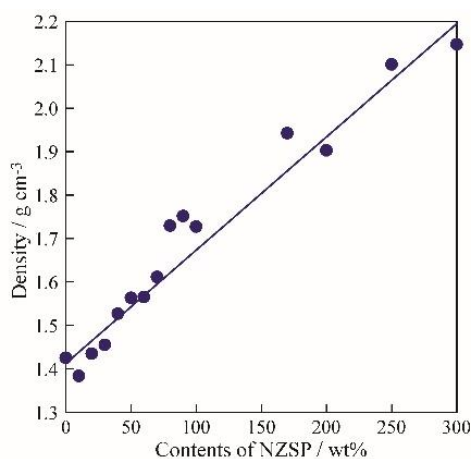


Figure 2-3 Dependence of the density of CSEs on NZSP content.

Figure 2-4 は CSE の熱物性として、DSC サーモグラム (a) 及び算出された T_g の NZSP 複相量依存性 (b) を示している。DSC サーモグラムにおいて、ベースライン変化の midpoint をガラス状態からゴム状態への転移に伴う T_g と定義し、全ての CSE で観測された。従って、作製された CSE は SPE と類似した物理化学特性を示し、高分子相もセグメント運動により Na^+ 輸送に寄与すると期待される。CSE の T_g は NZSP の複相化に伴い僅かに低下する傾向を示し、100 wt% の時、0 wt% (neat SPE) と比べて約 5 K 低い値が確認された。低い NZSP 複相域における CSE の T_g の低下はセグメント運動性の向上、及び自由体積と Na^+ 移動性の上昇に寄与すると期待され、 σ が高くなると考えられる。

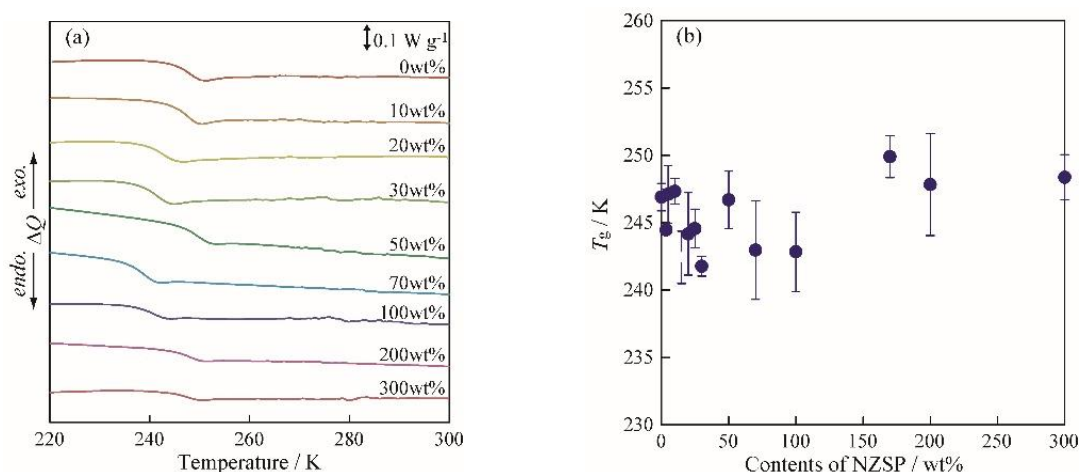


Figure 2-4 (a) DSC thermograms of CSEs with various compositions, and (b) dependence of T_g of CSEs on NZSP content.

3.2 イオン伝導性

Figure 2-5 (a)は AC インピーダンス測定で得られた Nyquist プロットより算出された σ の温度依存性を Arrhenius プロットとして示している。全ての CSE の σ は温度に対して、曲線となる非 Arrhenius 型を示した。この挙動は高分子鎖がイオン伝導の凍結温度に近づくことでセグメント運動性及び σ が低下する、多くの SPE 系と類似しているため、高分子相が CSE の主なイオン伝導部と示唆される。 σ の直線性は特に 100 wt% 以上の NZSP を含む CSE で変化し、イオン伝導経路が低複相域及び高複相域で異なると示唆される。Figure 2-5 (b)において、30 wt% の NZSP を含む CSE では全温度域で最も高い σ が確認され、298 K で $1.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ と 0 wt% (SPE のみ) より約 1.5 倍高い値を示した。CSE の組成が σ に与える影響を詳細に解析するため、各温度 (333 K、298 K、273 K) における σ の NZSP 複相量依存性を Figure 2-4 (b) に示す。50 wt% の CSE は特に低温域の 273 K で 0 wt% より高い σ を示したため、無機フィラー効果と同様に、NZSP 粒子の表面電荷により自由体積の増大及び T_g の低下を引き起こし、これが Na^+ 輸送を促進している可能性が考えられる。対称的に、NZSP を 100 wt% 以上含む CSE の σ は 0 wt% よりも低下し、複相域によりイオン伝導経路が変化していると示唆された。

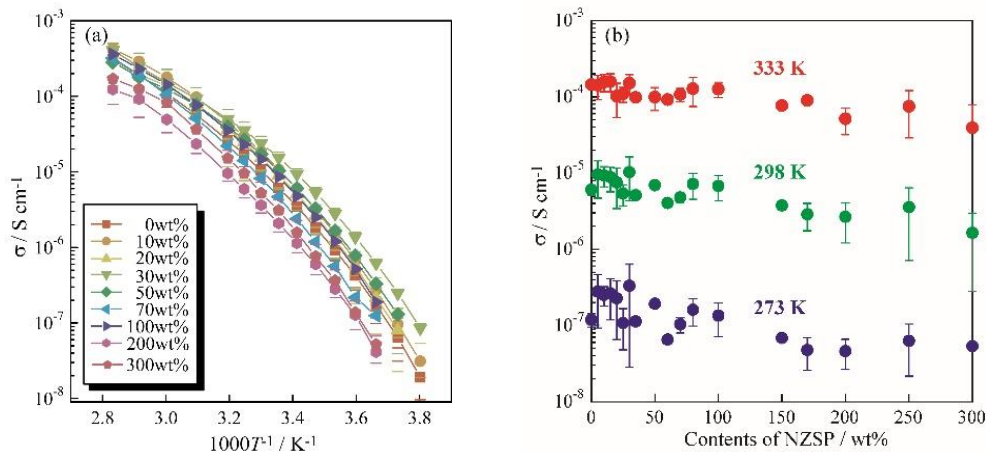


Figure 2-5 (a) Temperature dependence of the ionic conductivity of CSEs, and (b) dependence of the ionic conductivity of CSEs with different NZSP contents at 273, 298, and 333 K.

CSE のイオン伝導機構を調査するため、得られた CSE の Nyquist プロットは 0 wt%及び 30 wt%以上の組成で、等価回路の式[2-3]、式[2-4]を其々用いて抵抗成分の分離を試みた (Figure 2-6 (a))。

$$\frac{Q_b}{R_b + Q_e} \quad [2-3]$$

$$\frac{Q_b}{R_b + Q_{gb}} \frac{Q_e}{R_{gb} + Q_e} \quad [2-4]$$

ここで、 Q_b 及び Q_e は其々、電解質バルク及び電解質 / SUS 電極界面における疑似的静電容量の定位相要素 (CPE) とした。 R_b は電解質バルクの抵抗成分と定義され、0 wt% の CSE で 50 kHz の頂点周波数 (時定数) を持つ半円弧として観測された。300 wt% の NZSP を含む CSE の Nyquist プロットでは非対称性半円弧が観測され、式[4]の等価回路を用いたフィッティング結果とよく一致したため、高周波数 (頂点周波数 : 25 kHz) 及び低周波数 (頂点周波数 : 630 Hz) 側を其々、 R_b 、NZSP 粒子間の粒界抵抗 (R_{gb}) と帰属した。各温度 (318 K、298 K、273 K) において、分離された R_b 及び R_{gb} の NZPS 複相量依存性を Figure 2-6 (b) に示す。273 K において、 R_b はほぼ一定値を示したが、 R_{gb} は CSE 中の NZSP 量の増加に伴い上昇する傾向が確認され、100 wt% 以上で特に高い値を示した。この高い R_{gb} は凝集した NZSP 粒子に由来すると考えられ、300 wt% の CSE における断面 SEM 像の結果 (Figure 2-2 (f)) ともよく一致している。従って、高複相域 (≥ 100 wt%) の CSE では NZSP の凝集による高い R_{gb} の形成がイオン伝導の律速過程となり、 σ の低下を引き起こすと示唆された。この R_{gb} の形成により、 Na^+ は高分子相と比較して、高い σ 及び t_{Na^+} を有する NZSP を優先的に伝導すると考えられる。即ち、作製された CSE は高分子相と NZSP 粒子の双方が Na^+ 伝導に寄与すると示唆され、低い複相域 (≤ 50 wt%) における低い R_{gb} により、全固体 Na 電池の高性能化に寄与する可能性が期待される。

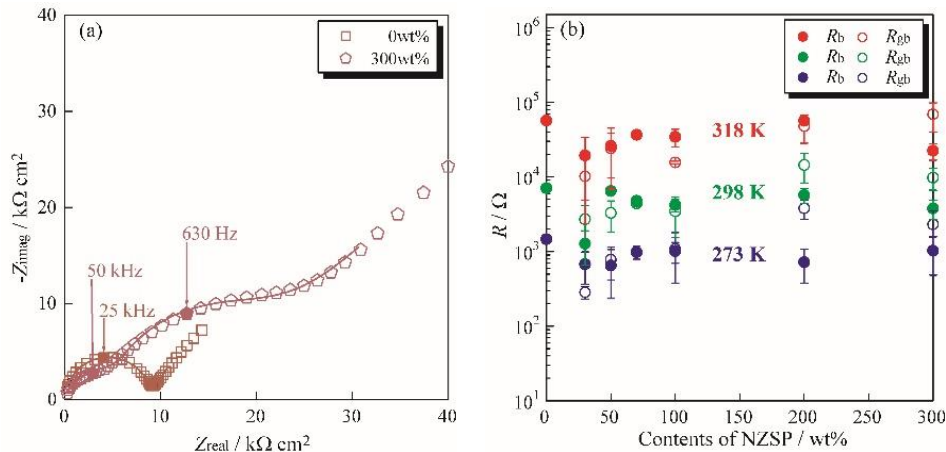


Figure 2-6 (a) Nyquist plots of CSEs containing 0 and 300 wt % NZSP, and (b) dependence of the resistance components R_b and R_{gb} on the NZSP content of CSEs.

3.3 高分子及び無機相間における分子間相互作用の分析

FT-IR 分光測定は高分子相の P(EO/PO)-NaTFSA 及び無機相の NZSP 間における複相化による分子間相互作用の変化を評価するために実施された。特に、低複相域 (<40 wt%) の CSE は僅かな σ の向上が観測され、高分子相の局所的な溶媒和構造の変化に起因していると考えられるため、この範囲を対象に測定を行った。Figure 2-7 はカーブフィッティング (Spectra Manager、日本分光) された 0 wt% (SPE のみ) における 1000–1250 cm^{-1} の IR スペクトルを表している。カーブフィッティングより、この範囲の IR スペクトルは 7 つのピークに分離され、文献を参照して Peak 1-3、Peak 4-7 が其々、P(EO/PO) の C-O-C 結合 (非対称伸縮振動)、TFSA アニオンの遊離状態 (free) 又は会合状態 (aggregate) に帰属された (Table 1)²⁻¹⁶⁻²⁻¹⁸。

Table 1. FT-IR spectroscopic analysis of the NZSP-free Polymer electrolyte.

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7
Bond	C-O-C	C-O-C	C-O-C	Free anion	Aggregate	Free anion	Free anion
Literature (cm^{-1})	1097	1058	1147	1204	1236	1138	1057
Experimental (cm^{-1})	1093.62	1032.75	1139.75	1183.31	1227.69	1130.54	1054.16

ここで、0–40 wt% の CSE における複相化が塩解離状態に与える影響を明確にするため、free-TFSA アニオンに由来する Peak 7 は Peak 1 で規格化された。この Peak 7 は複相量に伴いピーク強度が変化した、顕著なピークシフトは確認されなかったため、高分子と NZSP 間の相互作用は TFSA アニオンの解離状態に大きな影響を与えないと考えられる (Figure 2-8 (a))。TFSA アニオン解離状態の定量化に向け、Figure 2-8 (b) に示されるように、Peak 1 で規格化された Peak 7 のピーク面積を算出した。Free-TFSA アニオン量は 0 wt% と比較して、NZSP の複相化により上昇する傾向を示し、特に複相量の低い 10 wt% で最も高い値を示した。この結果より、高分子相への NZSP の添加は NaTFSA の塩解離 ($\text{Na}^+ + \text{TFSA}^-$) を促進させ、キャリア数の増加による σ の向上に寄与すると考えられる²⁻¹⁹。従って、低複相域 (<40 wt%) の CSE は、一般的な無機フィラー効果と類似して、NZSP の添加により高分子相の塩解離性及び自由体積の向上を促進させ、これが σ の向上に寄与することが示唆された。

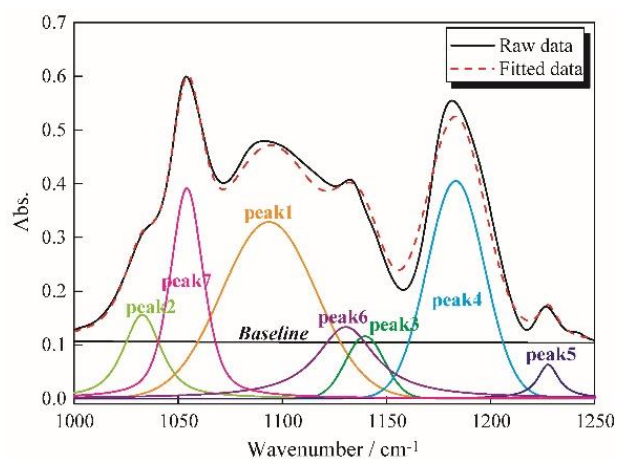


Figure 2-7 Curve-fitted FT-IR spectrum of the CSE with 0 wt % NZSP.

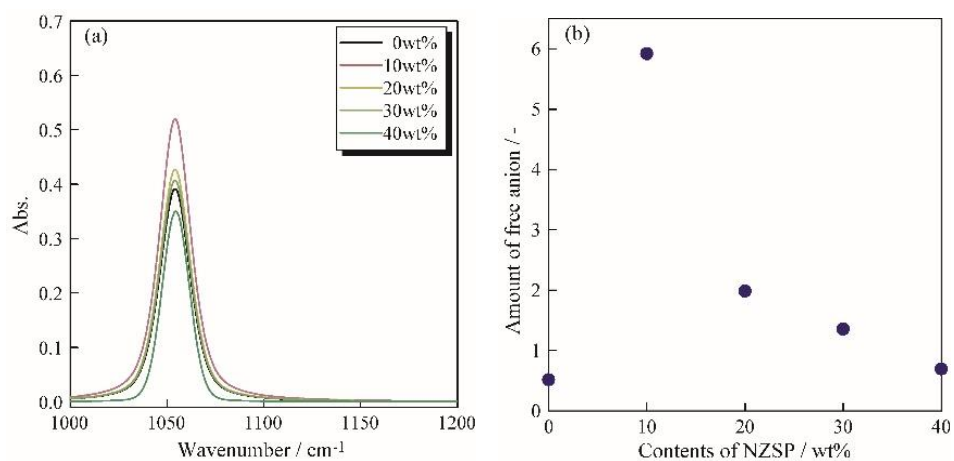


Figure 2-8 (a) FT-IR spectra showing peak 7 of CSEs with various compositions, and (b) dependence of the calculated amount of free anions on the NZSP content of CSEs.

3.4 Na 金属電極 / CSE の界面特性

Na 金属電極 / CSE の界面特性は 333 K における AC インピーダンス測定により、電極 / 電解質の界面抵抗 (R_i)、所謂、電荷移動抵抗が一定値に到達するまで評価された。得られた低複相域 (< 100 wt%)及び高複相域 (200 wt%)における Nyquist プロットは其々、式[2-5]、[2-6]の等価回路を用いたフィッティング解析により抵抗成分が分離され、測定時間と算出された R_i の関係を Figure 2-9 に示す。

$$R_b + Q_i / R_i + Q_e \quad [2-5]$$

$$R_b + Q_{gb} / R_{gb} + Q_i / R_i + Q_e \quad [2-6]$$

ここで、 Q_i は Na 金属電極 / CSE 界面の CPE とした。全ての R_i は約 200 h までの時間で一定値を示したため、作製された CSE は Na 金属と安定界面を形成すると示唆された。また、0 wt% の CSE は最も高い R_i が確認されたため、NaTFSA 等の還元分解により電極 / 電解質の抵抗増大に寄与したと考えられる。更に、200 h 後の R_i において、200 wt% の CSE は、0 wt% で $1.6 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ の値を示したのに対し、 $1.0 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ と、最も低い値であった。この傾向は、200 wt% の CSE における電極 / 電解質界面の Na^+ 移動性が 0 wt% より高い可能性を示唆している。

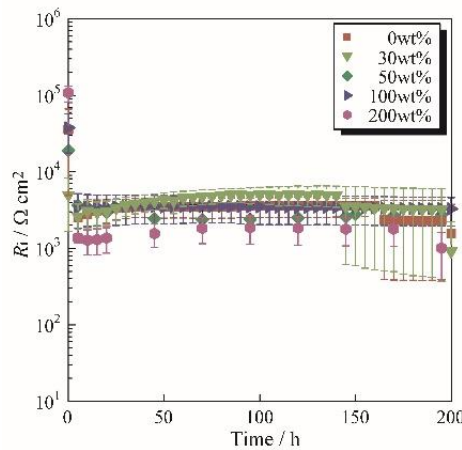


Figure 2-9 Time dependence of the interfacial resistance at the CSE/ Na electrode interface at 333 K for CSEs with various compositions.

Na 金属電極 / CSE の界面特性を詳細に調査するため、 R_i の Arrhenius プロット及び式[2-7]より算出された E_a の NZSP 複相量依存性を其々、Figure 2-10 (a)、(b)に示す。

$$k = A \exp (-E_a / R T) \quad [2-7]$$

ここで、 k 、 R 、 T は其々、反応速度定数、気体定数、絶対温度である。Figure 2-10 (a)において、全ての R_i は明確な直線性を示したため、Arrhenius 則に従うと推測される。 E_a は 0–100

wt%の範囲で明確な傾向は確認されなかったが、200 wt%の CSE で最も低い値を示した。200 wt%で最も低い R_i 及び E_a が確認されたことから、NZSP は 0 wt%の CSE と比較して、Na 金属と異なる反応機構である可能性が考えられる。Figure 2-2 (a)、(b)及び Figure 3 より、NZSP 粒子は複相量の増加に伴い高分子相へ密に充填される傾向であり、Na 金属電極 / CSE 界面においても多くの凝集体が存在すると考えられる。従って、電極 / 電解質界面の NZSP 凝集体が Na^+ 輸送特性にも強く影響を与えているはずである。NZSP 粒子内部は輸率が約 1 であり、溶媒和 / 脱溶媒和を繰り返す高分子相の Na^+ 伝導より速い緩和時間であると予測される。この NZSP 粒子の高い Na^+ 輸送性能が Na 金属電極 / CSE 界面における低い R_i 及び E_a に寄与すると示唆される。即ち、複相量の多い CSE (≈ 200 wt%)は Na 金属負極 / CSE の速い Na^+ 輸送により、高い充放電レートでの全固体 Na 電池の作動を可能とすると期待される。

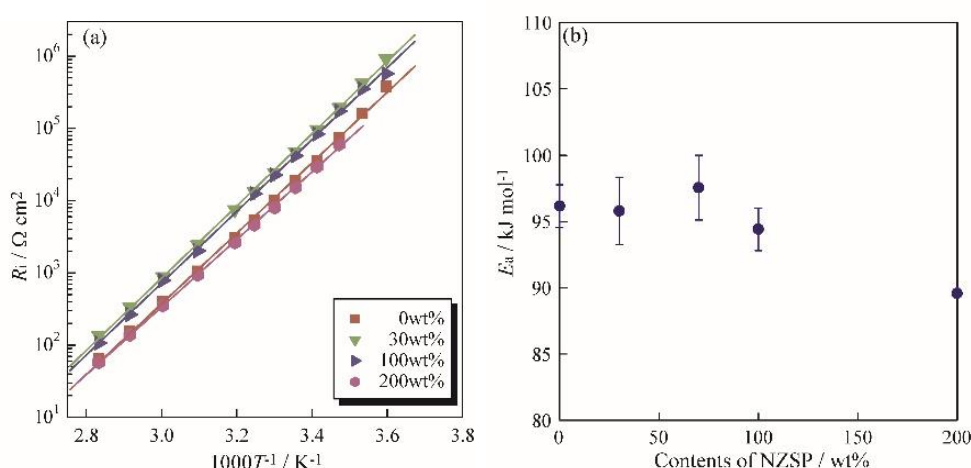


Figure 2-10 (a) Arrhenius plot of the interfacial resistance at the CSE/ Na electrode interface for CSEs with various compositions, and (b) dependence of the apparent activation energy of the interfacial resistance on the NZSP content of CSEs.

加えて、 t_{Na^+} は Figure 2-10 (a)に示されるように、対称セルを用いて AC インピーダンス測定を低周波数まで取得し、低複相域 (< 100 wt%)及び高複相域 (> 100 wt%)で其々、式[2-8]、[2-9]の等価回路によるフィッティング解析により評価された。

$$Q_b / R_b + Q_i / R_i + Z_d \quad [2-8]$$

$$Q_b / R_b + Q_{gb} / R_{gb} + Z_d \quad [2-9]$$

ここで、 Z_d は電解質内部の拡散抵抗とした。更に、 t_{Na^+} は算出された R_b 及び Z_d を用いて式 [2]より求めた。Figure 2-11 (b)は算出された t_{Na^+} と NZSP 複相量の関係を示している。 t_{Na^+} は NZSP の複相化、CSE 中の Na^+ 濃度の上昇に伴い工場する傾向を示した。低複相域の CSE において、 t_{Na^+} の上昇は NZSP の添加に伴う NaTFSA の塩解離特性の向上より、 Na^+ キャリア数の増加に起因すると考えられる (Figure 2-8)。一方、高複相域の CSE では高い Na^+ 輸送性能を有する NZSP の凝集体が多く存在することで、 t_{Na^+} が向上したと推察される。従って、

ポリエーテル系高分子と NZSP の複相化は SPE より Na^+ 濃度が高くなり、全固体 Na 電池の高レート作動を可能とすると期待される。

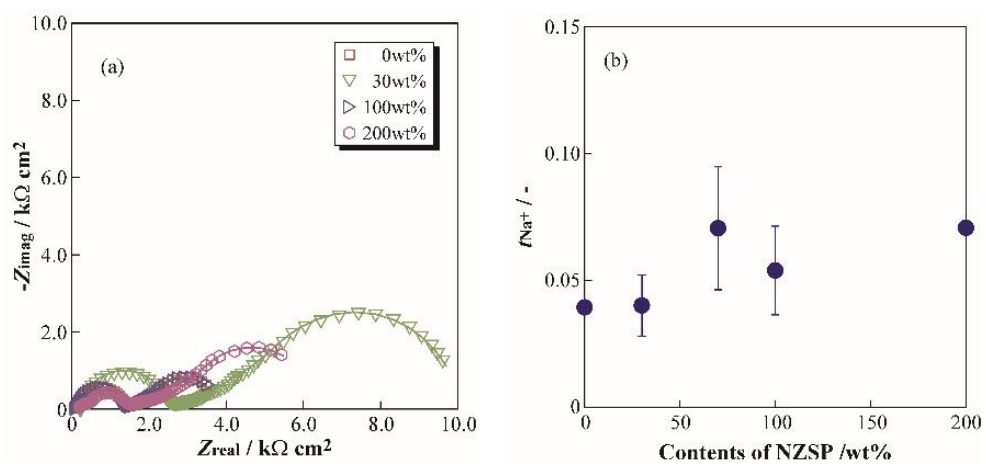


Figure 2-11 (a) Nyquist plots of CSEs in the low-frequency region, and (b) dependence of the t_{Na^+} of CSEs on NZSP content.

3.5 全固体 Na 電池の性能評価

CSE の動作実証として電池性能を調査するため、[Na | 200 wt% CSE | NCO]、[Na | 200 wt% CSE | SPAN]セルの全固体電池を作製した。[Na | 200 wt% CSE | NCO]電池における充放電曲線において、1 サイクル目は低い容量及び顕著なノイズを示したが、2 サイクル目で可逆的な充放電挙動及び理論容量 ($\approx 117 \text{ mAh g}^{-1}$)に近い値が確認されたため、この結果を Figure 2-12 (a)に示している。充放電曲線は $2.0\text{--}4.0 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ の電圧範囲に多段のプラトー領域が観測され、Na の挿入 / 脱離反応に伴う NCO の結晶構造変化に由来すると考えられるため、CSE の適用により比較的、過電圧が小さいと示唆された。また、SPAN を正極活物質として用いた全固体電池では 333 K で安定した充放電挙動が確認された (Figure 2-12 (b))。SPAN は Li-S 電池において、約 500 mAh g^{-1} の容量が報告されているが、CSE を用いた Na-S 電池の比較的小さい値はキャリア種の差異を反映していると考えられる。一般的に、汎用 Na-S 電池は固体電解質の $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ が液系より低い σ を示すため、高温下 (573 K 以上)で運転される。結果的に、Na-S 電池は、正極の S 及び負極の Na 金属が液体状態となるため、液漏れや発火リスク等の低い安全性を示す。対称的に、本研究では作製された CSE を用いる全固体 Na-S 電池は比較的、低温の 333 K で作動するため、総合的な安全性向上に寄与できると期待された。

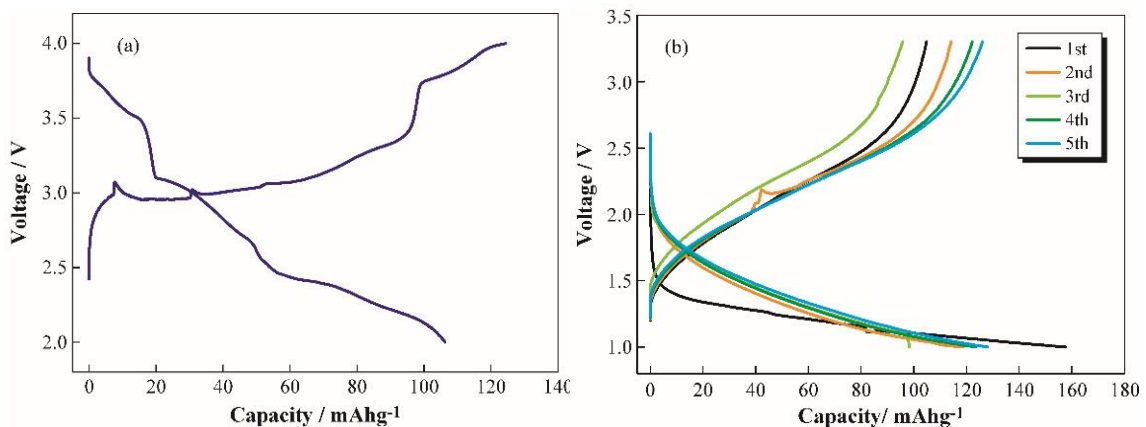


Figure 2-12 Charge-discharge profiles of (a) [Na | CSE (200 wt% NZSP) | NCO] and (b) [Na | CSE (200 wt% NZSP) | SPAN] cells.

3.6 全固体 Na 電池の内部抵抗

NZSP によるポリエーテル系 SPE の複相化の有無が内部抵抗に与える影響を評価するため、[Na | CSE (0 wt% NZSP) | NCO]及び[Na | CSE (200 wt% NZSP) | NCO]電池は充放電試験及び AC インピーダンス測定が実施された。Figure 2-13 に[Na | CSE (0 wt% NZSP) | NCO]及び[Na | CSE (200 wt% NZSP) | NCO]電池における充電曲線を示す。得られた充電曲線より、双方の電池系における充電容量の顕著な差は確認されなかったが、200 wt% NZSP を用いた電池では、0 wt% NZSP と比べて、NCO の結晶構造変化に伴う明確なプラトー領域が観測された。この充電挙動の差異は NZSP の複相化により、電極 / 電解質界面の Na^+ 輸送が促進されたことで、全固体 Na 電池の低抵抗及び低過電圧化を反映していると考えられる。NZSP の複相化が内部抵抗に与える影響評価として、4.0 V vs. Na^+/Na まで充電した後、この電圧で 50 h 保持された際の Nyquist プロットを Figure 2-14 (a: 0 wt% NZSP、b: 200 wt% NZSP)を示す。得られた Nyquist プロットにおいて、半円弧は双方の電池系で高周波数及び低周波数域に半円弧が観測され、其々、負極 / 電解質及び正極 / 電解質界面に起因する抵抗成分と帰属された。これら抵抗成分の電圧保持時間による変化を評価するため、以下の等価回路[2-10]を用いてフィッティング解析を実施した。

$$R_b + Q_{\text{NE}}/R_{\text{NE}} + Q_{\text{PE}}/R_{\text{PE}} \quad [2-10]$$

ここで、 Q_{NE} 、 R_{NE} 及び Q_{PE} 、 R_{PE} は其々、負極 / 電解質界面の疑似的静電容量、抵抗成分及び正極 / 電解質界面の疑似的静電容量、抵抗成分とした。このフィッティング解析により算出されたインピーダンススペクトルは実験値をよく再現したため、使用した等価回路も妥当と考えられる。また、Figure 2-15 は算出された R_b 、 R_{NE} 、 R_{PE} の電圧保持時間の依存性を表す。0 wt%及び 200 wt%双方の CSE において、各抵抗成分の大きさは $R_b < R_{\text{NE}} < R_{\text{PE}}$ の順となり、この全固体 Na 電池では正極 / 電解質の界面反応が律速過程である可能性が示唆された。 R_b 及び R_{NE} は電圧印加時間に関わらず、ほぼ一定値を示したが、対照的に、 R_{PE} は上昇する傾向を示した。 R_{PE} の上昇は充電時におけるポリエーテル系高分子及び TFSA アニオンの酸化分解に起因すると考えられる。加えて、200 wt% NZSP の CSE を用いた電池では 0 wt% NZSP と比較して、低い R_{PE} を示したため、酸化分解の抑制が示唆された。従って、ポリエーテル系高分子への NZSP の複相化は電極 / 電解質界面の Na^+ 輸送促進だけでなく、酸化分解による劣化抑制にも寄与する可能性がある。

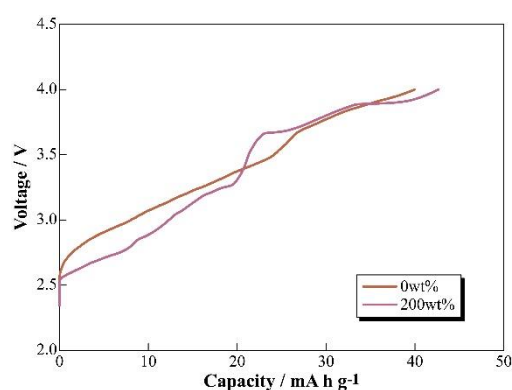


Figure 2-13 Charge profiles of [Na | CSE (0 wt%, 200 wt% NZSP) | NCO] cells at 333 K.

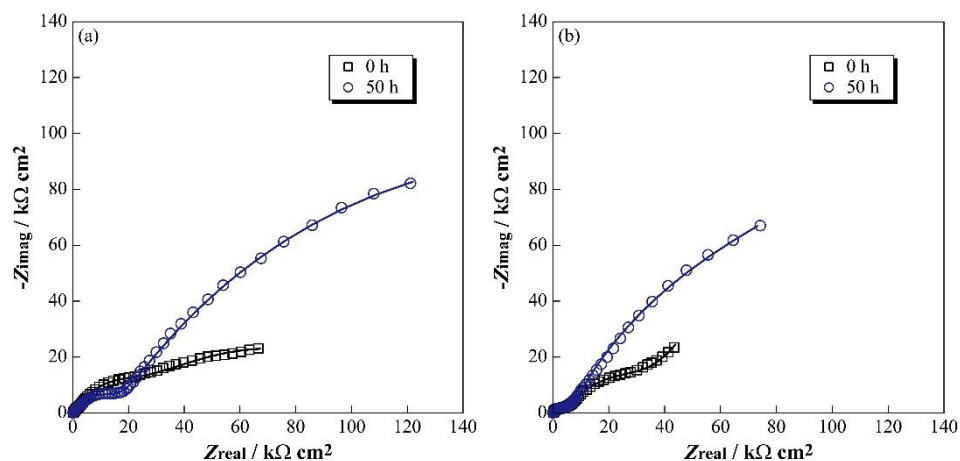


Figure 2-14 Nyquist plots of [Na | CSE (0 wt% NZSP) | NCO] (a) and [Na | CSE (200 wt% NZSP) | NCO] (b) cells stored 0 and 50 h at 4.0 V at 333 K

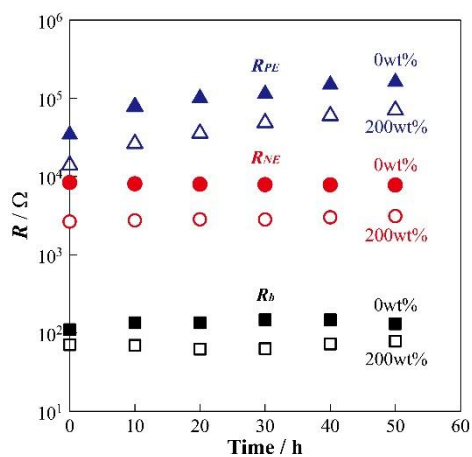


Figure 2-15 Relationship between applied voltage time and calculated R_b , R_{NE} and R_{PE} in the [Na | CSE (0 wt%, 200 wt% NZSP) | NCO] cells.

4. まとめ

本章ではポリエーテル系高分子固体電解質及び NZSP から成る Na 伝導性 CSE を創製し、この物理・電気化学特性の網羅的評価、及び全固体 Na 系電池への適用による動作実証を検討した。CSE 膜は幅広い複相域で作製可能であり、NZSP を高割合で含む Na 伝導性固体電解質として期待された。バルク特性である σ は NZSP 量に対して極大値を示し、複相域毎にイオン伝導機構が変化したと示唆された。特に低複相域 ($< 40 \text{ wt\% NZSP}$) では NZSP 添加に伴う Na 塩の解離促進、及び T_g の低下が確認され、これが σ の極大値に貢献したと考えられる。対照的に、高複相域 ($> 100 \text{ wt\% NZSP}$) での σ の低下は NZSP 粒子間の R_{gb} に起因すると示唆された。一方、CSE と金属 Na 電極との E_a は高複相域 (200 wt% NZSP) で低下する傾向を示し、界面近傍における NZSP 粒子により Na^+ 輸送が促進された結果と考えられた。この CSE (200 wt% NZSP) を用いた全固体 Na 電池及び全固体 Na-S 電池は 333 K での基本動作に成功し、種々の電池系に適用できる Na 伝導性固体電解質と期待された。他方、充電状態 (4.0 V vs. Na/Na⁺) に保持した全固体 Na 電池の内部抵抗は、0、200 wt% CSE を用いた双方の系で、 R_{PE} が最も高い値を示し、これが経時的に上昇した。これより、CSE は全固体 Na 電池用として有効な電解質設計と示された一方、電極 / 電解質の界面の抵抗低減及び最適化が重要と見出された。非 Li 系全固体電池の構築に向け、キャリア種の選定に加えて、バルク及び界面におけるイオン輸送、電極反応機構の整理が必要との知見を得た。

5. 参考文献

- 2-1) B. Obama, The Irreversible Momentum of Clean Energy. *Science*, **13**, 126-129 (2017).
- 2-2) R. S. Carmicheael, *Practical Handbook of Physcial Properties of Rocks and Minerals*, CRC Press: Boca Raton, FL (1989).
- 2-3) R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta. Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).
- 2-4) T. Oshima, M. Kajita, A. Okuno, Development of Sodium-Sulfur Batteries. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **1**, 269-276 (2004).
- 2-5) J. T. Kummer, β -Alumina Electrolytes, *Prog. Solid State Chem.*, **7**, 141-175 (1972).
- 2-6) J. B. Bates, H. Engstrom, J. C. Wang, B. C. Larson, N. J. Dudney, W. E. Brundage, Composition, Ion-Ion Correlations and Conductivity of Beta"-Alumina, *Solid State Ionics*, **5**, 159-162 (1981).
- 2-7) H. Engstrom, J. B. Bates, W. E. Brundage, J.C. Wang, Ionic Conductivity of Sodium Beta"-Alumina. *Solid State Ionics*, **2**, 265-276 (1981).
- 2-8) H. Y-P. Hong, J. B. Goodenough, Crystal Structures and Crystal Chemistry in the System $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. *Mater. Res. Bull.*, **11**, 173-182 (1976).
- 2-9) H. Park, K. Jung, M. Nezafati, C-S. Kim, B. Kang, Sodium Ion Diffusion in Nasicon ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) Solid Electrolytes: Effects of Excess Sodium, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27814-27824 (2016).
- 2-10) D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, Complexes of Alkali Metal Ions with Poly(ethylene oxide), *Polymer*, **14**, 589 (1973).
- 2-11) M.B. Armand, J. M. Chabagno, M.J. Duclot, P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Sheroy (Eds.), Fast Ion Transport in Solids - Electrodes and Electrolytes, *North-Holland*, **131** (1979).
- 2-12) F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries. *Nature*, **394**, 456-458 (1998).
- 2-13) J. E. Weston, B. C. H. Steele, Effects of Inert Fillers on the Mechanical and Electrochemical Properties of Lithium Salt-Poly(ethylene oxide) Polymer Electrolytes, *Solid State Ionics*, **7**, 75-79 (1982).
- 2-14) B. Jinisha, K. M. Anikumar, M. Manoj, A. Abhilash, V. S. Pradeep, S. Jayalekshmi, Poly(ethylene oxide) (PEO)-based, Sodium Ion-Conducting, Solid Polymer Electrolyte Films, Dispersed with Al_2O_3 Filler, for Applications in Sodium Ion Cells, *Ionics*, **24**, 1675-1683 (2018).
- 2-15) J. S. Moreno, M. Armand, M. B. Berman, S. G. Greenbaum, B. Scrosati, S. Panero. Composite $\text{PEO}_n\text{:NaTFSI}$ Polymer Electrolyte: Preparation, Thermal and Electrochemical Characterization, *J. Power Sources*, **248**, 695-702 (2014).
- 2-16) S. J. Wen, T. J. Richardson, D. I. Ghanous, K. A. Striebel, P. N. Ross, E. J. Cairns, FTIR

- Characterization of PEO + LiN(CF₃SO₂)₂ Electrolytes, *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 113-118 (1996).
- 2-17) C. P. Rhodes, R. Frech, Cation–Anion and Cation–Polymer Interactions in (PEO)_n NaCF₃SO₃ (*n* = 51–80), *Solid State Ionics*, **121**, 91-99 (1999).
- 2-18) M. Jackic, N. S. Vrandecic, V. O. Bulatovic, E. G. Bajsic, Miscibility of Poly(Vinyl Chloride) with Poly(Ethylene Oxide) of Different Molecular Weights, *Chem. Biochem. Eng. Q*, **30**, 61-71 (2016).
- 2-19) A. K. Thakur, S. A. Hashmi, Polymer Matrix–Filler Interaction Mechanism for Modified Ion Transport and Glass Transition Temperature in the Polymer Electrolyte Composites, *Solid State Ionics*, **181**, 1270-1278 (2010).

第3章 多種のカチオン伝導性高分子固体電解質におけるイオン輸送及び電極界面反応の系統的調査

1. 緒言

Li イオン電池は小型民生用から産業用機器まで極めて広い目的・用途で使用されているが、今後の長期的且つ持続的利用を見据えた場合、材料の安定供給や低コスト等の観点が必要となる。これら社会ニーズを背景に、現在、 Na^+ や Mg^{2+} 、 Ca^{2+} を反応カチオン種として用いた電池系が精力的に研究されている。これらの元素群は、Li と比較して約 500 倍以上の地殻存在度を有し、地域偏在性が小さいため注目されている³⁻¹。

一般に、Na 系電池は Na 塩の NaPF_6 や NaClO_4 、有機溶媒の炭酸プロピレンやエーテル系分子から構成される液系電解質を含む^{3-2,3-3}。これらの電解質溶媒は充放電中において、Na の電位に近づくにつれ還元分解が進行し、負極表面に不働態被膜を形成するため、これが充電時に再度、酸化分解して有効な電気容量が低減する³⁻⁴。更に、汎用有機溶媒より電気化学安定性が高く、室温で液体状態を呈するイオン液体を電解質に適用した報告例もあるが、Na 金属を負極とした電池系では継続的な分解反応が確認されている^{3-5,3-6}。他方、反応カチオン種に Mg 又は Ca を用いた電池作動の研究例は、Li 又は Na 系より、電極活物質の候補材料の少なさ等から非常に少ない。Mg 系電池の場合、Mg 金属負極は電解質溶液と電気化学安定性に起因した分解反応を容易に引き起こし、不働態被膜を形成する。加えて、黒鉛負極を用いた Mg 系電池における Mg^{2+} は、その高い Lewis 酸性に起因した配位子との強い相互作用により、グラフェン層間への共挿入及び分解を生じさせる^{3-7,3-8}。塩の MgCl_2 を含む Grignard 化合物又はエーテル系低分子から成る電解質も提案されているが、これらにおいても根本的な分解反応及び Mg^{2+} の共挿入の抑制には至っていない。また、Ca 系電池では、 $\text{Ca}_{0.5}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ 塩と炭酸プロピレン / 炭酸ジメチルから構成される電解質が提案され、 Ca^{2+} のグラファイト負極に対する電気化学的挿入 / 脱離試験が実施されている。しかし、 Ca^{2+} は溶媒と強く相互作用し、その結果、グラファイトを始めとした層状化合物への共挿入を引き起こす^{3-9,3-10}。従って、上述の研究例より、Na 及び Ca、Mg 系電池はカチオン / 溶媒 (配位子) 間の安定した溶媒和 / 脱溶媒和反応に加えて、電極界面での高い電気化学安定性を有する電解質の創製及びその適用が極めて重要である。これらの性質を有する電解質を Li 系だけでなく、Na 及び Mg、Ca 系電池にも適用出来れば、資源性に優れ低コストの電池系実現が期待される。

多くの場合、固体電解質は電極との高い電気化学安定性を示すため、Li 系以外にも種々のカチオンをキャリア種に用いた新規電池系に適用できる可能性がある。加えて、難燃性の固体成分のみで構成された固体電解質を使用した電池系は発火や破裂等の火災リスクを低減できるため、安全性の飛躍的向上が望める。結晶やガラス、硫化物等の無機系材料は固体電解質として広く探索されているが、粒界部分や電極 / 電解質の界面は高い電気抵抗を示す^{3-11~3-15}。対照的に、アルカリ金属を含むポリエチレンオキシド等の高分子固体電解質

(SPE)は柔軟性及び電極との優れた界面形成性を有する。ポリエーテル系 SPE において、エーテル酸素と配位されたカチオンはセグメント運動を介した溶媒和 / 脱溶媒和を繰り返すことで輸送され、その結果、イオン伝導性が発現する^{3-16,3-17}。従って、この相互作用は速い緩和時間の溶媒和 / 脱溶媒和を引き起こすために適切である必要がある。特に、低いガラス転移温度 (T_g) の SPE は、この温度以上の領域でイオン伝導が生じるため、微視的に液体として振舞い、電極材料との良好な界面を形成する。更に、ポリエーテル系 SPE は高い耐還元性及び Li 金属電極との安定界面を形成すると報告されていることから、Na や Mg、Ca 等に代表される金属電極への利用が考えられる³⁻¹⁸。SPE を用いた Na 系電池は広範に研究されているが、Mg 及び Ca 系への適用はほぼ探索されていないのが現状である。加えて、Mg 及び Ca 塩を含むポリエーテル系 SPE も物理化学特性、電気化学的挙動、イオン伝導機構の面から調査された研究例は少ない。従って、本章では、多種のカチオン (Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})を含む SPE を創製し、それらのイオン輸送に基づく物理化学及び電気化学的性質を系統的に明らかにするため、熱分析、電気化学計測に加えて、核磁気共鳴 (NMR)イメージングが実施された。

2. 実験方法

2.1 SPE 膜の作製

本研究では、ポリエーテル系マクロモノマーとして、poly-ethylene oxide / poly-propylene oxide (P(EO/PO)ランダム共重合体 (第一工業製薬)、金属塩として $M[N(SO_2CF_3)_2]$ ($M = Li, Na, Mg_{0.5}, Ca_{0.5}$) (MTFSA; キンダ化学)、光重合剤として 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA; チバスペシャリティケミカルズ)を用いた。一般に、ポリエチレンオキシドはその高い構造規則性のため、60%以上の結晶性を示す。しかし、イオン伝導は高分子中の非晶質領域で生じ、PO ユニットの導入は規則構造性が低減されることで、完全な非晶性高分子となる。従って、完全な非晶性高分子は T_g 以上の構造転移点が無く、高いイオン伝導性が期待されるため、これらの構造を有する P(EO/PO)を各金属塩に対するホスト骨格として採用した。P(EO/PO)-MTFSA 電解質は DMPA を用いた光ラジカル重合を通じて作製された。複数の acrylate 基を有する P(EO/PO)マクロモノマー (平均分子量 $M_n=8,000$ 、EO: PO 比 = ca. 80: 20)より架橋されたネットワーク高分子は MTFSA のマトリックスとして用いられた。MTFSA 及び DMPA (マクロモノマーに対して 0.1 wt%)は均一な溶液を得るために P(EO/PO)マクロモノマーとアセトニトリルの混合物に加えられた。マクロモノマー間の架橋点を形成するため、得られた均一溶液は 24 h の真空乾燥によるアセトニトリルの留去後、poly(tetrafluoroethylene) (Teflon、厚み: 0.5 mm)で分離された 2 枚のガラス板上にキャストされ、5 min の UV 照射により重合された。以上の作製工程により、自立形成性を有する無色透明な SPE 膜を得た。

2.2 熱分析

電解質塩の熱安定性は熱重量/示差熱量分析 (TG-DTA; Thermo plus EVO2、リガク)を用いて、 N_2 雰囲気中で、 10 K min^{-1} の昇温速度、 $303-753\text{ K}$ の範囲で評価された。電解質塩及作製された SPE 膜の転移温度は N_2 雰囲気下で、示差走査熱量測定 (DSC; Thermo plus EVO2、リガク)を用いて評価された。DSC 用のサンプルは Ar 雰囲気下のグローブボックス中で Al パンにより封止された。P(EO/PO)-MTFSA 電解質の熱量変化プロファイルは 10 K min^{-1} のレートで、降温過程 ($303-173\text{ K}$)後の昇温過程 ($273-623\text{ K}$)中に取得された。昇温過程中の DSC プロファイルにおいて、熱容量変化の midpoint 温度を T_g と定義した。

2.3 イオン伝導度測定

イオン伝導度 (σ)は $243-353\text{ K}$ の温度範囲で AC インピーダンス測定に基づいて密閉セル内で実施された。SPE 膜は直径 13 mm の円盤上に打ち抜き、鏡面研磨されたステンレスのブロッキング電極で挟んだ。各測定は電子制御された電気化学測定装置 (VSP、Bio-Logic)を用いて、降温過程の制御された温度範囲内で、 $200\text{ kHz}-50\text{ mHz}$ の周波数範囲、 10 mV の印加電圧により行われた。全てのサンプルは温度平衡に達するために、各温度で 90 min 間保持して測定された。

2.4 金属電極 / SPE 界面の電気化学特性

P(EO/PO)-MTFSA (M = Li, Na) / 金属電極の界面抵抗 (R_{int})は電気化学測定装置 (VSP、Bio-Logic)を用いた AC インピーダンス法を通じて[金属電極 | SPE | 金属電極]対称セルにより評価された。初めに、 R_{int} の保存時間依存性は 333 K において、5 h 間隔で作製されたセルに対して測定された。200 h 後、見かけの Na 輸率 (t_{Na^+})は、同一セルを用いて、333 K で低周波数域 (周波数範囲: 200 kHz – 100 μ Hz、印加電圧: 10 mV)まで AC インピーダンス測定することで評価した。 R_{int} の温度依存性も同様に、作製された対称セルを 353–283 K の温度範囲での AC インピーダンス法により測定された。

2.5 NMR 一次元イメージング測定

位置及び速度 (自己拡散)の情報は pulse field gradient プローブ (PFG; 日本電子)を用いた NMR 装置により、共通アニオンの ^{19}F に対して一次元 NMR イメージング測定が実施された。測定は、パルスシーケンスを用いて実施され、PFG ($G = 0.33 \text{ T m}^{-1}$ 、 $t = 1.33 \text{ ms}$)を適用してエコー信号が取得された。従って、 z 方向のイメージングプロファイルを PFG 方向に観測することで、サンプル位置毎の ^{19}F アニオンの自己拡散係数に関する情報は単一測定として精密に評価できる。SPE 膜 (厚み: 0.5 mm)と poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)膜の積層構造を作製するため、SPE サンプルは 5-mm の NMR 管内に封入され、[[P(EO/PO)-LiTFSA / PTFE / P(EO/PO)-NaTFSA / PTFE / P(EO/PO)-Mg_{0.5}TFSA / PTFE / P(EO/PO)-Ca_{0.5}TFSA ([M]/[O] = 0.08)]の構成を測定セルとした。SPE 膜及び PTFE 膜が積層された NMR 管は、水分の混入を防ぐため、Ar 雰囲気中で、ガラスを溶融させ封止した。空間分解能 ($1/k$)はサンプルサイズに関連する $k = \gamma G t / 2\pi \text{ m}^{-1}$ より、約 0.03 mm と計算された (サンプル厚み \gg 分解能)。

3. 結果及び考察

3.1 金属塩及び SPE の熱物性

Figure 3-1 (a)、(b)に金属塩 (MTFSA: $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5}$)の TG 及び DSC プロファイルを示す。全ての金属塩は 623 K まで著しい重量変化が無く、高い熱安定性を示したが、顕著な重量減少が 623 K 以上で観測された。ここで、熱分解温度は $\text{Mg}_{0.5}\text{TFSA} < \text{LiTFSA} < \text{Ca}_{0.5}\text{TFSA} < \text{NaTFSA}$ の順で上昇した。従って、この傾向は価数及びカチオン半径の低下に伴い熱安定性が向上した結果と考えられる。カチオン種のイオン半径及び価数に由来したクーロン相互作用は、分解温度の順序にみられるように、金属塩の結晶性と強く相関する。また、DSC 曲線より $\text{Ca}_{0.5}\text{TFSA}$ を除く MTFSA 塩で融点 (T_m)が観測され、 $\text{LiTFSA} < \text{NaTFSA} < \text{Mg}_{0.5}\text{TFSA}$ の順で高い値を示した。 T_m において、2 価カチオン系の金属塩の発熱ピーク強度は 1 価カチオン系よりも小さく、カチオンと対アニオン間の強い相互作用に起因すると考えられる。

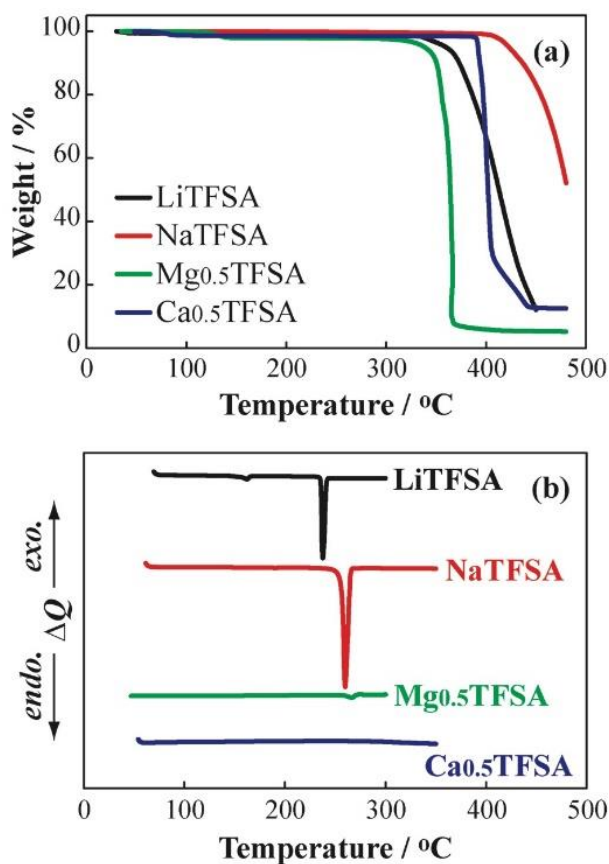


Figure 3-1. TG curves (a) and DSC thermograms (b) of electrolyte salts ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}_{0.5}$ and $\text{Ca}_{0.5}$).

P(EO/PO)-MTFSA ($[M]/[O] = 0.08$)の SPE における DSC 曲線を Figure 3-2 (a)に示す。全ての作製された SPE は、 $\text{Ca}_{0.5}\text{TFSA}$ を溶解させた系で僅かな発熱ピークが観測されたものの、単一の構造転移点 ($T_g = \text{ca. } 243 \text{ K}$)を示した。 T_g において、ガラス転移点の温度範囲は全ての SPE 及び濃度で非常に狭かった。更に、ガラス転移に対応する全熱容量変化の大きさは

塩の種類に依らず、ほぼ同じであった。これらより、P(EO/PO)-MTFSA 電解質におけるガラス状態からゴム状態へ遷移機構はほぼ同じ過程を辿っていると推察される。MTFSA を含む各 SPE の T_g は $Mg_{0.5}TFSA < LiTFSA < NaTFSA < Ca_{0.5}TFSA$ の順に僅かに低い温度で確認された。単一金属塩の各 T_m より、イオン半径が小さく、電荷密度が高い程、カチオン – アニオン間のクーロン相互作用が強く、塩解離性が低下すると予測され、SPE 中の疑似的架橋点密度も低下するため、得られた T_g の順序になったと考えられる。Figure 3-2 (b)は MTFSA 濃度の関数として DSC により決定された P(EO/PO)-MTFSA 電解質の T_g を示している。 T_g は MTFSA 濃度の増加に伴いほぼ単調に上昇し、これは、全ての P(EO/PO)-MTFSA 系において、カチオンとエーテル酸素間の疑似的架橋点の上昇に起因すると示唆される。

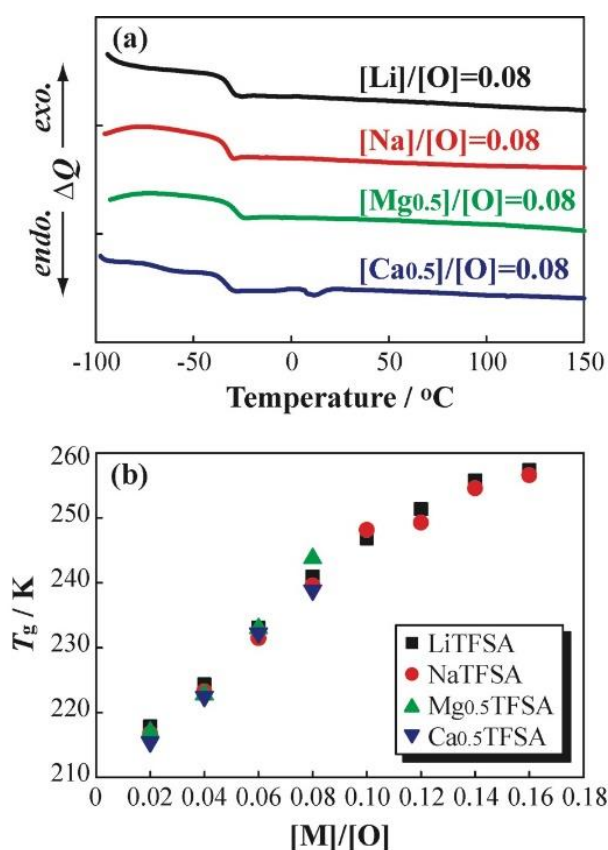


Figure 3-2. DSC thermograms (a: $[M]/[O] = 0.08$) and T_g for P(EO/PO)-MTFSA electrolytes.

3.2 SPE のイオン伝導性

Figure 3-3 (a)は P(EO/PO)-MTFSA ($[M]/[O] = 0.08$)電解質の Arrhenius 型プロットを示す。 σ の温度依存性は全ての SPE で曲線として現わせられ、一般の SPE と類似した挙動が確認された。P(EO/PO)-LiTFSA 及び P(EO/PO)-NaTFSA はほぼ同じ σ を示したが、2 価カチオン系塩を含む SPE は、1 価カチオン系よりも低い値となった。従って、1 価カチオン系塩を含む SPE はイオン伝導が速い緩和時間で生じ、輸送特性に優れると示唆された。P(EO/PO)-Ca_{0.5}TFSA 電解質において、Ca と Na は類似したカチオン半径 (Ca²⁺: 0.99 Å, Na⁺: 1.00 Å)を有するため、低い σ は 2 価カチオンの高い電荷密度に由来すると推察される。一般に、配位されたエーテル酸素は電荷密度の差異により、1 価より 2 価カチオンと強く相互作用する。セグメント運動に伴いエーテル酸素と配位した 2 価カチオンが大きな脱溶媒和エネルギーを必要とすることで、この強い相互作用が遅いカチオン輸送を引き起こす可能性がある³⁻¹⁹。従って、高温での SPE における σ の差異はカチオンとエーテル酸素間の配位強度に基づいて観測されたと考えられる。

P(EO/PO)-NaTFSA ($[Na]/[O] = 0.02 - 0.08$)の σ における Arrhenius プロットを Figure 3-3 (b) に表わす。 σ は Na 塩濃度の増加に伴う低下及び、333 K 以上の温度において類似した値が各濃度の電解質で観測された一方、低温域では温度依存性が大きくなる傾向が確認された。Figure 3-2 (b)に示されるように、高濃度の Na 塩を含む SPE では疑似的架橋点の増加に伴い T_g が上昇する。従って、この高い架橋点密度は自由体積の低下を引き起こし、セグメント運動及びイオン伝導性を抑制すると示唆される。

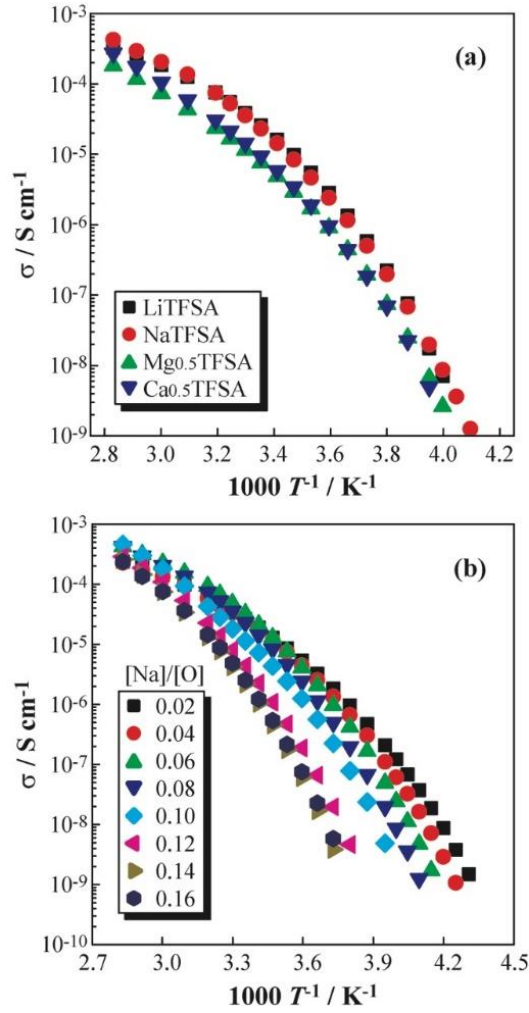


Figure 3-3. Arrhenius-type plots of σ for P(EO/PO)-MTFSA electrolytes (a: $[M]/[O] = 0.08$, b: $M = \text{Na}$, $[\text{Na}]/[\text{O}] = 0.02 - 0.16$).

一般に、 σ とキャリア密度、温度の関係は Vogel – Flucher – Tamman (VFT)式で説明される^{3-20,3-21}。

$$\sigma = A T^{1/2} \exp [-B / (T - T_0)] \quad [3-1]$$

ここで、 A 、 B 及び T_0 は其々、キャリアイオン数に相当する比例定数、イオン伝導の疑似的活性化エネルギー、自由体積及び配置エントロピーモデルに基づく理想的ガラス転移温度である。 T_0 は実験的に $T_0 = T_g + 51.6 \text{ K}$ の関係が知られている³⁻²²。上式において、塩濃度増加に伴い、 A 値の変化により σ の温度依存性が大きくなることが分かる。強い温度依存性は高塩濃度の SPE 内において、接触イオン対や会合体の形成を意味する可能性がある³⁻²³⁻³⁻²⁶。これらの推定は Figure 3-3 (b)における P(EO/PO)-NaTFSA 電解質の σ の変化に反映されていると考えられる。

P(EO/PO)-NaTFSA における σ の Arrhenius 型プロットを更に詳細に解析するため、算出さ

れた T_g と T_0 、及びこの差分として $(T_g - T_0)$ の $[M]/[O]$ 依存性を Figure 3-4 (a)、(b) に其々示す。ここでは、 T_0 が高分子マトリックスの理想的ガラス転移及びイオン伝導の凍結点として考えられ、この差分の $(T_g - T_0)$ が一定であることはイオン伝導とセグメント運動が同じ緩和時間で生じる (*Coupling* 系) であることを意味する。一方、算出された $(T_g - T_0)$ は $[M]/[O]$ の上昇に伴い 30 K から 50 K と高くなる傾向を示した。Figure 3-4 (a) において、 T_g の値は T_0 よりも塩濃度増加に伴い鋭敏に高くなる傾向が確認され、イオン伝導がセグメント運動に依存しない (*Decoupling* 系) 可能性を示した。

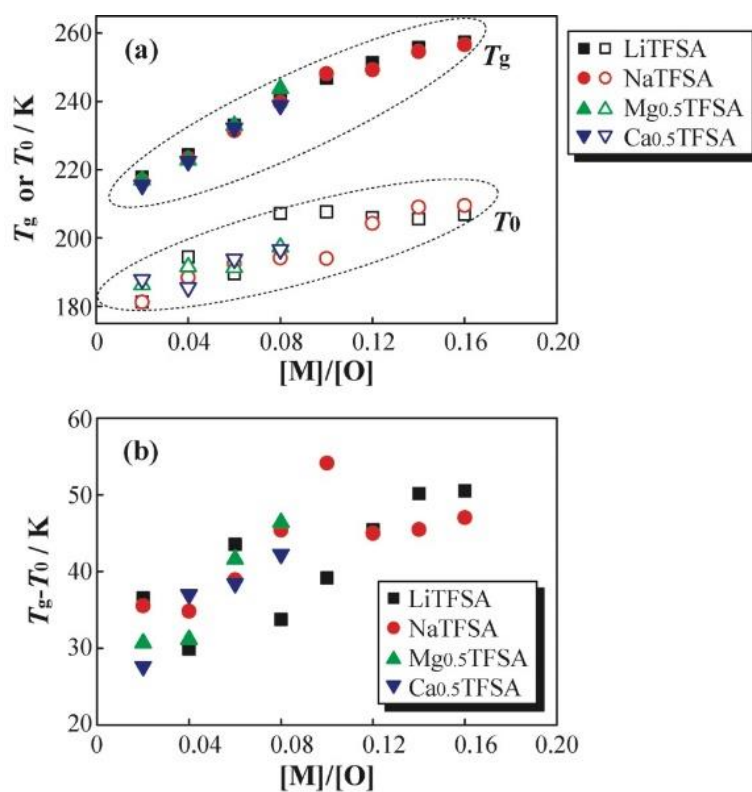


Figure 3-4. T_g and T_0 calculated from VFT equation for P(EO/PO)-MTFSA electrolytes as function of MTFSa concentration (a: T_g and T_0 , b: $T_g - T_0$).

3.3 P(EO/PO)NaTFSA 電解質における Na⁺輸率

SPE / 金属電極界面の特性評価として、[金属電極 | P(EO/PO)-MTFSA ($M = \text{Li, Na: } [M]/[O] = 0.08$) | 金属電極]対称セルは、Figure 3-5 に示されるように、低周波数域の AC インピーダンス法により測定された。本研究において、Mg 及び Ca 金属はその表面上に不働態被膜を容易に形成し、電極 / 電解質界面で高い抵抗を示すため、正確な評価が困難であることから、P(EO/PO)-LiTFSA 及び P(EO/PO)-NaTFSA 系を対象に調査された。Nyquist プロットにおいて、インピーダンススペクトルは歪んだ半円弧として観測され、約 3,000 Ω の抵抗値を示した。ここで、得られたインピーダンススペクトルを下式の等価回路を用いてフィッティングすることで、抵抗成分を分離した^{3-27,3-28}。

$$R_b + Q_{\text{int}} / R_{\text{int}} + Z_d \quad [3-2]$$

ここで、 R_b 、 Q_{int} 、 R_{int} 及び Z_d は其々、バルク抵抗、電極 / 電解質界面の定相要素、界面抵抗、見かけの拡散抵抗である。計算されたインピーダンススペクトルは Figure 3-5 (a) の中に示され、実験データとよく一致することが確認された。また、得られた抵抗値の大きさは $R_{\text{int}} > Z_d > R_b$ の順となり、Na 金属電極 / SPE の界面反応が律速的であると示唆された。更に、対称セルにおける P(EO/PO)-NaTFSA 電解質中のイオン輸送特性を評価するため、Na⁺ 輸率 (t_{Na^+}) は以下の式より算出された。

$$t_{\text{Na}^+} = R_b / (R_b + Z_d) \quad [3-3]$$

P(EO/PO)-NaTFSA ($[\text{Na}]/[\text{O}] = 0.02 - 0.10$) 電解質における算出された t_{Na^+} を Figure 3-5 (b) に示す。 t_{Na^+} は $[\text{Na}]/[\text{O}] = 0.04$ で局所的な極大値を示し、これ以降の濃度で低下する傾向が観測された。一般に、P(EO/PO)-NaTFSA 電解質における Na⁺ のキャリア数は Na 塩濃度の増加に伴い上昇するが、疑似的架橋点の形成によるセグメント運動の抑制及び高い T_g により、この移動度は低下するとされる。従って、高 Na 塩濃度は総合的な Na⁺ 拡散の低下を引き起こし、低い t_{Na^+} が観測されたと考えられる。

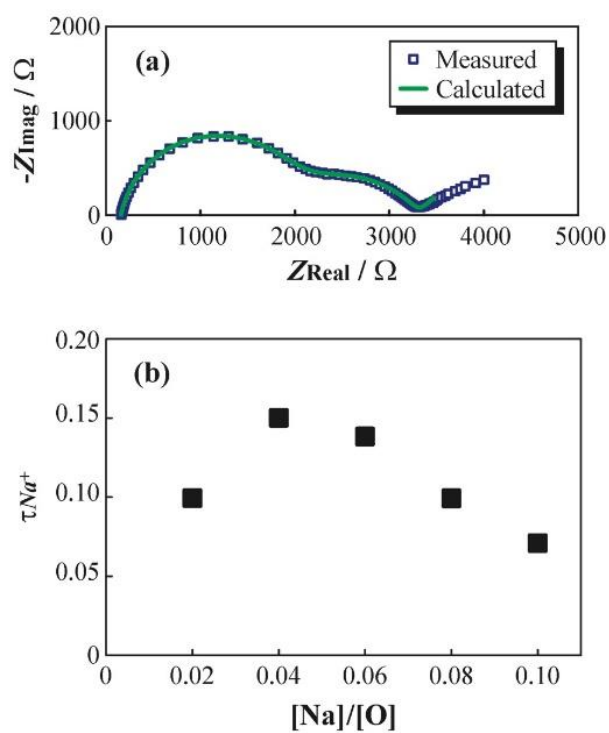


Figure 3-5. Low-frequency impedance spectrum for the [Na metal | P(EO/PO)-NaTFSA ([Na]/[O] = 0.08) | Na metal] symmetric cell at 333 K (a), and the calculated t_{Na^+} (b) for the P(EO/PO)-NaTFSA electrolytes.

3.4 金属電極 / SPE 界面の電気化学特性

[金属電極 | P(EO/PO)-MTFSA ($M = \text{Li, Na}$; $[M]/[O] = 0.08$) | 金属電極]対称セルより取得されたインピーダンスに基づく R_{int} の Arrhenius 型プロット及び算出された見かけの活性化エネルギー (E_a)を Figure 3-6 (a), (b)に其々示す。P(EO/PO)-MTFSA ($M = \text{Li, Na}$)における R_{int} の温度依存性は明確な線形性を示し、双方の系において R_{int} は Arrhenius 則に従うと示唆された。Figure 6 (b)において、Na 系 SPE の E_a は Li 系よりも顕著に高い値が全濃度域で確認された。ここで、 E_a は金属電極近傍におけるカチオンの溶媒和 / 脱溶媒和エネルギーに影響されると考えられる。従って、イオン半径の差異のため、エーテル酸素との Na^+ の配位数は P(EO/PO)-LiTFSA 系よりも高いと予想される。加えて、塩濃度増加に伴う E_a の上昇傾向は双方の SPE 系で観測された。高塩濃度領域において、高分子マトリックス中の疑似的架橋点の形成により、 T_g の上昇及び σ の低下が引き起こされ、特に、P(EO/PO)-NaTFSA における Na 金属電極との遅い界面反応により、カチオン輸送性も低下すると考えられる。これらの結果、 Na^+ の低い移動度は、反応イオン種の溶媒和 / 脱溶媒和過程にも影響され、 E_a の上昇を招くと示唆される。

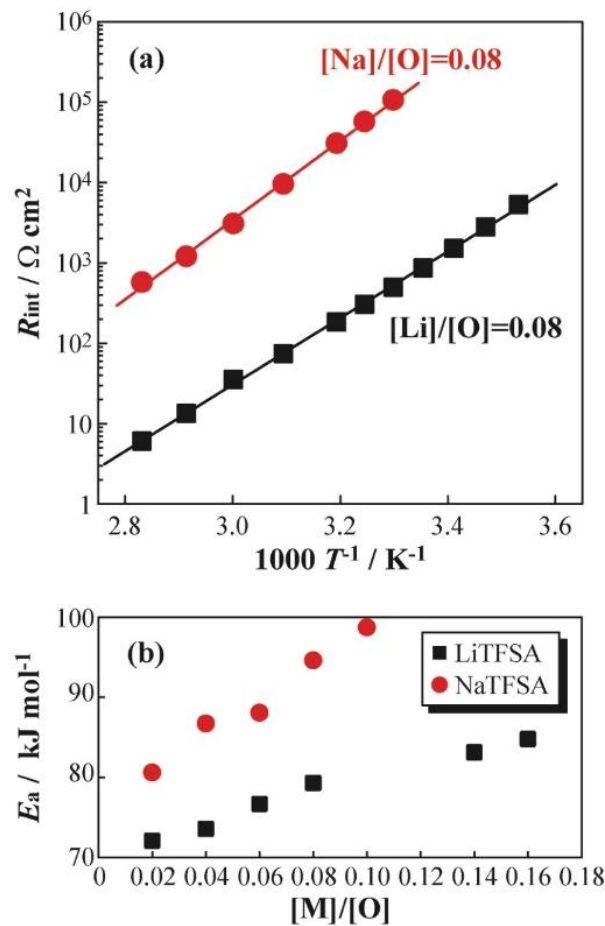


Figure 3-6. Arrhenius-type plots of R_{int} for the metallic electrodes for the P(EO/PO)-MTFSA electrolytes (M : Li or Na, $[M]/[O] = 0.08$) (a), and the calculated E_a of R_{int} (b).

3.5 NMR 一次元イメージング

ここでは、NMR 管内に積層された P(EO/PO)-MTFSA ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5}$) 電解質におけるアニオンの拡散特性が評価された。 ^{19}F の NMR 一次元イメージングは全ての SPE に含まれる TFSA アニオンに対して同時に測定された。Figure 3-7 に示されるように、4 つの ^{19}F プロファイルは、NMR 管の底面から、P(EO/PO)-LiTFSA、P(EO/PO)-NaTFSA、P(EO/PO)- $\text{Mg}_{0.5}\text{TFSA}$ 及び上面の P(EO/PO)- $\text{Ca}_{0.5}\text{TFSA}$ に対応する。得られたシグナル及び強度面積を基に、各 SPE における TFSA の移動性が推測された。303 K において、TFSA の強度面積は $\text{Na} > \text{Li} > \text{Mg} > \text{Ca}$ の順で増加した。ここで得られたシグナルは TFSA 内部における 2 つの CF_3 ユニットの回転運動及びアニオン全体の移動に由来する可能性がある。従って、強度面積の大きさは TFSA アニオンの拡散特性を反映した結果と考えられる。また、Figure 3 に表わす σ の Arrhenius プロットにおいて、P(EO/PO)- $\text{Mg}_{0.5}\text{TFSA}$ 及び P(EO/PO)- $\text{Ca}_{0.5}\text{TFSA}$ 電解質より得られた σ は全温度域で P(EO/PO)-LiTFSA 及び P(EO/PO)-NaTFSA よりも低い値と確認されている。これら σ の序列は NMR プロファイルで観測されたシグナル及び強度面積の大小関係と類似した傾向と言える。従って、P(EO/PO)- $\text{Mg}_{0.5}\text{TFSA}$ 及び P(EO/PO)- $\text{Ca}_{0.5}\text{TFSA}$ 電解質の低い σ は低いカチオン輸送性だけでなく、拡散しない TFSA の寄与によると示唆される。更に、P(EO/PO)-LiTFSA 電解質の僅かに高い σ は、Figure 3-7 中の僅かに小さいピーク面積で示されるように、 Na^+ 拡散よりも Li^+ 拡散の方が優れていることでもたらされた結果と推察される。即ち、 Na^+ の大きいカチオン半径は低いカチオン拡散及び高いアニオン拡散に影響を与える。この傾向は SPE 中において、 Na^+ のカチオン半径及びカチオン-エーテル酸素間の相互作用に起因して、イオン伝導性と関連した可能性がある。

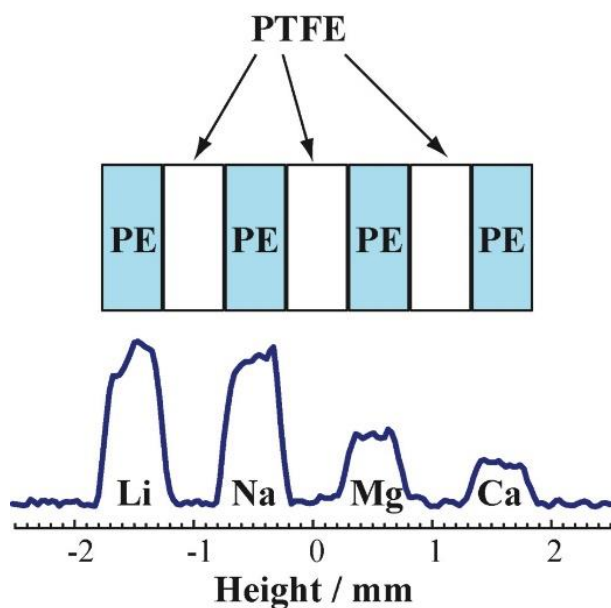


Figure 3-7. NMR one-dimensional imaging maps (^{19}F) of the P(EO/PO)-MTFSA electrolytes at 297 K.

4. まとめ

本章では P(EO/PO)-MTFSA 系 SPE における熱物性及び電気化学特性の系統的評価に加えて、TFSA アニオンの拡散特性も NMR 一次元イメージング技術により併せて調査された。DSC 測定において、 T_g はほぼ同じ温度で観測され、塩濃度増加に伴う架橋点密度の上昇により、この値の上昇傾向が確認された。P(EO/PO)-MTFSA 電解質において、 $\text{Li} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$ 系の順で σ の値は上昇し、カチオンとエーテル酸素間の配位力の差異を反映した結果と考えられた。VFT 式を用いた計算結果より、 $(T_g - T_0)$ は $[M]/[O]$ が高くなると上昇し、イオン伝導の凍結点である T_0 は構造緩和点の T_g に依存しない可能性が示された。金属電極 / SPE 間の界面安定性は P(EO/PO)-LiTFSA 及び P(EO/PO)-NaTFSA 電解質を用いた対称セルにより調査された。AC インピーダンス測定より得られた Li 系の R_{int} 及び E_a は Na 系よりも著しく高く、金属電極界面におけるカチオンの溶媒和 / 脱溶媒和エネルギーの差異に起因すると推察された。更に、 Na^+ の拡散特性に関連する因子である t_{Na^+} は $[\text{Na}]/[\text{O}]$ を変化させた P(EO/PO)-NaTFSA を対象に低周波数 AC インピーダンス法を用いて評価された。局所的 t_{Na^+} の極大値は高いキャリア数及び低い T_g の結果として高い σ である、 $[\text{Na}]/[\text{O}] = 0.04$ のとき、観測された。更なるカチオン及びアニオンの拡散特性を調査するため、NMR 一次元イメージング法をガラス管内の P(EO/PO)-MTFSA 電解質に適用した。得られたシグナル強度を基に、TFSA アニオンの拡散性が $\text{Li} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$ の順で高くなると示唆された。従って、SPE のバルク特性である σ 及び拡散特性は金属カチオンの価数と相関すると見出されたが、一方、金属電極との界面特性である R_{int} 及び E_a は同じ 1 価カチオンの Li 系及び Na 系 SPE で大きく異なった。この電極界面における電気化学反応の解明が非 Li 系全固体電池の構築に向けた重要因子であると示唆される。

5. 参考文献

- 3-1) R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
- 3-2) T. Kajita and T. Itoh, Mixed ether-based solvents provide a long cycle life with high rate capability to graphite anodes for Na-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 1003 (2017).
- 3-3) R. Okazaki, K. Takada, S. Oguro, S. Kondo, and Y. Matsuda, Influence of the Dissolved Mn Species into the Electrolyte from the Positive Electrode on Storage Characteristics of Primary Li/MnO₂ Battery, *Denki Kagaku*, **62**, 1074 (1994).
- 3-4) Y. Uebou, S. Okada and J. Yamaki, Electrochemical insertion of lithium and sodium into (MoO₂)₂P₂O₇, *J. Power Sources*, **115**, 119 (2003).
- 3-5) M. Forsyth, H. Yoon, F. Chen, H. Zhu, D. R. MacFarlane, M. Armand, and P. C. Howlett, Novel Na⁺ Ion Diffusion Mechanism in Mixed Organic–Inorganic Ionic Liquid Electrolyte Leading to High Na⁺ Transference Number and Stable, High Rate Electrochemical Cycling of Sodium Cells, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 4276 (2016).
- 3-6) T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, and K. Nitta, Stability of Ionic Liquids against Sodium Metal: A Comparative Study of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids with Bis(fluorosulfonyl)amide and Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 9628 (2016).
- 3-7) Y. Maeda and P. Touzain, Metal ion intercalation on graphite cathode in MgCl₂ and DMSO solutions, *Electrochim. Acta*, **33**, 1493 (1988).
- 3-8) L. C. Merrill, H. O. Ford, and J. L. Schaefer, Application of Single-Ion Conducting Gel Polymer Electrolytes in Magnesium Batteries, *ACS Appl. Ener. Mater.*, **2**, 6355 (2019).
- 3-9) D. Aurbach, R. Skaletsky, and Y. Gofer, The Electrochemical Behavior of Calcium Electrodes in a Few Organic Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3536 (1991).
- 3-10) M. Hayashi, H. Arai, H. Ohtsuka, and Y. Sakurai, Electrochemical characteristics of calcium in organic electrolyte solutions and vanadium oxides as calcium hosts, *J. Power Sources*, **119**, 617 (2003).
- 3-11) Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, and T. Nakamura, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Commun.*, **86**, 689 (1993).
- 3-12) Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, and T. Nakamura, High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds Ln_{1/2}Li_{1/2}TiO₃ (Ln = La, Pr, Nd, Sm), *Solid State Ionics*, **70/71**, 196 (1994).
- 3-13) Y. Harada, T. Ishigaki, H. Kawai, and J. Kuwano, Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite La_{0.67-x}Li_{3x}TiO₃ with ordered and disordered arrangements of the A-site ions, *Solid State Ionics*, **108**, 407 (1998).
- 3-14) R. Kanno and M. Murayama, Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The

- Li₂S-GeS₂-P₂S₅ System, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742 (2001).
- 3-15) P. Kehne, G. Guhl, Q. Ma, F. Tietz, L. Alff, R. Hausbrand, and P. Komissinskiy, Sc-substituted Nasicon solid electrolyte for an all-solid-state Na_xCoO₂/Nasicon/Na sodium model battery with stable electrochemical performance, *J. Power Sources*, **409**, 86 (2019).
- 3-16) D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer*, **14**, 589 (1973).
- 3-17) M. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, Vashishta, P. Vashishta, P. Mundy, J. N., G.K. Sheroy, G. K., Eds., Fast Ion Transport in Solids - Electrodes and Electrolytes, *North-Holland* (1979).
- 3-18) R. Bouchet, S. Lascaud, and M. Rosso, An EIS Study of the Anode Li/PEO-LiTFSI of a Li Polymer Battery, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1385 (2003).
- 3-19) S. Seki, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, K. Takahashi, Y. Ishino, M. Kato, E. Nozaki, H. Watanabe, and Y. Umebayashi, Density, Viscosity, Ionic Conductivity, and Self-Diffusion Coefficient of Organic Liquid Electrolytes: Part I. Propylene Carbonate + Li, Na, Mg and Ca Cation Salts, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A542 (2018).
- 3-20) H. Vogel, Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten, *Phys. Z.*, **22**, 645 (1921).
- 3-21) G. S. Fulcher, ANALYSIS OF RECENT MEASUREMENTS OF THE VISCOSITY OF GLASSES, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339 (1923).
- 3-22) S. Seki, M. A. B. Susan, T. Kaneko, H. Tokuda, A. Noda and M. Watanabe, Distinct Difference in Ionic Transport Behavior in Polymer Electrolytes Depending on the Matrix Polymers and Incorporated Salts, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3886-3892 (2005).
- 3-23) I. Rey, J. C. Lassegues, J. Grondin, and L. Servant, Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte, *Electrochim. Acta*, **43**, 1505-1510 (1998).
- 3-24) I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. C. Lassegues, J. Grondin, and L. Servant, Spectroscopic and Theoretical Study of (CF₃SO₂)₂N⁻ (TFSI⁻) and (CF₃SO₂)₂NH⁺ (HTFSI⁺), *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3249-3258 (1998).
- 3-25) S. J. Wen, T. J. Richardson, D. I. Ghanous, K. A. Striebel, P. N. Ross, and E. J. Cairns, FTIR characterization of PEO + LiN(CF₃SO₂)₂ electrolytes, *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 113-118 (1996).
- 3-26) C. P. Rhodes and R. Frech, Cation-anion and cation-polymer interactions in (PEO)_nNaCF₃SO₃ (n=1-80), *Solid State Ionics*, **121**, 91-99 (1999).
- 3-27) S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Yamanaka, Y. Mita, and T. Iwahori, Degradation mechanism analysis of all-solid-state lithium polymer secondary batteries by using the impedance measurement, *J. Power Sources*, **146**, 741-744 (2005).
- 3-28) K. Hiraoka, M. Kato, T. Kobayashi, and S. Seki, Polyether/Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ Composite Solid

Electrolytes for All-Solid-State Sodium Batteries, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 21948-21956 (2020).

第 4 章 高分子固体電解質における濃度変化の評価に向けたオペランドラマン分光計測手法の構築

1. 緒言

低炭素社会の実現に向けて Li イオン電池への需要が逐日に高まっている中、この更なる高エネルギー密度化及び材料コストの低減が望まれている。これらの社会的・技術的背景を元に、資源性と高エネルギー密度を両立させる方策として、液絡の懸念が無く単一外装内で積層できる固体電解質及び、高い地殻存在度と低い地域偏在性を有するキャリア種を適用した全固体電池の構築が挙げられる。

資源性に優れる全固体電池の構築には、電気化学反応を引き起こすため種々のカチオン伝導性固体電解質を必要とする。候補材料の一つとして、前章で取り扱った、ポリエーテル系高分子固体電解質 (SPE) はエーテル酸素 (配位子) と金属塩から解離した各カチオン間の配位及び、これの溶媒和 / 脱溶媒和反応の繰り返しによりイオン伝導が発現するため、多様な電池系への適用が期待できる⁴⁻¹⁻⁴⁻⁵。ホスト高分子ネットワークにおける高い柔軟性及び耐還元性のため、このポリエーテル系 SPE は金属電極との高い界面形成性や電気化学安定性を有する⁴⁻⁶⁻⁴⁻⁹。前章において、Li、Na、Mg 及び Ca 金属塩を含む SPE が作製され、熱物性、イオン伝導度 (σ)、金属 Li 又は Na 電極との界面抵抗 (R_{int})、拡散特性の評価を実施した。SPE はカチオンの価数毎に同程度の σ を示したが、Na 系 SPE の R_{int} は Li 系と比べ、100 倍以上の極めて高い値を示した⁴⁻¹⁰。この高い R_{int} は非 Li 系カチオンを反応種として用いた全固体電池開発のボトルネックになると予測される。しかし、電極 / 電解質界面はバルクからのイオン輸送や溶媒和 / 脱溶媒和、カチオンの酸化還元、電解質材料の分解等の複雑な反応過程を含むため、 R_{int} の起源を明確にすることは非常に難しいとされる。従って、電気化学反応中の SPE 内において、カチオン種毎のその振る舞いの差異を観測するため、これらの現象解明に有効な分析技術の開発が必要となる。

有効な分析技術として、ラマン分光計測は電気化学反応下における SPE 内の結合状態を観察することにより、イオン輸送及び濃度変化を評価することが出来る。一例として、Rey らは Li 系 SPE においてイオン拡散特性の評価に向けた *in situ* ラマン分光計測手法を提案している⁴⁻¹¹。加えて、Geören らは分極及び緩和状態下で *in situ* ラマン分光計測を用いた Li 系 SPE 中の濃度プロファイルを調査した⁴⁻¹²。しかし、カチオン種毎の性能比較は未だに不明であり、これらのイオン輸送特性の差異も明確にされていない。従って、本章では、オペランドラマン分光計測を構築し、定電圧印加又は電位走査下における Li 系及び Na 系 SPE の断面に適用した。特に、本手法では電気化学安定性が比較的高く、還元分解等の副反応を抑制できるポリエーテル系 SPE を用いることで、金属電極の酸化還元反応に由来するイオン輸送過程における濃度変化に着目した。

2. 実験方法

2.1 ポリエーテル系 SPE の作製

全てのサンプルは Ar 雰囲気下のグローブボックス (美和製作所、 $[\text{H}_2\text{O}] < 0.5 \text{ ppm}$ 、 $[\text{O}_2] < 10 \text{ ppm}$)内で作製された。Li 系及び Na 系 SPE はマクロモノマーの poly(ethylene oxide) / poly(propylene oxide)共重合体 (P(EO/PO)) (第一工業製薬)、金属塩の $M[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ (MTFSA、 $M = \text{Li}$ 又は Na 、キシダ化学)、光重合開始剤の 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) (チバスペシヤリティケミカルズ)を用いて作製された。P(EO/PO)-MTFSA 電解質を光ラジカル重合反応により得た。架橋されたネットワーク高分子である P(EO/PO) (平均分子量 $M_n = 8,000$)は MTFSA のホストマトリックスとして用いた。均一溶液を得るため、MTFSA と DMPA (マクロモノマーに対して 0.1 wt%)は P(EO/PO)及びアセトニトリルの混合物に加えられ、その後、完全に溶媒を留去するため 24 h 間の真空乾燥を行った。得られた溶液は poly(tetrafluoroethylene) (Teflon、厚み: 0.5 又は 0.1 mm)スペーサーで分けられた 2 枚のガラス板間にキャストされ、架橋反応のため UV 光を照射して SPE 膜を作製した。

2.2 静的状態下のラマン分光計測

室温の静的状態で P(EO/PO)-MTFSA 電解質における TFSA アニオンの解離度合い及びエーテル酸素の溶媒和構造を推定するため、ラマン分光計測が塩濃度を変化させた Li 系及び Na 系 SPE ($[\text{M}]/[\text{O}] = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16$)を用いて実施された。ガラス板で挟んだ SPE 膜はラマン分光装置 (NRS-4500、日本分光)により 532.01 nm の励起波長、32.0 mW の強度、50 倍レンズ (作動距離: 10.6 mm、LMPLFLN、オリンパス)を用いて、30 s の露光時間、16 回の積算回数の条件下でレーザーが照射された。取得されたラマンスペクトルは 2400 mm^{-1} のグレーティング、 $50 \text{ mm} \times 8000 \text{ mm}$ の矩形スリットを用いて約 2.7 cm^{-1} の光学分解能と計算された。全てのラマンスペクトルは x 軸のラマンシフト及び y 軸の強度が其々、標準試料である polypropylene (PP)のピーク位置と SPE 中の EO ユニットの起因する $-\text{CH}_2$ 結合のピーク面積により較正及び規格化された。較正及び規格化されたラマンスペクトルはピーク位置、半値幅、高さ、Gauss / Lorentz 比の各パラメーターの最適化を通じた擬 Voigt 関数を用いるカーブフィッティングにより積分強度が計算された。

2.3 電気化学セルの作製

電気化学反応下における SPE 内の濃度変化を観測するため、 $[\text{Li} | \text{P(EO/PO)-LiTFSA} ([\text{Li}]/[\text{O}] = 0.10) | \text{Cu}]$ セルはサイクリックボルタンメトリー (CV)測定に向けて Ar 雰囲気下のグローブボックス内で作製された。作製された SPE 膜 (厚み: 0.5 mm)、Cu (作用極)、金属 Li 箔 (対極 / 参照極)は $\phi 16 \text{ mm}$ に打ち抜かれ、2 枚の Teflon シート間に積層された。電極 / 電解質界面の接触を確実にするため、約 12 h 間、333 K でおもりを置いた後、積層されたサンプルは $9 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$ に打ち抜き、CV 測定用の電気化学セルとして断面加工を行った (Figure 4-1 (a))。Figure 4-1 (b)に示されるように、CV 測定用の作製されたセルは、石英ガラ

スの観察窓 (厚み: 1 mm)を有するオペランドラマン測定セル内の SUS 集電極間の隙間に導入された。同様に、定電圧印加 (CA)下の濃度変化を観測するため、 $[M | \text{P(EO/PO)-MTFSA}$ (厚み: 0.5 mm、 $[M]/[O] = 0.10) | M (M = \text{Li, Na})]$ 対称セルを 9 mm×9 mm のアスペクト比で打ち抜き、オペランドラマン測定セル内に導入された。

2.4 電気化学反応下におけるオペランドラマン分光計測

Li 系及び Na 系 SPE における電気化学反応下の濃度変化を評価するため、CV 又は CA 用サンプルを含むオペランドラマン分光測定セルはラマン分光装置内のポテンショスタット (HZ-7000、北斗電工)に接続された。CV 又は CA 測定は室温下で実施された。CV 測定では 0.2 mV s^{-1} の掃引速度、 $-1.0 - 3.0 \text{ V}$ の電圧範囲を条件とした。この期間において、全てのラマンスペクトルは 30 s の露光時間、2 回の積算回数で 2500 s (500 mV)毎に取得された。この時、露光時間及び積算回数 (約 300 s)より、測定時間毎の誤差は約 20%と計算された。加えて、レーザー照射スポットをフォーカスするため、 $\phi 34 \mu\text{m}$ のピンホールスリットが使用された (光学分解能: 約 1.6 cm^{-1})。CA 測定の場合、100 mV の絶対電圧が 8 h 印加された。電圧印加により 'hour' 以下の急激な濃度変化が予測されるため、30 s 間のレーザー照射における積算回数は 0–1、1–3、3–8 h の期間で其々、2、4、8 回と変化させた。SPE 膜の断面において、電極表面から 10–20 μm 離れた箇所を作用極側 (W. E.)及び対極側 (C. E.)、これらの中点を電解質中央部として定義した。静的状態下の測定と同様に、得られた全てのラマンスペクトルは PP のピーク位置、 $-\text{CH}_2$ 振動モードのピーク面積で校正及び規格化を行った。更に、全てのオペランドラマン分光計測は 2 回以上実施された。

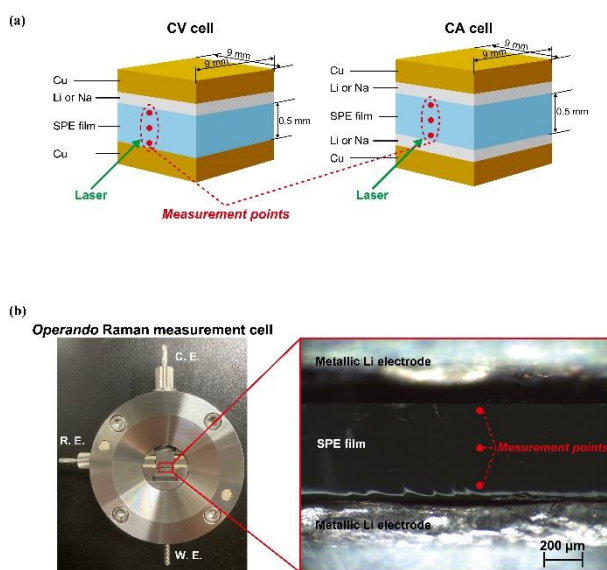


Figure 4-1. Schematic image of electrochemical cell configurations for CV, CA (a) measurements, and appearance of *Operando* measurement cell introduced $[\text{Li} | \text{P(EO/PO)-LiTfSA} ([\text{Li}]/[\text{O}] = 0.10) | \text{Li}]$ symmetrical cell (b).

3. 結果及び考察

3.1. Li 系及び Na 系 SPE におけるラマンスペクトルの塩濃度依存性

静的状態下における塩解離性及び溶媒和構造を評価するため、ラマンスペクトルは塩濃度を変化させた Li 系、Na 系 SPE から取得された。Figure 4-2 に示される $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ において (a: Li 系 SPE、b: Na 系 SPE)、 740 cm^{-1} の鋭いピークは Li 系、Na 系 SPE の双方で TFSA アニオンの SNS- CF_3 振動モードに帰属され、塩濃度に伴い明確にこの強度が上昇した⁴⁻¹³⁻⁴⁻¹⁶。加えて、このピークの高波数へのシフトは双方の SPE で塩濃度増加に伴い確認され、TFSA アニオンの解離特性が free から bound (イオン対)状態に変化したと示唆された^{4-13,4-15,4-16}。 740 cm^{-1} のピークを free-及び bound-TFSA アニオンに分離するため、SNS- CF_3 振動モードは擬フォークト関数を用いたカーブフィッティングにより、積分強度が計算された。Figure 4-3 は得られた free-及び bound-TFSA の積分強度の合計値 (A_{total})の塩濃度依存性を示す。 A_{total} は Li 系、Na 系 SPE の双方で明確な線形性を示したため、電解質中の塩濃度と強く相関すると示唆された。即ち、TFSA アニオンのピークは SPE において、静的環境下としての特性評価に加えて、電気化学反応中の濃度変化の推定指標にも適用可能とされた。また、Figure 4-4 はカチオン種毎のアニオン解離特性を推定するため、Li 系 (a)、Na 系 SPE (b) における free-及び bound-TFSA の積分強度割合に対する塩濃度依存性を示している。bound-TFSA の割合は塩濃度に伴い free-TFSA での低下に対して増加した。これらの傾向は Li 系、Na 系 SPE において塩解離性がイオン対形成により低下したことを意味する。特に、 $[M]/[O] = 0.16$ の濃度で、Na 系 SPE の bound-TFSA の割合は free よりも高く、対照的に、ほぼ同程度の値が Li 系 SPE で確認された。従って、TFSA アニオンの解離特性は高濃度域において Li 系、Na 系 SPE 間で異なると示唆された。

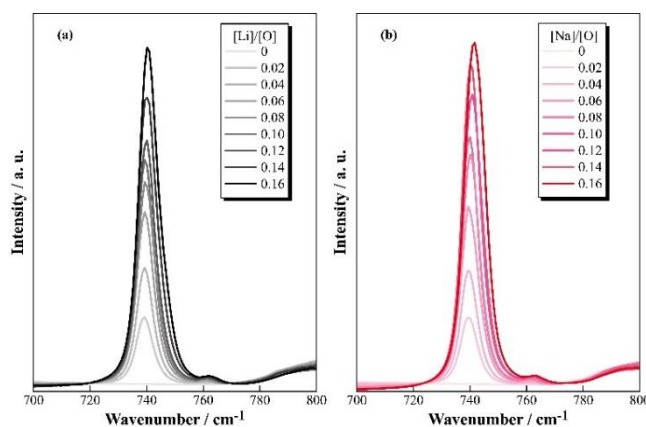


Figure 4-2 Raman spectra of salt concentration dependences ((a) Li-based SPE, (b) Na-based SPE) in the range of $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$.

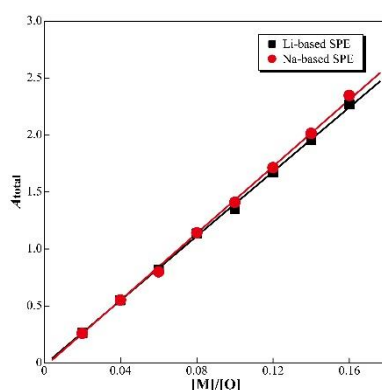


Figure 4-3 Relationship between calculated A_{total} and salt concentration $[M]/[O]$ in the Li- and Na-based SPEs.

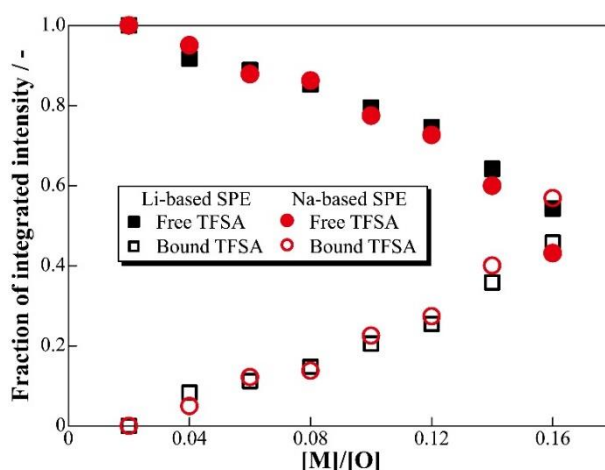


Figure 4-4 Salt concentration dependences of the calculated fraction of integrated intensity for free- and bound-TFSA anions in the Li- and Na- based SPEs.

更に、Li 系、Na 系 SPE はエーテル酸素に由来する振動モードの評価により溶媒和構造の推定がされた。Figure 4-5 に Li 系 (a)、Na 系 (b) SPE における $750 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ のラマンスペクトルを示す。双方の SPE のラマンスペクトルは顕著に複雑な成分を示したが、約 860 cm^{-1} の鋭いピークは $[M]/[O] > 0.02$ 以降で塩濃度に伴い強くなる傾向であった。一般的に、ポリエチレンオキシドを含むエーテル系高分子では約 $800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ に COC、 $-\text{CH}_2$ 結合に由来する(環状)呼吸モードを示し、金属塩の溶解に伴い新たなピークがエーテル酸素とカチオン間の配位により約 $840 - 870 \text{ cm}^{-1}$ に現れる^{4-15,4-19}。従って、得られたピークは溶媒和構造の変化を反映すると考えられるため、Li 系、Na 系 SPE のラマンスペクトルは Figure 4-6 に示されるように $750 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲でカーブフィッティング計算により振動モード成分の分離をした。カーブフィッティングにより、これらのラマンスペクトルは 6 つの振動成分に分離され、積分強度が塩濃度増加に伴い低下/上昇する傾向が確認されたため、Peak 4 及び Peak 6 は其々、free-及び bound-ether oxygen と帰属された。Figure 4-7 は Li 系 (a)、Na 系 (b) SPE における free 及び bound-ether oxygen の積分強度の割合に対する塩濃度依存性を示している。双方の SPE は free-及び bound-ether oxygen の割合に対して、其々、低下、上昇することが確認され、塩濃度に伴い酸素とカチオン間の溶媒和が促進されていると示唆され

た。一方、Na系 SPE における bound-ether oxygen の割合は Li 系と比べ緩やかな上昇傾向を示した。ここで、bound-ether oxygen の割合は金属塩の溶解によるカチオンの配位に伴い一定値に近づくと予測される。この観点より、Na系 SPE は溶媒和構造において、Li⁺と比べて Na⁺の大きいイオン半径及び高い配位数により、塩濃度増加に伴い多くの酸素 (配位子)を必要とし、比較的エーテル酸素が飽和されやすい可能性がある^{4-20,4-21}。従って、静的環境下において、SPE の Li⁺と Na⁺のキャリア種はアニオンの解離特性だけでなく、特に高濃度域 (e. g. $[M]/[O] > 0.10$) において、カチオン性質の差異により溶媒和構造にも影響を与える。

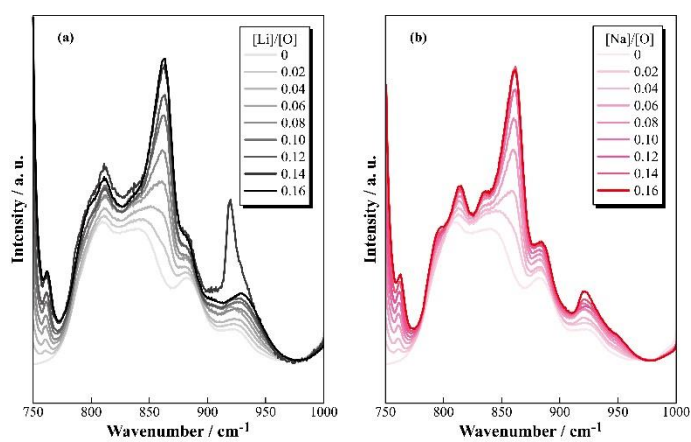


Figure 4-5 Raman spectra of salt concentration dependences ((a) Li-based SPE, (b) Na-based SPE) in the range of 750 -1000 cm⁻¹.

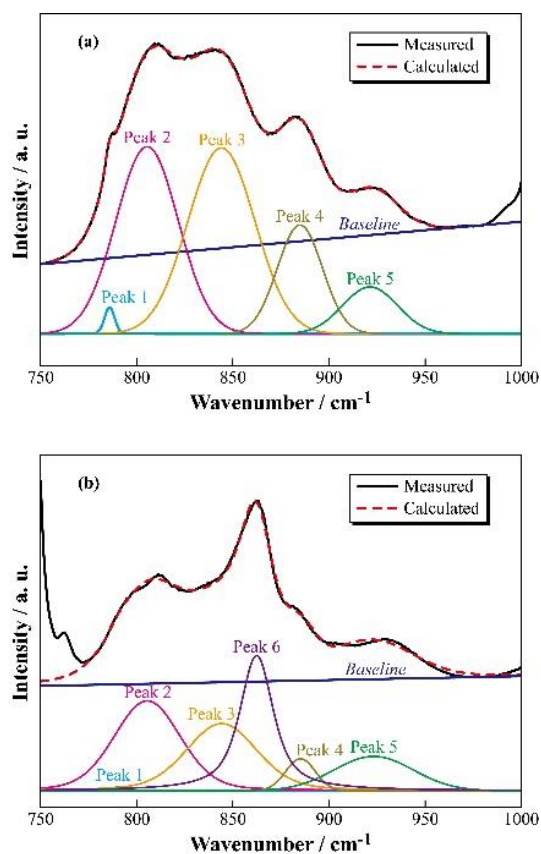


Figure 4-6 Curve fitted Raman spectra of neat P(EO/PO) (a) and P(EO/PO)-LiTfSA ([Li]/[O] = 0.16) electrolytes in the range of 750 – 1000 cm⁻¹.

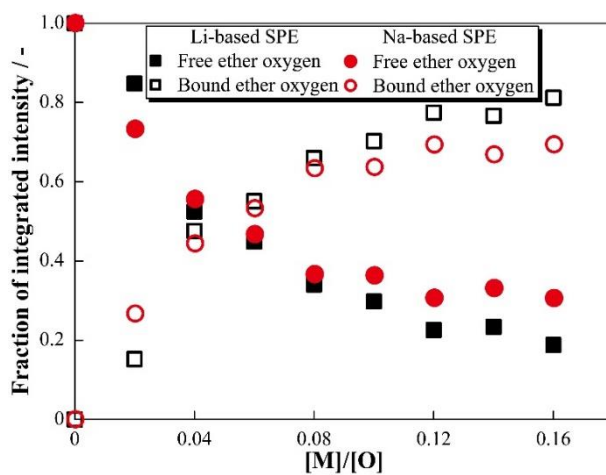


Figure 4-7 Salt concentration dependences of the calculated fraction of integrated intensity for free- and bound-ether oxygen in the Li- and Na-based SPEs, respectively.

3.2. CV 中における Li 系 SPE 内の濃度変化の評価

SPE 内における濃度変化を観測するため、 $[\text{Li}|\text{P}(\text{EO}/\text{PO})\text{-LiTFSA}([\text{Li}]/[\text{O}]=0.10)|\text{Cu}]$ セルはサイクリックボルタンメトリー (CV) 中にラマン分光測定が実施された。Figure 4-8 (a)は室温のオペランドラマン分光測定下における CV の電気化学プロファイルを示す。十分な Li の析出/溶解ピークは、ベースラインが比較的平坦であるため、P(EO/PO)ネットワークや TFSA アニオンの還元分解等の極端な副反応もなく確認された。加えて、安定的な電気化学反応が Li の析出/溶解に伴う約 41%のクーロン効率により併せて示唆された。従って、これらの電気化学特性はラマン分光法の使用により、反応進行下における濃度変化についての情報を抽出できると期待された。Figure 4-8 (b)は CV 中における作用極 (W.E.)、対極 (C.E.) 側から取得された 0 s (開回路電圧)、12500 s (-1.0 V vs. Li/Li^+)、32,500 s (3.0 V vs. Li/Li^+) 時の $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のラマンスペクトルを示している。TFSA アニオンの SNS- CF_3 モードに由来する明確なピークは電位走査により W.E.及び C.E.側の双方で変化し、SPE 内の濃度変化に対応すると考えられた。CV 下における TFSA アニオン量の推移を明確にするため、 $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のラマンスペクトルはカーブフィッティングを用いて、初期状態からの積分強度の変化率 (A/A_0) が算出された。Figure 4-8 (c)に電圧印加時間と C.E.、W.E.側及び電解質中央部に対する A/A_0 の関係を示す。C.E.及び W.E.側の A/A_0 値は明確な変化が観測されたが、電解質中央部では電位走査に関わらずほぼ一定値を示した。特に、 A/A_0 は W.E.と C.E.側において、17,500 s (0 V vs. Li/Li^+) 以下で顕著に変化し、これ以降でほぼ一定となった。これらの挙動は 0 V vs. Li/Li^+ 以下で Li の析出溶解反応に伴う濃度変化が生じやすく、その後、TFSA アニオン量は電極近傍で定常状態に至ったと示唆された。従って、このオペランドラマン分光測定手法は、測定点が電極表面から $10 - 20 \mu\text{m}$ に位置しているため、電気二重層等の極小域の情報を含まず、電気化学反応に伴うイオン輸送に着目した SPE 内の濃度変化を推定できる。

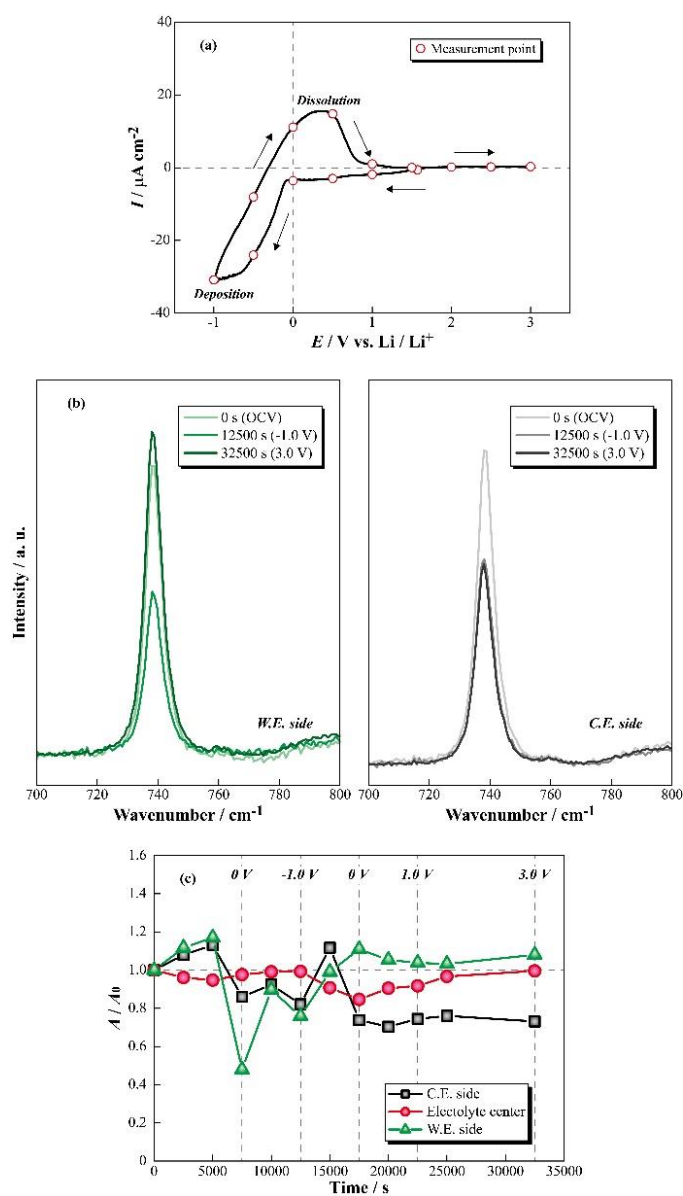


Figure 4-8 Electrochemical profile for CV under *Operando* Raman measurement in the [Li | P(EO/PO)-LiTfSA([Li]/[O] = 0.10) | Cu] cell (a), change of Raman spectra in the range of 700–800 cm^{-1} for WE and CE sides (b), and the relationship between voltage application time and the calculated A / A_0 values (c).

3.3. CA 中における Li 系及び Na 系 SPE 内の濃度変化の評価

Li 系、Na 系 SPE における濃度変化を比較評価するため、 $[M | \text{P}(\text{EO}/\text{PO})\text{-MTFSA} ([M]/[\text{O}] = 0.10) | M (M = \text{Li}, \text{Na})]$ 対称セルはクロノアンペロメトリー (CA) 及びラマン分光測定が実施され、電圧印加時間と観測電流の関係として電気化学プロファイルを Figure 4-9 に示す。これらの電流応答は典型的な対称セルを用いた CA 測定と類似した挙動のため、速い期間及び遅い期間に其々、電気二重層の充放電及び金属電極の溶解 (W. E.) と析出 (C. E.) に伴うイオン輸送過程が含まれていると考えられる^{4-22,4-23}。更に、Na 系 SPE は Li 系と比べ、低い電流値が観測されたため、電気化学反応が抑制されているとも示唆された。Figure 4-10 (a) に $[\text{Li} | \text{P}(\text{EO}/\text{PO})\text{-LiTFSA} ([\text{Li}]/[\text{O}] = 0.10) | \text{Li}]$ セルの C. E. 及び W. E. 側から取得された 0 s、3,600 s、28,800 s 時における $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のラマンスペクトル変化を示す。CV 下におけるオペランドラマン分光測定と同様に、得られたラマンスペクトルは電極近傍で電圧印加に伴い変化し、C. E. 及び W. E. 側、電解質中央部の A/A_0 値を算出した (Figure 4-10 (b))。 A/A_0 は電解質中央部で比較的一定値を示し、約 3,600 s まで明確な上昇/低下傾向が C. E.、W. E. 側で確認された。従って、これらの傾向は電極近傍において、速い期間 (約 $\leq 3,600 \text{ s}$) で急激に濃度変化し、遅い期間 ($> 3,600 \text{ s}$) でイオン輸送が定常状態に至ることに由来する。

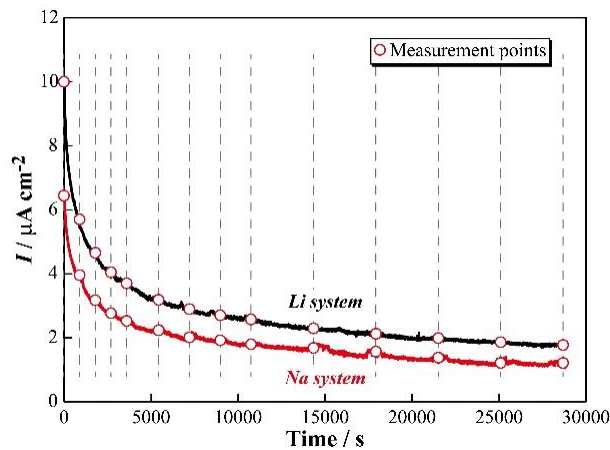


Figure 4-9 Electrochemical profiles for CA of the $[M | \text{P}(\text{EO}/\text{PO})\text{-MTFSA} ([M]/[\text{O}] = 0.10) | M (M = \text{Li}, \text{Na})]$ symmetric cells at room temperature during *Operando* Raman measurements.

更に、濃度変化の精密評価は低い塩濃度と高い印加電圧に伴い、SPE 内におけるイオン輸送の加速により期待できる。そこで、+300 mV の定電圧印加下の [Li | P(EO/PO)-LiTfSA ([Li]/[O] = 0.04) | Li] 対称セルは、電極近傍のピーク変化 (Figure 4-11 (a)、(b)) 及び電圧印加時間と A/A_0 の関係 (Figure 4-11 (c)) を抽出するため、ラマンスペクトルが取得された。TFSA アニオンのピークは [Li | P(EO/PO)-LiTfSA ([Li]/[O] = 0.10) | Li] セルに +100 mV の電圧印加した場合と比べ、双方の電極近傍で顕著に変化した。これらピーク強度の顕著な変化は高い印加電圧及び低い塩濃度に伴い電極反応とイオン輸送が促進された結果と考えられる。また、P(EO/PO) の COC 及び -CH₂ 結合に由来する、750 – 1000 cm⁻¹ の範囲のラマンスペクトル (Figure 4-11 (b)) は、電圧印加時間に伴い 860 cm⁻¹ で W.E. 及び C.E. 側で其々、弱い/強い強度になることが確認された。この振動モードの変化は Figure 4-3 (a) の静的環境下におけるラマン分光測定より、エーテル酸素に配位した Li⁺ 量、カチオン濃度に対応する。更に、Figure 4-10 (c) に示されるこの対称セルの場合、 A/A_0 は W.E. 及び C.E. 側で其々、明確に低下 / 上昇し、電極近傍におけるエーテル酸素に関連するピーク変化と一致した。従って、これらのラマンスペクトル及び A/A_0 値の変化は、カチオン及びアニオンでの電荷差に関わらず、Li⁺ と TFSA⁻ 双方の協同的な移動を示唆する。加えて、Li⁺ (TFSA⁻) は Li の溶解/析出に伴う金属 Li 表面からの濃度勾配の形成及び 2 電極間の電圧印加により、W.E. から C.E. 側に輸送される可能性がある。即ち、 A/A_0 値は Li⁺ と TFSA⁻ 双方の濃度変化及びカチオンの溶媒和/脱溶媒和に伴うイオン輸送過程の度合いを反映するパラメーターと考えられ、電気化学反応下の濃度変化を評価可能である。

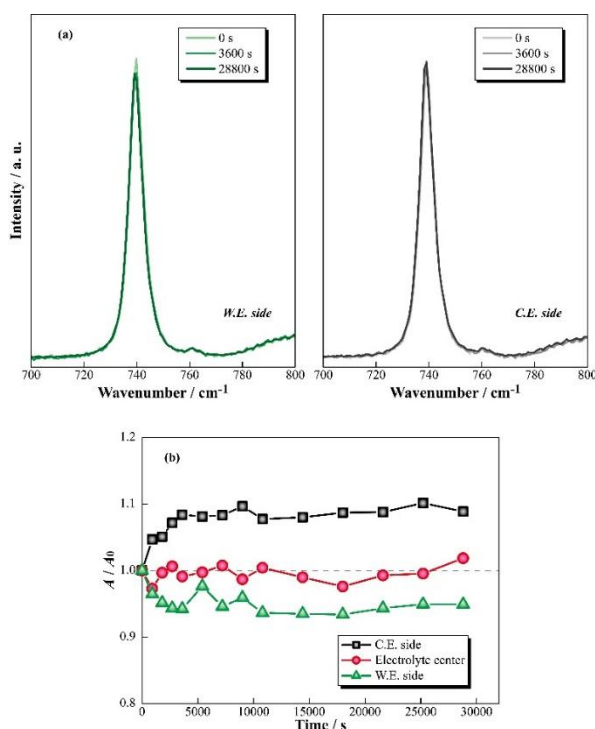


Figure 4-10 Change of Raman spectra in the range of 700–800 cm⁻¹ for WE and CE sides (a), and the relationship between voltage application time and the calculated A/A_0 in the [Li | P(EO/PO)-LiTfSA ([Li]/[O] = 0.10) | Li] cell under CA measurement (b).

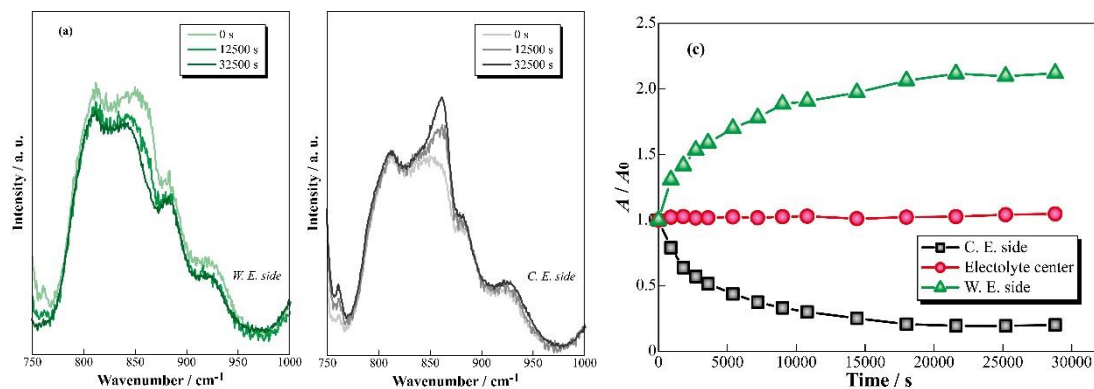


Figure 4-11 Change of Raman spectra in the range of 750–1000 cm⁻¹ for WE and CE sides (a), and the relationship between voltage application time and the calculated A/A_0 in the [Li | P(EO/PO)- LiTfSA ([Li]/[O] = 0.04) | Li] cell under CA measurement (b).

一方、[Na | P(EO/PO)-NaTFSA ([Na]/[O] = 0.10) | Na]対称セルも CA 測定中のラマンスペクトルが取得された。Li 系 SPE を用いた対称セルの場合と同様に、[Na | P(EO/PO)-NaTFSA ([Na]/[O] = 0.10) | Na]における 0 s、3,600 s、28,800 s 時の C. E. 及び W. E 側のラマンスペクトルを Figure 4-12 (a) に示す。得られたラマンスペクトルは断面方向における蛍光効果により僅かなノイズを示したが、ピーク強度の変化も確認された。従って、これらの変化は Li 系 SPE を用いた対称セルと同様に、溶媒和/脱溶媒和反応を含むイオン輸送の同じ過程を観測していると考えられる。Figure 4-12 (b) に C. E.、W. E. 側、電解質中央部より算出された A/A_0 と電圧印加時間の関係を示す。Li 系 SPE を用いた対称セルの場合と対照的に、Na 系 SPE の A/A_0 値は全ての測定期間に渡り、電極近傍で継続的に僅かに上昇/低下した。これらの継続的な変化は [Li | P(EO/PO)-LiTFSA ([Li]/[O] = 0.10) | Li] セルと比較し、イオン輸送の定常状態に長時間要することに起因する。特に、 Na^+ は Figure 4-3 (b) の静的環境下におけるラマン分光測定より、大きいイオン半径のため、カチオンとの配位により多くのエーテル酸素を消費し、輸送障壁の高い溶媒和/脱溶媒和過程により、キャリアイオンの伝導にも影響を与えるはずである。

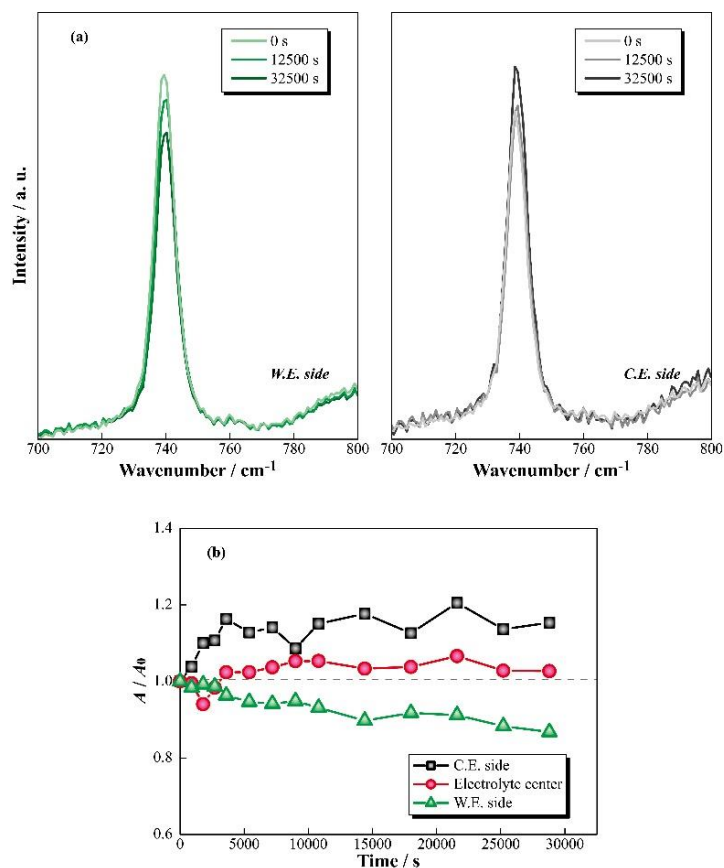


Figure 4-12 Change of Raman spectra in the range of 700–800 cm^{-1} for WE and CE sides (a), and the relationship between voltage application time and the calculated A/A_0 in the [Na | P(EO/PO)-NaTFSA ([Na]/[O] = 0.10) | Na] cell under CA measurement (b)

従って、安定な溶媒和構造であるため、 Na^+ 濃度は遅いイオン輸送により電極近傍で一定状態に到達することが難しいと考えられ、これが継続的な A/A_0 変化に寄与する。電気化学反応下における Li 系及び Na 系 SPE の比較評価より、濃度変化伴うイオン輸送は初期 (静的)状態での溶媒和構造の差異を強く反映すると示唆された (Figure 4-13)。即ち、SPE へのオペランドラマン分光技術の適用は、電極 / 電解質界面の酸化還元反応等の電気化学操作中における、律速過程の決定に向け重要な役割を果たす、カチオン種毎のイオン輸送過程の差異を見出すことができる。

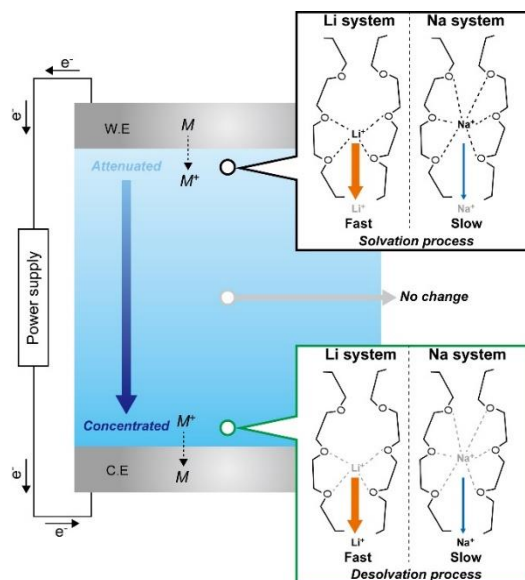


Figure 4-13 Schematic image of concentration changes based on ionic transport by solvation / desolvation processes in the SPEs during electrochemical reactions.

4. まとめ

Li 系及び Na 系 SPE における電気化学反応下のイオン輸送特性を評価するため、オペランドラマン分光計測は CV 及び CA 下で其々、[Li | Li 系 SPE | Cu]及び[M | Li 系又は Na 系 SPE | M (M = Li, Na)]セルを対象に実施された。TFSA アニオンの A/A_0 は CV 中に C. E. 及び W. E. 側で変化し、Li 系 SPE における濃度変化を示唆した。加えて、Li 系及び Na 系 SPE を用いた対称セルから取得されたラマンスペクトルの積分強度は電圧印加時間の早い期間で低下 (W. E. 側) 及び上昇 (C. E. 側) し、遅い期間で双方ともほぼ一定値になった。これらの挙動は電極近傍における急激な濃度変化及び、その後のイオン輸送が定常状態に至ることを示している。更に、Na 系 SPE を用いたセルの A/A_0 値は Li 系と比較して、電極近傍で定常状態になるまでに長時間要し、イオン半径や配位数等による溶媒和構造の差異に起因している可能性がある。全体的に、オペランドラマン分光計測は、電気化学反応下における濃度変化の観測により、SPE 内で種々のカチオン種のイオン輸送特性を評価できる分析手法であると期待された。即ち、本章で構築されたオペランドラマン分光計測は反応進行下における電解質内のイオン輸送過程に基づく濃度変化を過渡的に観測できる分析技術と期待でき、本手法を基に全固体電池における電極反応の反応機構解明に向けて展開していく。

5. 参考文献

- 4-1) M. Armand, Polymer Solid Electrolytes - an Overview, *Solid State Ionics*, **9–10**, 745–754 (1983).
- 4-2) G. C. Farrington, J. L. Briant, Fast Ionic Transport in Solids, *Science*, **80**, 1371–1379 (1979).
- 4-3) S. Terada, T. Mandai, R. Nozawa,; K. Yoshida, S. Ueno, S. Tsuzuki, K. Dokko, M. Watanabe, Physicochemical Properties of Pentaglyme-Sodium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Amide Solvate Ionic Liquid, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 11737–11746 (2014).
- 4-4) M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi, Z. Ohtaki, Ionic Conductivity and Mobility in Network Polymers from Poly(Propylene Oxide) Containing Lithium Perchlorate, *J. Appl. Phys.*, **57**, 123–128 (1985).
- 4-5) A. Boschin, P. Johansson, Characterization of NaX (X: TFSI, FSI) - PEO Based Solid Polymer Electrolytes for Sodium Batteries, *Electrochim. Acta*, **175**, 124–133 (2015).
- 4-6) X. Guo, Z. Ju, X. Qian, Y. Liu, X. Xu, G. Yu, A Stable Solid Polymer Electrolyte for Lithium Metal Battery with Electronically Conductive Fillers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, 1–8 (2023).
- 4-7) I. Ismail, A. Noda, A. Nishimoto, M. Watanabe, XPS Study of Lithium Surface after Contact with Lithium-Salt Doped Polymer Electrolytes, *Electrochim. Acta*, **46**, 1595–1603 (2001).
- 4-8) Q. Zhang, Y. Lu, H. Yu, G. Yang, Q. Liu, Z. Wang, L. Chen, Y.-S. Hu, PEO- NaPF_6 Blended Polymer Electrolyte for Solid State Sodium Battery, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 070523 (2020).
- 4-9) A. Boschin, M. E. Abdelhamid, P. Johansson, On the Feasibility of Sodium Metal as Pseudo-Reference Electrode in Solid State Electrochemical Cells, *ChemElectroChem.*, **4**, 2717–2721 (2017).
- 4-10) K. Hiraoka, M. Inoue, K. Takahashi, K. Hayamizu, M. Watanabe, S. Seki, Analysis of Ionic Transport and Electrode Interfacial Reaction, and NMR One-Dimensional Imaging of Ether-Based Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 060501 (2021).
- 4-11) I. Rey, J. Bruneel, J. Grondin, L. Servant, J. Lassègues, Raman Spectroelectrochemistry of a Lithium/Polymer Electrolyte Symmetric Cell, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3034–3042 (1998).
- 4-12) C. Capiglia, N. Imanishi, Y. Takeda, W. A. Henderson, S. Passerini, Poly(Ethylene Oxide) $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A525 (2003).
- 4-13) I. Rey, J. C. Lassègues, J. Grondin, L. Servant, Infrared and Raman Study of the PEO- LiTFSI Polymer Electrolyte, *Electrochim. Acta*, **43**, 1505–1510 (1998).
- 4-14) I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. C. Lassègues, J. Grondin, L. Servant, Spectroscopic and Theoretical Study of $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI) and $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ (HTFSI), *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3249–3258 (1998).
- 4-15) C. Capiglia, N. Imanishi, Y. Takeda, W. A. Henderson, S. Passerini, Poly(Ethylene Oxide)

- LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A525 (2003).
- 4-16) L. Edman, Ion Association and Ion Solvation Effects at the Crystalline-Amorphous Phase Transition in PEO-LiTFSI, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7254–7258 (2000).
- 4-17) C. P. Rhodes, R. Frech, Cation-Anion and Cation-Polymer Interactions in (PEO)NNaCF₃SO₃ (n = 1-80), *Solid State Ionics*, **121**, 91–99 (1999).
- 4-18) S. Terada, H. Susa, S. Tsuzuki, T. Mandai, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Glyme-Sodium Bis(Fluorosulfonyl)Amide Complex Electrolytes for Sodium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 16589–16599 (2018).
- 4-19) J. L. Koenig, A. C. Angood, Raman Spectra of Poly(Ethylene Glycols) in Solution, *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.*, **8**, 1787–1796 (1970).
- 4-20) R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances, *J. Am. Assoc. Pharm. Sci.*, **10**, 1052–1058 (1993).
- 4-21) T. A. Pham, K. E. Kweon, A. Samanta, V. Lordi, J. E. Pask, Solvation and Dynamics of Sodium and Potassium in Ethylene Carbonate from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 21913–21920 (2017).
- 4-22) M. Watanabe, Estimation of Li⁺ Transport Number in Polymer Electrolytes by the Combination of Complex Impedance and Potentiostatic Polarization Measurements, *Solid State Ionics*, **28–30**, 911–917 (1988).
- 4-23) P. Georén, G. Lindbergh, Characterisation and Modelling of the Transport Properties in Lithium Battery Polymer Electrolytes, *Electrochim. Acta*, **47**, 577–587 (2001).

第5章 オペランドラマン分光計測手法の硫化物系全固体 Li 電池への展開及び電極反応の抽出

1. 緒言

従来の Li イオン電池と比べ、高い安全性や高いエネルギー密度が期待される ASSB 系は、これの更なる性能改善に向けた種々の方策が提案されている⁵⁻¹⁻⁵⁻⁵。この中でも、負極材料として金属 Li を用いることが出来れば、その優れた理論容量 ($3,860 \text{ mAh g}^{-1}$) や卑な電極電位 (-3.04 V vs. SHE) により高エネルギー密度型 ASSB の構築が可能となる^{5-6,5-7}。更に、 $\text{Li}_{10}\text{Ge}_2\text{PS}_{12}$ や $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ に代表される硫化物系固体電解質は、水分との反応による H_2S ガスの発生等の比較的低い化学安定性を示すが、イオン伝導度は $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 程度と液系電解質に匹敵する性能を有する⁵⁻⁸⁻⁵⁻¹¹。この高いイオン伝導度は ASSB の内部抵抗を低減させ、高速充放電やエネルギー密度の向上等が望める。従って、金属 Li 及び硫化物系固体電解質の適用は、単セル当たりのエネルギー密度の向上を齎し、大型電力貯蔵システムとして運用する際のモジュールに求められる電池個数の削減に繋がり、結果として、使用材料・包材・コストの削減が期待される。

一方、金属 Li の負極材への適用はその低い化学安定性に起因して充放電時のデンドライト形成による短絡や電解質層との副反応等を引き起こし、電池の安定動作に懸念が残る。そこで、負極層に予め金属 Li を配置せず、初回充電時に正極層から輸送された Li^+ を利用し、これを析出させ電極反応を引き起こすアノードフリー型電池が提案されている⁵⁻¹²⁻⁵⁻¹⁴。この電池設計は電解質材料と金属 Li の物理的接触時間を減らすだけでなく、重量当たりのエネルギー密度 (Wh m^{-3}) の向上も見込める。実際、硫化物系固体電解質及び金属 Li 負極を用いた ASSB の電池動作が報告されているが、電極 / 電解質界面の継続的分解反応等による容量劣化を引き起こすとされている⁵⁻¹⁵。そこで、アノードフリー型 ASSB の長期運用を見据えて、不定形炭素の Ag/carbon black (CB) 層を負極層として適用することで、1,000 サイクルの充放電を可能とする電池系が提案されている⁵⁻¹⁶。この電池系では充電過程の金属 Li の析出に伴い、Ag-Li 系合金や C-Li 系化合物の形成が示唆されている。一方、Ag/C 複合体における構造変化の観点からの充放電反応機構は不明確である。従って、本章ではオペランドラマン分光計測をアノードフリー型硫化物系全固体 Li 電池 (ASSB) に適用することで、Ag/C 層における充放電反応に伴う構造変化の抽出を介して、電極反応を観測できる分析技術の構築を目的とした。これらにより、電解質内部の濃度変化だけでなく、電極反応も評価可能となり、オペランドラマン分光計測技術の適用範囲拡大に寄与できると期待される。

2. 実験方法

2.1 使用電池

本研究では、アノードフリー型硫化物系全固体電池として、Figure 5-1 (a)に示される、シート状の正極、固体電解質 (Argyrodite 型 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)、Ag/C 層が積層され、包材で封止されたラミネート型セルを用いた (日本サムスン社提供品)。ラミネートセル全体及び電極の寸法は其々、約 $4\text{ cm} \times 40\text{ cm}$ (約 16 cm^2)、約 $1.7\text{ cm} \times 1.7\text{ cm}$ (約 3 cm^2)であった。このラミネートセルにおいて、負極層に Ag 粒子を含まない / 含むアノードレス型硫化物系全固体電池を電気化学的 / 分光学的評価が実施された。また、双方の系における公称容量は 20 mAh とした。

2.2 電気化学測定

基本的な充放電特性を評価するため、ASSB は Ag を含まない / 含む双方の系で定電流-定電圧充放電 (CCCV)試験が実施された。設計容量を 20 mAh として、各 ASSB はポテンショスタット (VSP、BioLogic)により、 C レート、制御電流値、温度を其々、 $C/10$ 、 2.0 mA 、 318 K で 4.2 V まで定電流充電を行い、 4.2 V で 5 h 又は 0.2 mA 以下になるまで保持した後、同一条件で 2.5 V まで放電した。

また、充放電反応に伴う過電圧及び内部抵抗の変化を評価するため、各 ASSB は CCCV 及び開回路電圧 (OCV)、AC インピーダンス測定を組み合わせた試験が適用された (OCV-IMP)。本試験では、4 サイクル目及び 11 サイクル目において、制御電流値及び電圧範囲、温度を其々、 2.0 mA 及び OCV- 4.2 V (充電過程)又は OCV- 2.5 V (放電過程)、 318 K と設定し、 1 h の充電又は放電をした後、 5 h 間の OCV 測定を行い、AC インピーダンス法を適用した。この時の AC インピーダンス測定は $1\text{ MHz}-10\text{ mHz}$ の周波数範囲、 100 mV の印加電圧で実施された。

2.3 オペランドラマン分光計測

充放電反応下における負極内部の構造変化を評価するため、オペランドラマン分光計測が Ag を含む ASSB に対してリニアスイープボルタンメトリー (LSV)中に行われた。不活性 Ar 雰囲気下のグローブボックス内で、ASSB は、W 製カッターを用いたハンドパンチにより断面加工され、石英ガラスの観察窓を有する電圧印加可能な電気化学測定セルに導入された (Figure 5-1)。ASSB を含む電気化学測定セルはラマン分光測定装置 (NRS-4500、日本分光)内部でポテンショスタット (HZ-7000、北斗電工)に接続された。LSV は室温下で 0.116 mV s^{-1} の掃引速度で OCV- 4.2 V まで充電し、この電圧で約 2 h 間保持した後、 2.0 V まで放電された。ラマン分光計測は 532.0 nm の励起波長、 3.2 mW のレーザー強度、50 倍の対物レンズ (作動距離: 10.6 mm 、LMPLFLN、オリンパス)、 $\phi 34\text{ }\mu\text{m}$ のピンホールスリット、 900 cm^{-1} のグレーティングを用いて実施され、光学分解能及びレーザースポット径が其々、約 4.9 cm^{-1} 、 $<2\text{ }\mu\text{m}$ と算出された。ラマンスペクトルは、 0.3 V (約 $2,580\text{ s}$)毎に負極層の厚み方

向における中央部付近且つ横方向の2箇所(間隔: 約 200 μm)から 60 s の露光時間、4 回の積算回数で取得された(測定時間: 約 480 s)。従って、約 2,580 s の電位走査間に約 480 s の測定時間を要するため、ラマン分光計測における誤差範囲は約 18%と計算された。また、得られた全てのラマンスペクトルは x 軸の波数を標準試料のポリプロピレンのピーク位置を用いて補正された。

2.4 *ex situ* ラマン分光計測

オペランド計測と比較するため、Ag/C 層を含む ASSB を用いて充電状態毎に *ex situ* ラマン分光計測が実施された。ラミネート型 ASSB はオペランド計測と同様に、グローブボックス内で切断し、観察窓を有する電気化学測定セルに導入された。この ASSB は 318 K、0.5 mA の制御電流値で 4 h (約 2 mAh)定電流充電 / 放電した後、OCV 測定を 5 h 行うことで、緩和状態における各充電状態の電池断面に対してラマン分光計測を実施した (VSP、BioLogic)。ラマンスペクトル (NRS-4500、日本分光)は室温下で Ag/C 層の 10 点から取得(測定間隔: 約 2,000 μm)し、この時の測定条件はオペランド計測と同一とした。

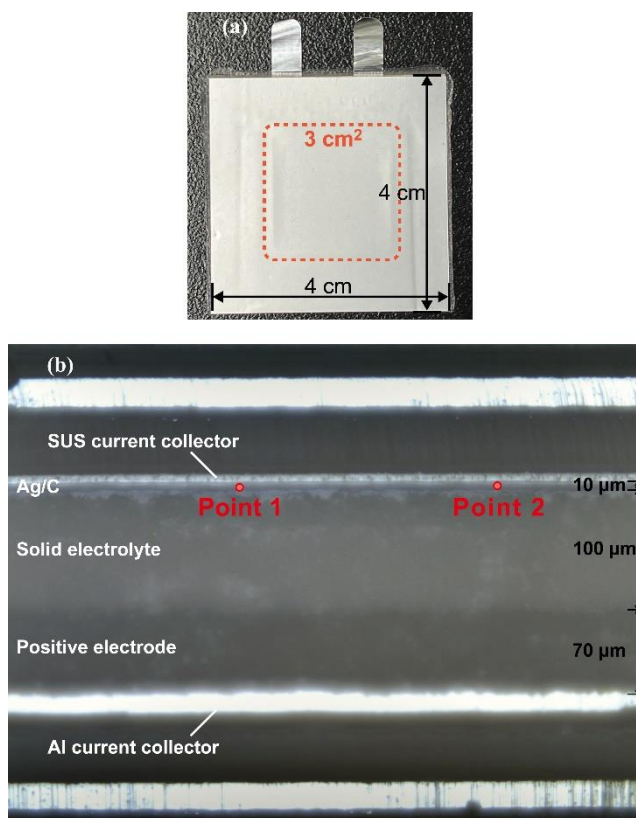


Figure 5-1 Appearance of laminate-type cell (a) and optical microscopic image of cross-section of anode-free-type sulfide-based all-solid-state Li battery (b).

3. 結果及び考察

3.1.電気化学特性

硫化物系 ASSB の基本的な充放電特性を評価するため、318 K で CCCV 操作による充放電試験を実施した。Figure 5-2 に Ag 粒子を含まない (a) / 含む (b) 場合の ASSB の 318 K における充放電プロファイルを示す。Ag 粒子を含まない ASSB は、初期サイクルにおいて、放電容量が約 13 mAh を示し、設計値の約 65% であると確認された。初期サイクル以降の放電容量は不連続に変化したが、減少傾向にあり、金属 Li の析出 / 溶解及び各構成材料の分解反応、活物質の構造変化等による電池内部の劣化現象に起因すると考えられる。加えて、7 サイクル目以降の充放電プロファイルには顕著なノイズが検出され、10 サイクル目で約 7 mAh の放電容量を示し、11 サイクル目では導通が確認されなかった。従って、不安定な金属 Li の析出により、負極層に Ag 粒子を含まない硫化物系 ASSB は充放電反応に伴う可逆性が低く、短絡する確率が高いと示唆される。対照的に、Figure 5-2 (b) に示される負極層に Ag 粒子を含む ASSB の場合、1-3 サイクル間の充放電プロファイルはノイズが確認されたが、これ以降のサイクルで安定した挙動及び比較的高い放電容量 (約 21 - 23 mAh) が示された。先行研究より、負極層に Ag 粒子を添加することで、金属 Li の析出形態は Ag-Li 系合金等の生成に伴い安定になる可能性が示されている⁵⁻¹⁶。従って、得られた充放電試験結果においても、負極層への Ag 粒子の添加は、安定的な充放電反応の進行を促し、アノードレス型硫化物系 ASSB の長期運用に効果的と期待された。

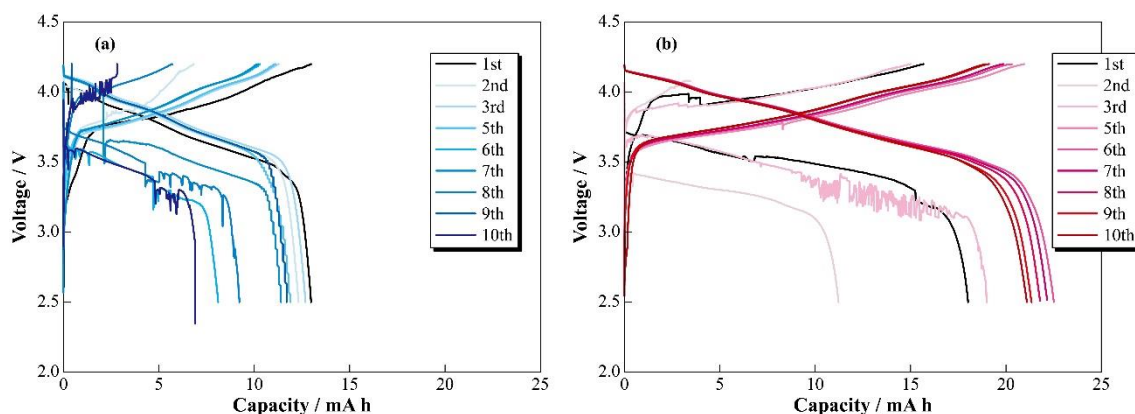


Figure 5-2 Charge / discharge profiles of ASSBs without (a) / with (b) Ag particle systems at 318 K.

充放電反応に伴う内部抵抗の変化を評価するため、上述と同一電池における 4、11 サイクル目に OCV-IMP を実施した。4、11 サイクル目の Ag を含まない (a) / 含む (b) 双方の系における応答電圧と充放電時間の関係を Figure 5-3 に示す。尚、負極層に Ag 粒子を含まない ASSB では 10 サイクル目で短絡したため、4 サイクル目のみのデータを示す。Figure 5-3 において、電圧の上昇 / 低下領域及び平坦領域は其々、定電流充放電、OCV 期間に対応し、充放電時間に伴い 10% 毎の充電状態 (SOC) による変化を示している。OCV 期間中の安定した電圧挙動は、SOC の十分な緩和を意味し、双方の電池系で確認された。また、Ag 粒子を

含む ASSB において、充放電操作に伴う過電圧は 4 サイクル目より 11 サイクル目の方が小さくなる傾向が確認され、サイクル経過に伴う安定的な Li 伝導経路や電極 / 電解質界面の形成に起因すると考えられる。これら OCV 期間後に実施された AC インピーダンス測定より得られた SOC 毎の Nyquist プロットを Figure 5-4 に示す。ここで、取得されたインピーダンススペクトルは SOC が十分に緩和された静的状態における抵抗挙動と考えられる。Figure 5-4 (a)において、Ag 粒子を含まない ASSB におけるインピーダンススペクトルは 0%と比較して、10、100%を除き、SOC に伴い全抵抗が上昇する傾向にあり、金属 Li 層の形成や体積変化に起因すると推察される。また、約 50%以上で、半円弧の形状が明確に変化し、ノイズも大きくなった。この挙動は充電反応により形成された金属 Li 層の不安定性等を反映している可能性がある。更に、放電過程では 80%前後で半円弧の形状変化が観測され、SOC の低下に伴い全抵抗も低下する傾向を示した。従って、放電反応に伴う金属 Li 層の消費反応(金属 Li の溶解)のため、電池内部の全抵抗も低下したと考えられる。一方、Ag 粒子を含む ASSB のインピーダンススペクトル (Figure 5-4 (b))は 4 サイクル目の充電過程で、0、50%を除き、同程度の抵抗値を示したが、明確な SOC 依存性が確認されず、Ag 粒子を含まない系より高い値を示した。対照的に、放電過程におけるインピーダンススペクトルでは極めて明瞭な半円弧が観測され、Ag 粒子を含まない場合と同様に、SOC の低下に伴い抵抗値も低下した。従って、Ag 粒子の有無に関わらず、基本的な充放電反応及び金属 Li の析出過程はほぼ変わらないが、放電過程における反応進行に伴う電気化学 / 化学的安定性には影響を与えると示唆される。更に、11 サイクル目の Nyquist プロットより、充電 / 放電過程の双方でノイズが少なく、対称性の高い半円弧及び安定したインピーダンススペクトルが確認された。これは 4 サイクル目以降で安定した Li^+ 輸送経路や金属 Li の析出 / 溶解反応を反映した結果と考えられ、Ag 粒子を含まない場合と比べ、小さい抵抗値及び高い対称性を示したことから支持される。即ち、アノードレス型硫化物系 ASSB において、負極層への Ag 粒子の添加は金属 Li の析出 / 溶解反応の促進を介した、充放電作動の安定化及び内部抵抗の低減に寄与すると示唆される。

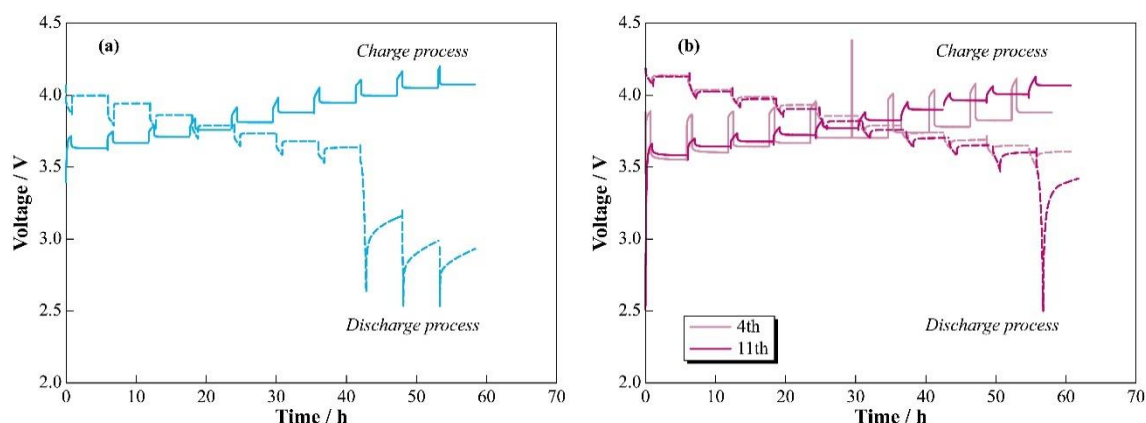


Figure 5-3 Charge / discharge profiles of ASSB without (a) / with (b) Ag particle systems in the OCV – IMP measurements at 318 K.

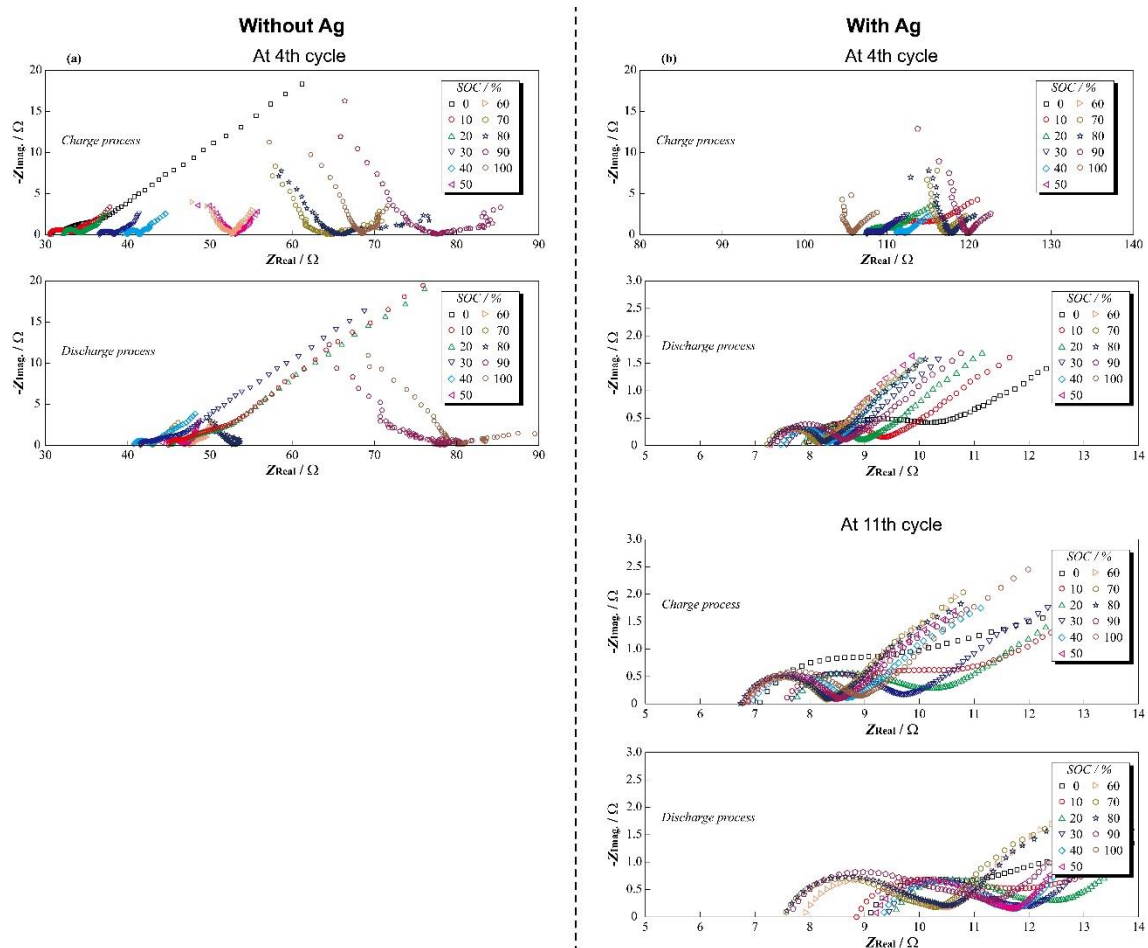


Figure 5-4 Nyquist plots of ASSB without (a) / without (b) Ag particle systems at 4th and 11th cycle in the OCV – IMP measurements at 318 K.

3.2. オペランドラマン分光計測

Ag 粒子を含む ASSB において、Ag/C 層の結合状態及び構造変化を評価するため、オペランドラマン分光計測は LSV 測定の前 1 サイクル目に実施された。Figure 5-5 は Ag/C 層に含まれる CB 粉末試料及び ASSB 断面から取得された固体電解質層、Ag/C 層の $100 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲におけるラマンスペクトルを示している。固体電解質層では約 425 cm^{-1} に鋭い単一ピークが観測され、 PS_4^{3-} 構造に由来する振動モードと帰属された^{5-15,5-17}。CB 粉末試料では炭素材料特有の D-バンド、G-バンドが其々、約 1360 、 1580 cm^{-1} に観測された。一般に、D-バンドは C が sp^3 状態にあり、ダイヤモンド構造の時に最も活性となり、G-バンドは sp^2 状態及びグラファイト構造に対応する⁵⁻¹⁸⁻⁵⁻²⁰。得られた CB のラマンスペクトルはこれら双方のバンドが確認され、比較的広いピーク幅を有していることから、不定形炭素として、構造 (グラフェン面内、エッジ) の欠陥及び低い秩序性が示唆される。また、電池断面における Ag/C 層では明確な D-バンド、G-バンドと僅かな PS_4^{3-} に由来するピークが観測され、CB 粉末試料及び固体電解質層から取得されたラマンスペクトルのピーク位置から変化していないため、断面加工が結合状態に与える影響は小さいと推察される。

Figure 5-6 にオペランドラマン分光計測下における LSV 測定で得られた電気化学プロファイルを示す。得られた電流応答は充電過程において、約 0.7 V で μA オーダーの小さいピークが観測され (挿入図)、約 3.5 V 以降で mA オーダーの上昇傾向を示した。小さい電流ピークは Ag-Li 系合金の形成や電極 / 電解質界面の分解反応等の可能性があるが、約 3.5 V 以降の急激な変化は正極活物質における Li の挿入 / 脱離及び負極層における金属 Li の析出反応に由来すると考えられる。しかし、この電圧以降、電流値は直線的且つ急激に上昇したため、電池内部の短絡現象を引き起こしたと推察される。ここで、約 3.9 V で電位走査を停止した時の OCV は約 3.5 V で安定したため、短絡現象は局所的に生じた (所謂、微短絡) 可能性がある。3.9 V で停止した後、再度、電位走査による放電操作を行い、約 3.4 V 付近に電流ピークが観測された。この放電反応に伴う電流ピークは充電過程より約 $1/2$ 以下であった。従って、充放電反応は不可逆的に進行したが、微短絡後も動作可能と示唆された。

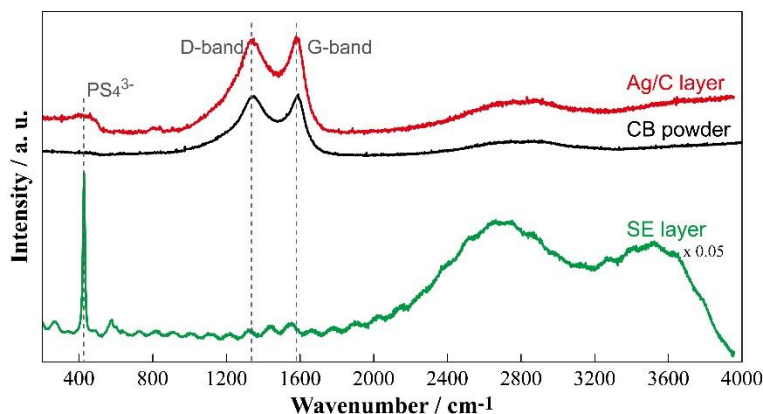


Figure 5-5 Raman spectra in the range of $100 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ acquired from the SE layer, CB powder and Ag/C layer.

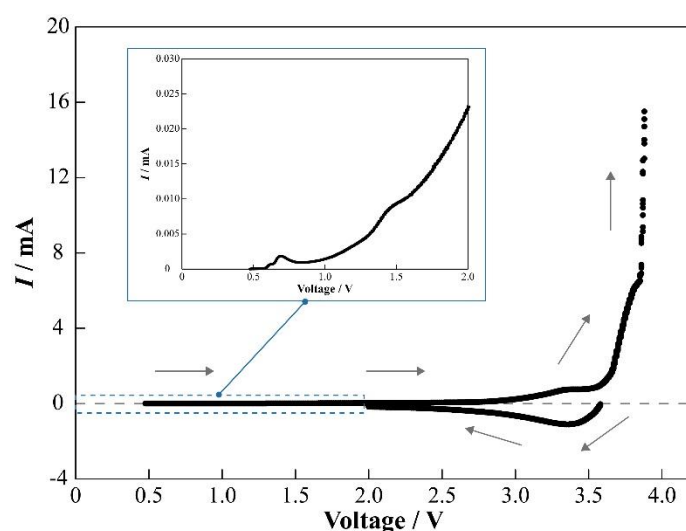


Figure 5-6 Electrochemical profiles of LSV measurement under *Operando* Raman spectroscopy at room temperature in the ASSB with Ag/C layer.

Figure 5-7 に Ag/C 層の 2 箇所より 0.3 V 毎に取得された $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ の範囲におけるラマンスペクトルを示す (a: Point 1、b: Point 2)。双方の測定箇所において、約 1370 、 1580 cm^{-1} の D-バンド、G バンドは初期状態のラマンスペクトルより明確に確認され、充放電反応に伴う CB の構造変化を観測可能と示唆された。ラマンスペクトルは充電操作に伴いノイズと約 500 cm^{-1} 以下及び約 2000 cm^{-1} 以上の範囲におけるベースラインの乱れが顕著に現れ、Ag/C 層への金属 Li 析出により、蛍光効果が強くなったためと考えられる。この蛍光効果は物質内でレーザー照射に伴い結合の振動状態だけでなく電子状態の励起も生じる場合に多く観測されるため、Ag/C 層 / SUS 集電体間への金属 Li の析出に対応する。加えて、D-バンド及び G-バンドは充電操作に伴い形状が変化し、ブロードになる傾向を示した。これら D-、G-バンドの充放電に伴う変化を定量的に評価するため、pseudo-Voigt 関数によるカーブフィッティングを実施した。カーブフィッティングは $700\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ の範囲で 2 成分系として行った。得られた結果より、D-、G-バンドの(ピーク高さ)/(半値幅)をアスペクト比と定義し、各電圧に対してプロットした (Figure 5-8 (a))。アスペクト比は双方において中間領域の SOC で最も大きく変化し、ピーク形状の変化を定量的にも支持した。Figure 5-8 (b)には G-バンドに対する D-バンドのピーク強度を R として算出した結果を示す。 R は炭素材料におけるグラフェン層の構造規則性を反映するパラメーターとして広く用いられる。この R 値は各測定点で異なる挙動を示したが、双方において中間領域以降の SOC で大きく変化し、放電過程では低下する傾向を示した。更に、双方の測定箇所における D-、G-バンドのピーク位置の変化を Figure 5-8 (a)、(b)に示す。ピーク位置は充放電に伴い段階的に変化し、これは汎用 LIB の負極活物質として用いられるグラファイトへの Li^+ の挿入 / 脱離時に生じる傾向と類似している。これらの定量解析結果は CB の炭素構造が充放電中に変化していることを意味し、特にピーク位置の変化より、非晶質炭素の CB であっても部分的に Li^+ の挿入 / 脱離反応を生じると見出された。加えて、約 1087 、 1854 、 3648 cm^{-1} に小さく比較的鋭いピークが

充電操作に伴い出現した。これらのピークは初期状態で存在しないため、充電反応によりラマン活性となった振動種と考えられる。特に、約 1087 cm^{-1} のピークは充電過程の約 0.9 V 以降から出現し、小さい電流ピークが出現した範囲 (Figure 5-6) と一致するため、Ag-Li 系合金や C-Li 系化合物の形成が示唆される。更に、このピークは放電過程で消失する傾向が確認されたため、形成された化学種はある程度の可逆性を有していると推察される。他方、約 1854 cm^{-1} のピークは充電過程の約 2.1 V 以降から出現したが、放電過程でも確認されたため、可逆性が低いと考えられる。ラマンスペクトルのノイズや強度のため、このピークの帰属は困難であるが、可逆性の低さより、固体電解質材料の分解生成物や Li 含有化合物の可能性はある。即ち、オペランドラマン分光計測のアノードフリー型硫化物系 ASSB への適用は電極層内の結合状態に基づく構造変化の評価だけでなく、充放電反応に伴い生成される化学種の挙動を推定できると期待された。

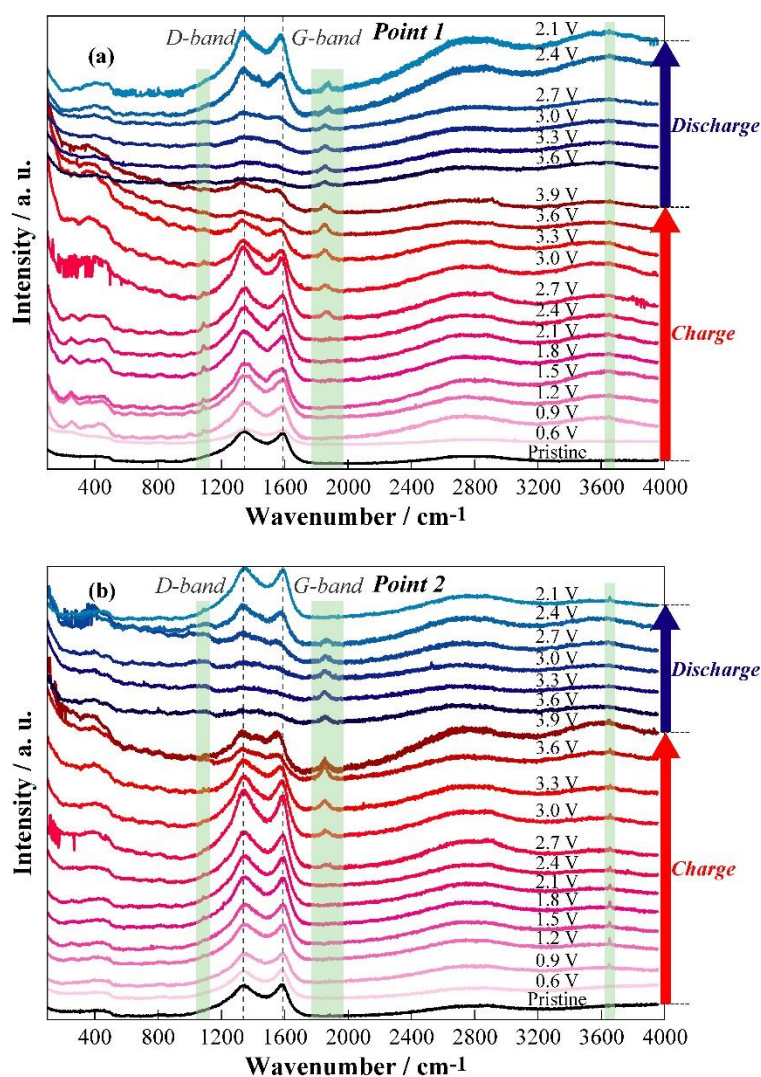


Figure 5-7 Raman spectra in the range of $200 - 4000\text{ cm}^{-1}$ of ASSB with Ag particle for the point 1 (a) and 2 (b) of Ag/C layer under charge / discharge operations.

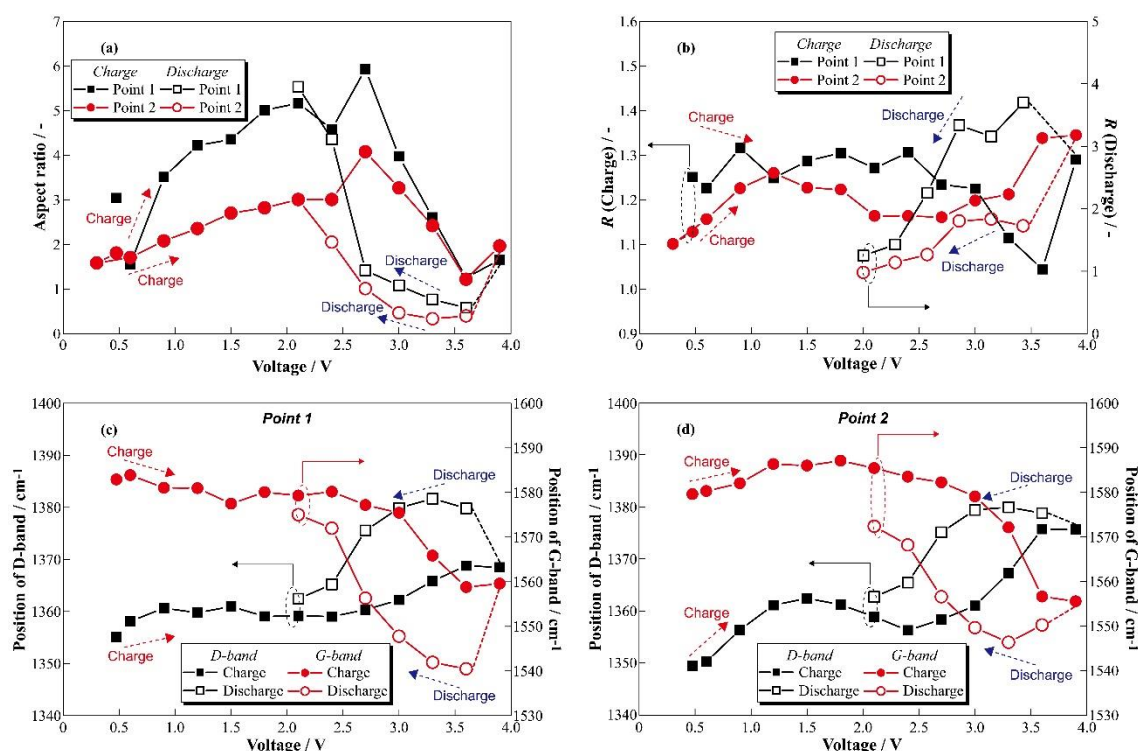


Figure 5-8 The relationships between the aspect ratios (a), and R values (b), positions (c) in the D- and G-bands on voltage calculated by the curve fitting analysis.

他方、同一構成の電池の別ロットにおいてオペランドラマン分光計測を実施した際の初期状態、充電後、放電後の光学顕微鏡像を Figure 5-9 (a)に示す。電池断面は初期状態で比較的平滑な表面が確認されたが、充電後で固体電解層内部及び電解質 / Ag/C 層界面付近で横方向にクラック存在が観察された。更に、発生したクラック付近に金属光沢を有する析出物も確認された。この析出物は放電後にも存在が確認されたため、充放電反応に対して不可逆的に形成されたと推察される。これらクラックは電池断面における不十分なセル拘束圧により、金属 Li の析出 / 溶解及び体積変化に追従できずに発生したと考えられる。ここで、析出物付近の結合状態を調査するため、Figure 5-8 (a)における Point 1、2 の 2 箇所ラマン分光計測を実施し、3.9 V における負極層のラマンスペクトルと併せて表記した (Figure 5-8 (b))。約 425 cm⁻¹ の固体電解質に由来するピークに加えて、約 1854 cm⁻¹ に比較的鋭いピークが全てのラマンスペクトルで観測され、充電後及び放電後間での差異は確認されなかった。このピークは電位走査下におけるラマンスペクトル (Figure 5-7)で充電操作に伴い出現したピークの波数位置とほぼ同じであるため、Ag/C 層内部でも類似した析出物や化合物の存在を示唆する。加えて、一般に、金属系材料のラマン分光計測は強いレイリー散乱光や小さい分極率変化等の影響で困難とされるが、光学顕微鏡像より、析出物は金属光沢を有しているものの、明確なピークが確認されたため、Ag-Li 系合金及びこれに吸着された有機分子や CB の末端官能基、不純物を反映した可能性がある。更に、初期状態で存在しない金属光沢を示す部分が充電後及び放電後の正極層内部で確認された。これより、短絡要因の一つとして、

Ag-Li 合金が充電により形成され、これが固体電解質内部のクラックを介した物理的拡散により正極層に到達 (Percolation)したことが挙げられる。

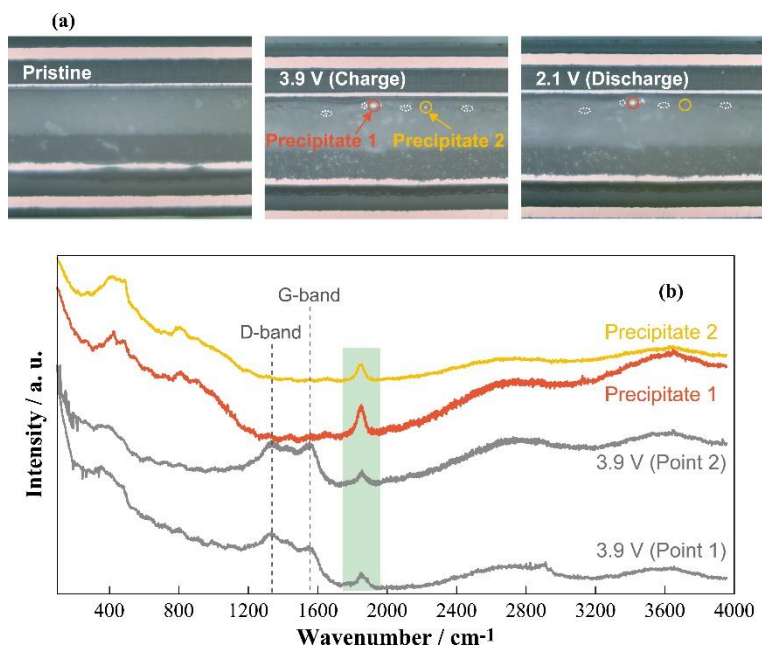


Figure 5-9 Optical microscopic images of ASSB with Ag particle at pristine, charged / discharged states (a), and Raman spectra acquired from the point 1 and 2 (b).

3.3 *ex situ* ラマン分光計測

オペランド計測と比較するため、*ex situ* ラマン分光計測を Ag/C 層を含む ASSB 断面において実施した。Figure 5-11 は充電状態毎に取得した Ag/C 層の代表的なラマンスペクトルを示している。ラマンスペクトルは低波数域で充電に伴う蛍光効果が観察され、オペランド計測結果と類似した。また CB に由来する D-、G-バンドのピーク形状も充放電に伴い変化し、カーブフィッティングによる定量解析を試みた (Figure 5-12)。オペランド計測と同様に、D-、G-バンドのアスペクト比、*R* 値、ピーク位置を算出したが、充放電に伴う変化量の絶対値は小さくなる傾向であった。これはオペランド計測で推定された CB 内部への部分的な Li⁺の挿入 / 脱離反応が *ex situ* 計測では緩やかに生じていることを意味する。更に、充電に伴い出現するピークは約 3650 cm⁻¹ でのみ観測され、オペランド計測とは異なる結果となった。オペランド計測は電位走査による連続的に充放電させているのに対して、*ex situ* 計測では定電流充放電した後、OCV で保持しているため、電池の充電状態は緩和状態となっている。従って、Ag/C 層における CB と Li⁺との反応及び構造変化も緩和状態に達していると推定でき、これが D-、G-バンドの小さい変化に影響を与えていると考えられる。また、充電に伴い形成される化合物 (Ag-C-Li 系など) も出現するピークは *ex situ* 計測で少なくなったため、オペランド計測では非定常 (過渡的) 状態下で生じる反応を捉えられていると期待できる。従って、*ex situ* ラマン分光計測は Ag/C 層における炭素構造の変化及び金属 Li 層の形成などのオペランド計測結果を基本的に支持した一方、速度論的反応の差異を抽出できると考えられる。

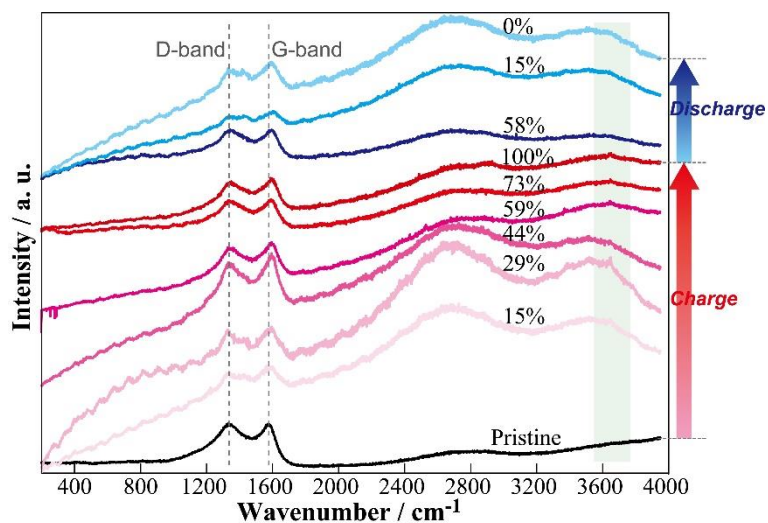


Figure 5-10 Raman spectra in the range of 200 – 4000 cm^{-1} of ASSB with of Ag/C layer obtained from the *ex situ* Raman spectroscopy.

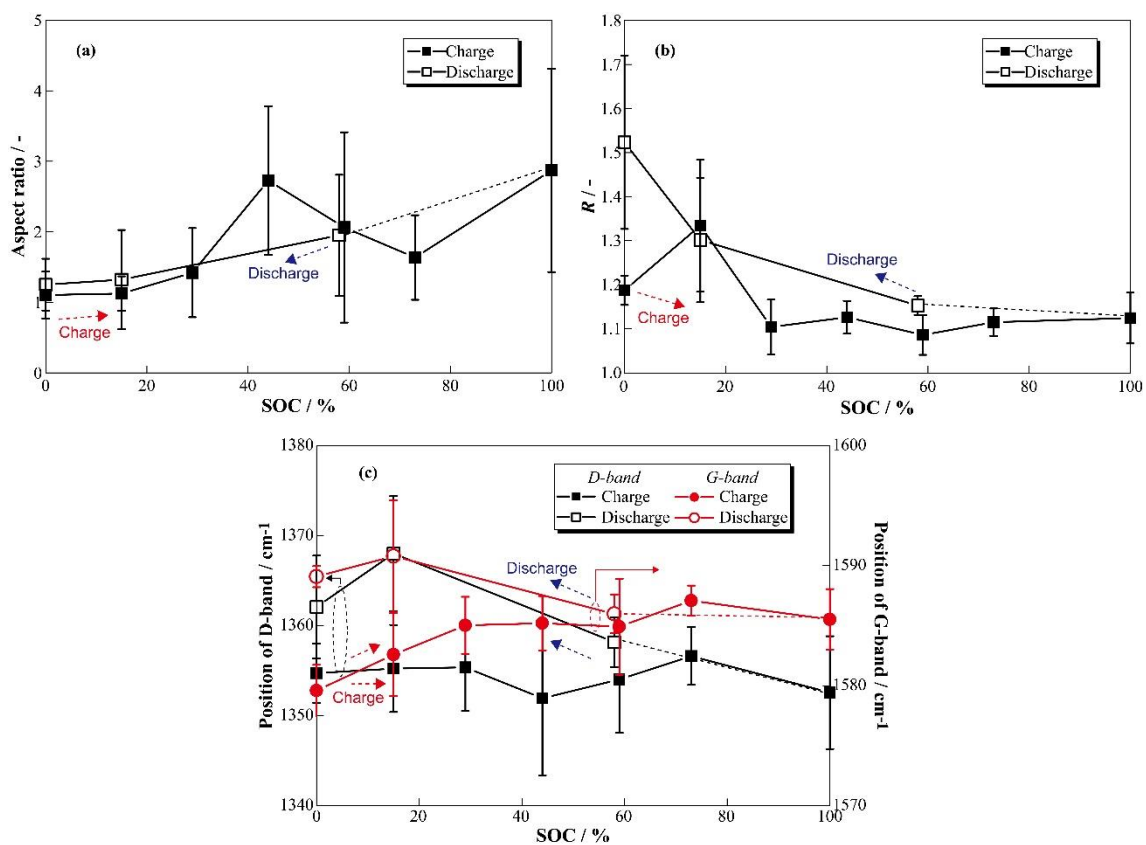


Figure 5-11 The relationships between the aspect ratios (a), and R values (b), positions (c) in the D- and G-bands on voltage calculated by the curve fitting analysis in the *ex situ* Raman spectroscopy.

以上の結果より推定される電池断面における Ag/C 層の反応機構を Figure 5-12 に示す。充電初期では正極活物質から脱離した Li^+ が Ag/C 層 / SUS 集電体間に析出し、この時に Ag-Li 合金化反応も進行する。更に Ag/C 層内部の CB は局所的に配向しているグラフェン層間に部分的な Li^+ が挿入され、炭素構造の変化も生じる。セル全体としては金属 Li 層の形成により膨張し、これが固体電解質層に応力を与える。中・高 SOC 領域ではこれらの反応が更に進行し、固体電解質内部に局所的なクラックが発生するが、電池断面の不十分な拘束圧に起因すると考えられる。従って、Ag/C 層は金属 Li の析出に伴う応力集中だけでなく、低 SOC 域における電流集中による不安的な析出及びデンドライト形成を緩和する役割を果たすと類推できる。即ち、オペランドラマン分光計測は Ag/C 層内における炭素材料の構造変化に加えて、*ex situ* 計測技術も組み合わせることで速度論的な反応機構を議論することも可能となる。

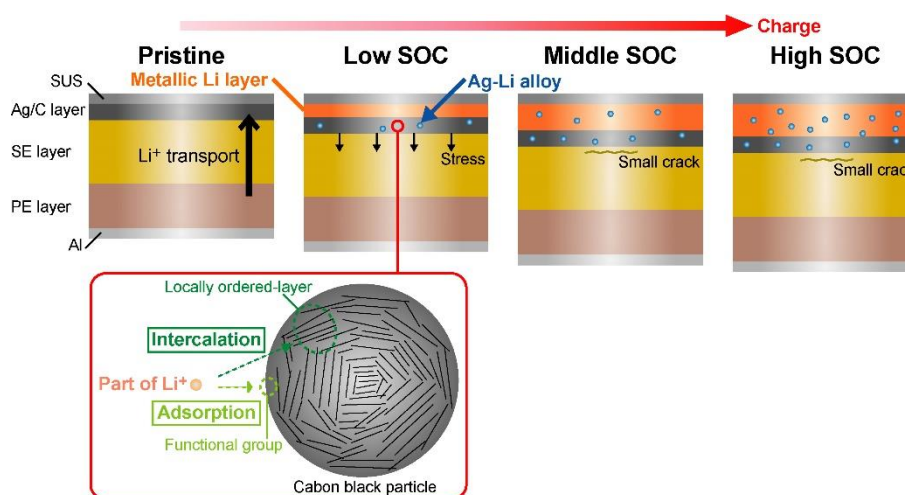


Figure 5-12 Schematic image of local-short circuit in the ASSB with Ag particle system estimated by *Operando* Raman spectroscopy.

4. まとめ

本章ではオペランドラマン分光計測のアノードレス型硫化物系 ASSB への適用を行い、負極反応機構の解析を実施した。充放電特性において、Ag/C 層を含む ASSB では、これを含まない系と比較して、放電容量の向上及び短絡現象の抑制が確認された。OCV – IMP 計測より、インピーダンススペクトルは 4 サイクル目の充電過程において、双方の系で不連続的な挙動及び高い抵抗値を示したが、4 サイクル目の放電過程以降の Ag 粒子を含む ASSB では比較対称性の高い半円弧及び低い抵抗値が確認された。従って、負極層への Ag 粒子の添加は充電時に形成される金属 Li 層の安定化に寄与すると示唆された。短絡現象が確認されたが、Ag 粒子を含む ASSB に対してオペランドラマン分光計測が実施された。結果、負極層において、CB 由来の D-バンド及び G-バンドは充電に伴い半値幅が増大し、放電操作により初期状態に近づく傾向が確認された。定量解析の結果、D-、G-バンドのアスペクト比、 R 値、ピーク位置の変化が観測され、充電反応に伴う炭素構造 (グラフェン欠陥、秩序性等) の変化を意味し、不定形炭素である CB も Li との電気化学反応を生じると示唆された。加えて、充電操作によりピークが新たに出現したため、金属 Li の析出反応に伴い活性となった結合種の存在も考えられた。更に、充電後の電池断面ではでクラックの発生及び金属光沢を有する析出物の存在が観察された。この析出物のラマンスペクトルは充電に伴い出現したピーク位置とほぼ同じであったため、これが電池断面全体に拡散することで、局所的な短絡現象を引き起こしたと示唆された。加えて、充電状態毎の *ex situ* ラマン分光計測より、オペランド計測と同様の蛍光効果が観測された一方、D-、G-バンドの変化は小さく、ピークも 1 成分のみ出現した。これは連続的な充放電反応が進行するオペランド計測と断続的且つ緩和状態である *ex situ* 計測との速度論的な差異を反映していると推察された。全体として、Ag/C 層は金属 Li 層形成に伴う体積変化の緩衝層だけでなく、非晶質炭素の CB と Li^+ 間の反応による電流集中緩和の役割も果たすと期待された。即ち、本章で実施されたオペランドラマン分光計測は電解質内部のイオン輸送評価 (第 4 章) だけでなく、電極層内の形態変化や非晶質炭素の構造の変化等の幅広い電極反応の直接観測を可能とする分析技術と期待される。

5. 参考文献

- 5-1) Minnmann, P. *et al.* Designing cathodes and cathode active materials for solid-state batteries. *Adv. Energy Mater.* **12**, 2201425 (2022).
- 5-2) Wang, C., Liang, J., Kim, J. T. & Sun, X. Prospects of halide-based all-solid-state batteries: From material design to practical application. *Sci. Adv.* **8**, 1–14 (2022).
- 5-3) Gambe, Y., Sun, Y. & Honma, I. Development of bipolar all-solid-state lithium battery based on quasi-solid-state electrolyte containing tetraglyme-LiTFSA equimolar complex. *Sci. Rep.* **5**, 8869 (2015).
- 5-4) D. Cao, X. Sun, Y. Wang, H. Zhu, Bipolar stackings high voltage and high cell level energy density sulfide based all-solid-state batteries, *Energy Storage Mater.*, **48**, 458–465 (2022).
- 5-5) V. Livshits, A. Blum, E. Strauss, G. Ardel, D. Golodnitsky, E. Peled, Development of a bipolar Li/composite polymer electrolyte/pyrite battery for electric vehicles, *J. Power Sources*, **97–98**, 782–785 (2001).
- 5-6) L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, Y. Lu, Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702657 (2018).
- 5-7) X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, Q. Zhang, Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review, *Chem. Rev.*, **117**, 10403–10473 (2017).
- 5-8) H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, Structural change of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ sulfide solid electrolytes in the atmosphere, *Solid State Ionics*, **182**, 116 (2011).
- 5-9) H. Tsukasaki, H. Morimoto, S. Mori, Ionic conductivity and thermal stability of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ oxysulfide glass, *Solid State Ionics*, **347**, 115267 (2020).
- 5-10) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor. *Nature Materials*, **10**, 682 (2010).
- 5-11) S. Boulineau, M. Courty, J.-M. Tarascon, V. Viallet, Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application, *Solid State Ionics*, **221**, 1 (2012).
- 5-12) C. Heubner, S. Maletti, H. Auer, J. Hüttel, K. Voigt, O. Lohrberg, K. Nikolowski, M. Partsch, A. Michaelis, From Lithium-Metal toward Anode-Free Solid-State Batteries: Current Developments, Issues, and Challenges, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2106608 (2021).
- 5-13) Y. Tian, Y. An, C. Wei, H. Jiang, S. Xiong, J. Feng, Y. Qian, Recently advances and perspectives of anode-free rechargeable batteries, *Nano Energy*, **78**, 105344 (2020).
- 5-14) Z. Tong, B. Bazri, S.-F. Hu, R.-S. Liu. Interfacial chemistry in anode-free batteries: challenges and strategies, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 7396 (2023).
- 5-15) J. Zhang, C. Zheng, L. Li, Y. Xia, H. Huang, Y. Gan, C. Liang, X. He, X. Tao, W. Zhang, Unraveling the Intra and Intercycle Interfacial Evolution of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -Based All-Solid-State

- Lithium Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1903311 (2020).
- 5-16) Y-G. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D-S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, J. H. Ku, T. Watanabe, Y. Park, Y. Aihara, D. Im, I. T. Han, High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes, *Nature Energy*, **5**, 299 (2020).
- 5-17) Y. Zhou, C. Doerr, J. Kasemchainan, P. G. Bruce, M. Pasta, L. J. Hardwick, Observation of Interfacial Degradation of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ against Lithium Metal and LiCoO_2 via In Situ Electrochemical Raman Microscopy, *Batteries & Supercaps.*, **3**, 647 (2020).
- 5-18) F. Tuinstra, J. L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Phys. Chem.*, **53**, 1126 (1970).
- 5-19) A. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.*, **143**, 47 (2007).
- 5-20) A. Ferrari, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B*, **61**, 14095 (2000).

第6章 酸化物系全固体 Na 電池における分光 / 元素分布分析技術のマルチスケール化

1. 緒言

電解質部を固体化した全固体電池 (ASSB)は可燃性有機溶媒を含まず、液絡を引き起こさない単一セル内の積層により、エネルギー密度や安全性を担保した電池設計として期待される⁶⁻¹⁻⁶⁻⁵。この中で、電解質材料として酸化物系固体電解質の適用は、その本質的な化学的安定性に由来した飛躍的安全性の向上が望める。従って、資源性に優れる反応種である Na と酸化物系 ASSB の組み合わせは資源性、エネルギー密度に加えて、電解質材料の副反応等による安全性への懸念が一切ない電池系を構築できる可能性がある。

Na 伝導性酸化物系固体電解質には古くから知られている Na-β'-Al₂O₃ や Na super ionic conductor (NASICON)化合物である Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ 等が存在し、室温で 10⁻³ ~ 10⁻⁴ S cm⁻¹ 程度のイオン伝導度を示す⁶⁻⁶⁻⁶⁻⁹。しかし、酸化物系 ASSB の開発には、電解質 / 電極や粒子 / 粒子の界面、低い焼結密度に由来する高いセル抵抗等の高性能化に向けたボトルネックが多くある⁶⁻¹⁰。加えて、他の電池系と同様に ASSB は酸化還元 (活物質)、各層内部又は各界面でのキャリア輸送 (電極、電解質)及び不均一性の形成等の複合的な電気化学反応が進行する⁶⁻¹¹。これらの様々な要素は ASSB の開発を妨げることになり、基本的 / 包括的理解が望まれる。候補の手法の一つとして、電気化学及び分光計測を組み合わせたオペランド分析技術は、充放電操作中の電気化学反応を直接観測できるため、急速に注目されている⁶⁻¹²⁻⁶⁻¹⁷。実際に、一例として、山本 和生 博士 (ファインセラミックスセンター、主席研究員)のグループは Li_xCoO₂ (LCO)活物質における nm スケールでの Li 濃度変化の評価として、挿入 / 脱離反応の観測に向けたオペランド TEM / EELS を報告している⁶⁻¹⁸。また、他グループは、結合状態変化として挿入 / 脱離反応を捉えるため、電池断面における活物質粒子に対して LiMO₂ (M = Ni, Co, Mn)等の層状遷移金属酸化物へのオペランドラマン分光計測について纏めている⁶⁻¹⁹。更に、我々は先行研究として、充放電サイクル中の酸化物系 ASSB の劣化挙動を評価するためのオペランドラマン分光計測手法を構築した⁶⁻²⁰。従って、これらのオペランド分析は挿入 / 脱離、キャリア輸送及び構造変化の反応過程に基づく充放電過程の直接観測への強力なツールとして使用できる。加えて、これらの分析手法の組み合わせを最適に出来れば、例えば、結晶構造の変化 (Å-nm スケール)、キャリアの濃度変化 (μm スケール)、粒子 / 粒子界面の輸送 (nm-μm スケール)等、各スケール及び位置に対応した現象毎に観測することで、ASSB における充放電反応の全体像が基本的 / 包括的に理解出来る。

本研究では、オペランド計測技術の先進的手法として、充放電操作中の SEM-EDS 及びラマン分光法及び TOF-SIMS を組み合わせた「マルチスケール分析」を構築した。これらの計測の中で、SEM-EDS 及び TOF-SIMS、ラマン分光法は其々、nm / μm スケールでの元素分布及び原子スケールでの各材料の構造変化を観測することが可能となる。特に、マルチスケール分析は、Li と比較して資源性に優れるため次世代蓄電池の一つとして期待されるキャリアイオンの Na を用いた酸化物系 ASSB に適用した⁶⁻²¹⁻⁶⁻²³。更に、このセル設計は

NASICON 化合物であるため、安定した充放電反応が期待できることから、ASSB は正 / 負極双方の活物質として $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)、SE として $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP)を用いた⁶⁻²⁴⁻⁶⁻²⁹。以上のように、[NVP|NZSP|NVP]の断面において、サイクル後の TOF-SIMS による元素分布の精密評価に加え、サイクリックボルタンメトリー (CV)による充放電中での SEM-EDS 及びラマン分光法から其々得られた、Na 濃度変化及び構造変化の相関関係を見出した。

2. 実験方法

2.1 ASSB の作製

活物質の NVP は $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$)、 V_2O_5 (富士フィルム 和光純薬工業、 $\geq 99.0\%$)、及び NaNO_3 (Sigma-Aldrich、 $\geq 99.0\%$)を用いた沈殿及び固相反応法により合成された。SE の NZSP は NaNO_3 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、及び $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を用いた固相反応法により合成された。詳細な合成条件は小林 剛 博士 (電力中央研究所、上席研究員) のグループによる先行研究を参考にした⁶⁻³⁰。

ここでは、焼結密度を向上するため、ASSB は低融点の接合剤を用いた多段焼結法により作製された⁶⁻³¹。PE 及び NE 複合体は NVP、NZSP、Carbon (acetylene black)が其々、20: 60: 15 の重量割合の混合により作製された。PE 及び NE 複合体を直径 10 mm のダイス内側に分けて充填した後、PE / SE、NE / SE 層の十分な厚みを確保するため、NZSP 粉末が適量加えられ、加圧された。ダイス内におけるこれらの PE / SE 及び NE / SE 複合体は SPS により 2 min 間、1173 K 及び 102 MPa で其々、焼結された。得られたペレットはダイスから取り除かれ、炭素を留去するため、2 つの NZSP 層の表面を # 2000 の研磨紙で研磨した。その後、接合剤材料として、純水中の 1 wt% B_2O_3 が 2 つのペレットにおける研磨された NZSP 層表面上に滴下され、373 K で乾燥させた。 B_2O_3 がコートされた NZSP 層間を物理的に接触させるため、ペレットはダイス内で積層された。これらは 1 h 間大気圧 (0.1 MPa)、873 K 下で加熱され、ダイスから取り除くことで[NVP|NZSP|NVP]対称セルを得た。

2.2 ASSB の断面加工

焼結された ASSB は適切な大きさに物理的に分割され、断面における平滑表面を作製するため、この試料片は Ar^+ ミリング装置 (Cooling cross section polisher、model IB-19250CCP、日立ハイテク)用のホルダーに取り付けられた。 Ar^+ ミリングは 3 h 間、8 kV の加速電圧、196 K 下で実施された。

2.3 オペランド SEM – EDS

充放電操作中の ASSB 断面における元素濃度変化を観測するため、オペランド SEM – EDS が CV 測定の 1 サイクル目に実施された。 Ar^+ ミリングされた ASSB は Ag ペーストで集電体の Cu 電極に取り付けられ、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で電圧印加可能な TEM ホルダーに導入された。ASSB を含むホルダーは集束イオンビーム (FIB) / SEM – EDS (NB5000、日立ハイテク)及びマルチポテンショスタット (SP-150、BioLogic)に接続された。EDS マッピング像は、 0.2 mV s^{-1} の掃引速度及び 2.5 – 0.5 V の電圧範囲における室温下の CV 測定中に、15 kV の加速電圧及び 300 倍で 0.5 V 毎に 3 min の取り込み時間及び約 $10 \mu\text{m}$ の空間分解能で取得された。加えて、電気容量の劣化抑制のため、クロノアンペロメトリー (CA)を 0.5 V まで放電した後、0 V で 1 h 間行った。オペランド SEM – EDS 後、ASSB 片はオペランドラマン分光計測に向け、Ar 雰囲気下において、石英ガラスの観察窓を有する電気化学

測定セルに移された。

2.4 オペランドラマン分光計測

ASSB 断面における結合状態変化を評価するため、オペランドラマン分光計測は CV 測定における 2 サイクル目に行われた。ASSB を含む電気化学測定セルはラマン分光装置内 (NRS-4500、日本分光) でマルチポテンシostat (HZ-7000、北斗電工) に接続された。その後、CV 測定がオペランド SEM-EDS と同一条件で実施された。ASSB 断面に 532.01 nm の励起波長、15.5 mW の出力、50 倍の対物レンズ (作動距離: 10.6 mm、LMPLFLN、オリンパス) を用いて 60 s 間のレーザーを照射し、2 回積算とした。取得されたラマンスペクトルは 900 cm^{-1} のグレーティング、 $\phi 34\text{ }\mu\text{m}$ のピンホールスリットを用いて、光学分解能が 4.8 cm^{-1} と計算され、約 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下のレーザースポットサイズであった。加えて、レーザー照射点は PE、NE、SE の中間に位置しているため、測定の合計時間が約 360 s ($\pm 72\text{ mV}$ の誤差範囲) であった。2 サイクル目の放電状態において、1 h 間、0 V の定電圧印加した後、オペランドラマン分光計測が温度調節器及びヒータリングテープを用いて 333 K の加熱下で CV 測定の 3 サイクル目に実施された。x 軸の波数は標準試料のポリプロピレンにおけるピーク位置を用いて、全てのラマンスペクトルに対して補正された。

2.5. TOF-SIMS

ASSB 断面における元素分布を精密観測するため、TOF-SIMS が CV 測定の 3 サイクル後に実施された。ASSB 片は電気化学測定セルから取り外され、C テープとグラウンドの In 金属を用いてステンレスステージ上に配置された。この ASSB 片は約 10^{-7} Pa の真空下で TOF-SIMS 装置内に導入された。FIB 電流を調節した後、二次イオンを励起させるため、集束された Ga^+ イオンビームが ASSB 断面に照射された (面分解能: 約 40 nm)。誘起された二次イオンは陽イオン及び陰イオンに対してプラス、マイナス電圧を印加することで検出された。二次イオンの質量 / 二次イオンの価数である x 軸は ^{23}Na 及び ^{69}Ga の質量ピーク位置を用いて、全てのスペクトルで補正された。

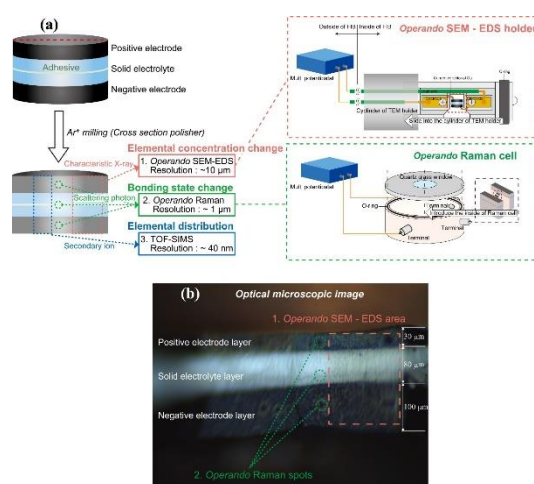


Figure 6-1 Schematic image of multi-scale analysis technique of the oxide-type ASSB. Procedure for the evaluation of the ASSB cross-section using *Operando* SEM - EDS / Raman spectroscopy, and TOF-SIMS (left side) and measurement cells (right side) (a). *Operando* SEM - EDS area (orange dashed rectangle), *Operando* Raman spots (green dashed circles), and TOF - SIMS area (blue dashed rectangles) in the optical microscopic image of ASSB cross-section (b).

3. 結果及び考察

3.1. ASSB の充放電特性

作製された ASSB は CP による断面加工後、Figure 6-1 (a)の分析手順に従い、電圧印加可能な TEM ホルダー及びラマンセルへ導入され、SEM – EDS (1 サイクル目)及びラマン分光計測 (2、3 サイクル目)を用いて、其々、充放電中における元素分布及び結合状態変化が CV 測定された。ASSB の充放電特性として、Figure 6-2 は、室温のオペランド SEM – EDS (1 サイクル目)、室温 (2 サイクル目)及び 60°C (3 サイクル目)のオペランドラマン分光計測に対応する CV 測定の電気化学プロファイルを示す。1 サイクル目において、不可逆的挙動が約 0.3 V に現れたが、明確な電流ピークは充電及び放電過程の双方で約 2.2、1.4 V に観測された。これらのピークは V^{3+}/V^{4+} 及び V^{2+}/V^{3+} 対に由来する酸化還元電位が其々、3.6、1.6 V vs. Na/Na⁺ と報告されているため、NVP 活物質における Na の挿入脱離反応に対応する^{6-24, 6-26}。加えて、得られた電流ピークは ASSB の作製又は断面加工工程に起因する、充放電反応に伴う過電圧が反映されていると考えられる。類似した電気化学プロファイルが 1、2 サイクル間で確認されたが、3 サイクル目は 60°C の高温作動により充放電反応が促進されるため、より明確な電流ピークを示した。従って、高温下での充放電作動はスムーズな Na 輸送、挿入脱離及び酸化還元反応に寄与するとも示唆された。加えて、1-3 サイクルにおける放電容量及びクーロン効率は、Cu 集電体が除かれた Ar⁺ミリング後の ASSB 片の重量より、其々、50、52、66 mAh g⁻¹ 及び 89、92、88% と計算された。従って、作製された ASSB 試料は全てのサイクルで安定且つ可逆的な充放電反応が進行し、分解や極端な体積変化に伴う電気容量の低下等の電池劣化による各オペランド計測への影響が無いと示唆される。更に、これらの充放電特性は ASSB 断面の加工や電圧印加可能な特殊セルの使用に関わらず、マルチスケール分析における正確な評価が期待できる。

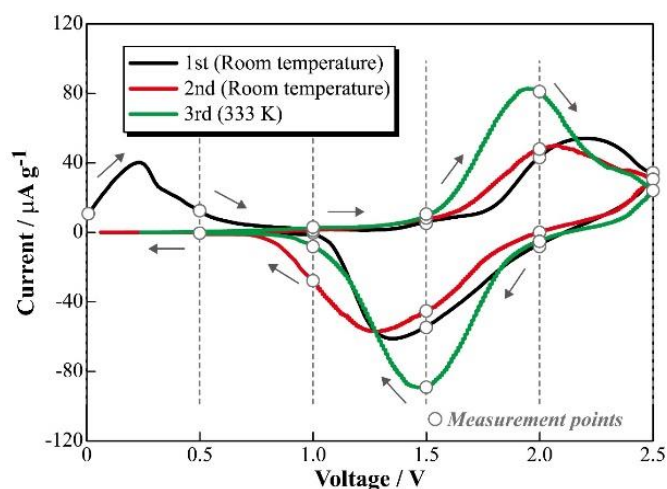
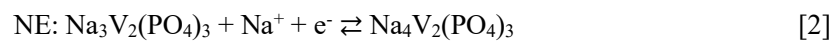
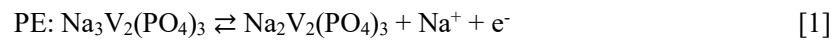


Figure 6-2 Electrochemical profiles of CV with of scan rate of 0.2 mV s⁻¹ and voltage range of 0.5 - 2.5 V in the 1 - 3 cycles during each *Operando* measurement carried out every 0.5 V (1st: *Operando* SEM - EDS measurement at room temperature, 2nd: *Operando* Raman measurement at room temperature, 3rd: *Operando* Raman measurement at 333 K).

3.2. オペランド SEM - EDS

充放電動作下における Na 元素分布を調査するため、オペランド SEM-EDS は室温で CV における 1 サイクル目中に実施された。Figure 6-3 は ASSB 断面における EDS マッピング領域の SEM 像 (a)、充電 (b) 及び放電 (c) 過程の Na 元素分布の変化を示している。得られた SEM 像より、ASSB の断面は CP 加工により平滑な表面が観察され、取得される特性 X 線の強度への影響が小さいと推定された。加えて、Figure 6-4 は初期状態、充電過程の 2.5 V、放電過程の 0.5 V における同じ領域から取得された B、C、O、Na、Si、P、V、Zr 元素に対する EDS マッピング像も示している。尚、得られた EDS マッピング像は、両元素において特性 X 線のピークが重複しているため、B の一部には P の元素分布が含まれると考えられる。Figure 6-4 に示される EDS マッピング像において、Na を除く元素分布は充放電操作により変化せず、キャリア輸送に基づく電気化学反応に関与しないと示唆される。対照的に、Figure 6-3 に示されるように、Na 元素分布は、充放電中に SE 層では変化が確認されなかったが、PE 及び NE 層で初期状態から変化した。元素分布変化の更なる評価のため、ASSB における PE から NE 層までの取得された Na カウントは、NVP 及び NZSP 双方に由来する PO_4 の骨格構造に含まれるため、電気化学反応に寄与しない P を用いた規格化により充放電過程に対する 2 次元プロファイルとして計算された (Figure 6-5)。規格化された Na カウントの傾向は充電過程において、初期状態と比較すると PE と NE 層で其々、低下 / 上昇し、対照的に、放電過程では PE 及び NE 層で其々、上昇 / 低下傾向が確認された。従って、これらの結果は NVP 活物質における Na の挿入 / 脱離反応に伴う電極層内の Na 濃度変化を示唆する。更に、NVP を PE 及び NE の活物質として用いたこの ASSB の場合、電極反応は以下の式で表わせる^{6-24, 6-32}。



従って、NVP における 1 mol の Na が反応し、両極中で、初期状態から完全充電又は放電状態まで、約±33%の変化割合として予測される。ASSB 断面の表面層のみに由来する特性 X 線や Ar^+ ミリング及び ASSB 片への加工等に由来する高い過電圧のため、得られた Na カウントの変化割合は、約±15%と低い値を示した。他方、2D プロファイルに基づく変化割合の計算より、充放電反応に関与する Na は約 0.5 mol と算出された。従って、充放電過程における μm スケールの Na 濃度変化の観点より、オペランド SEM - EDS は活物質における挿入脱離過程に基づいた電極反応の進行状態を明らかに出来る。加えて、本分析手法は Na 濃度変化と充放電過程の相関により、充電状態 (SOC) の推定への寄与も期待される。

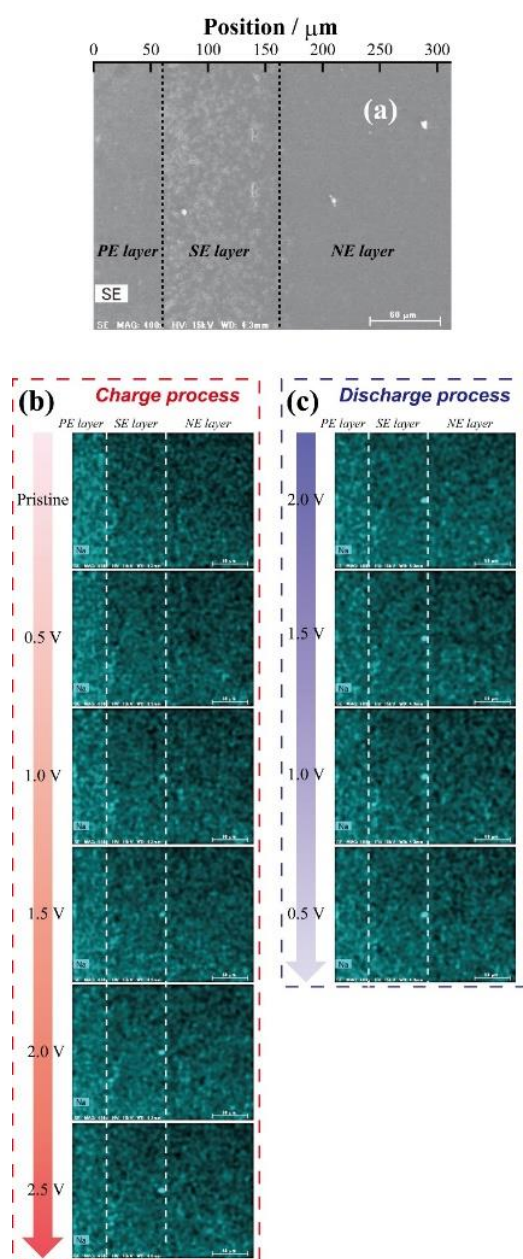


Figure 6-3 SEM image of EDS mapping area in the pristine state (open circuit) (a), and Na elemental mapping images acquired every 0.5 V from *Operando* SEM-EDS measurement in the ASSB cross-section during charge (b) and discharge (c) processes in the 1st cycle.

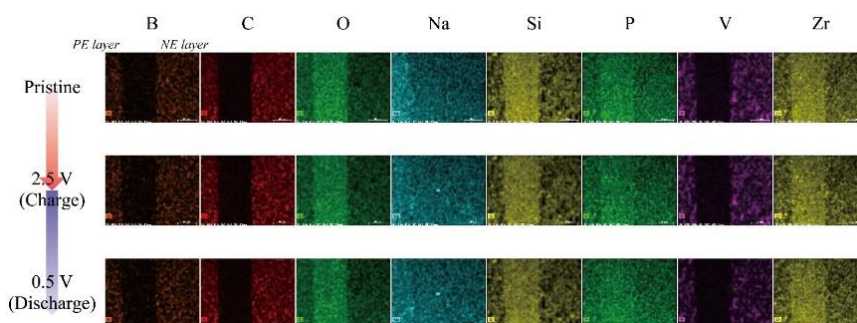


Figure 6-4 The EDS mapping images acquired from *Operando* SEM - EDS for B, C, O, Na, Si, P, V and Zr elements at the pristine state, 2.5 V of charge process and 0.5 V of discharge process in the 1st cycle.

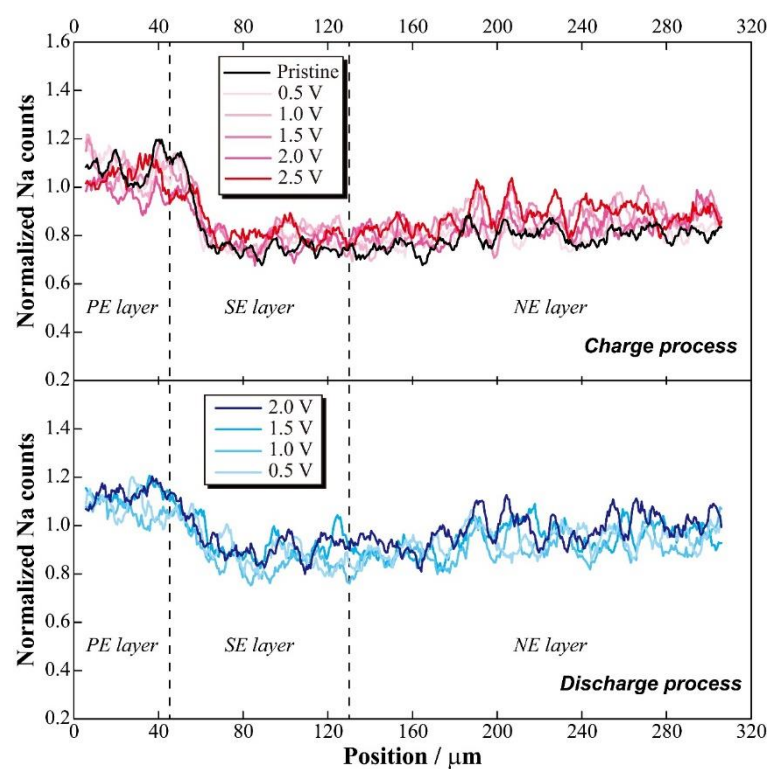


Figure 6-5 Changes in the amount of Na element normalized by P counts (not involved for electrochemical reactions) in the EDS mappings of the ASSB cross-section during charge (upper) and discharge (lower) processes.

3.3. オペランドラマン分光計測

充放電中の結合状態及び構造変化を評価するため、オペランドラマン分光測定は室温で CV 測定の 2 サイクル目で実施された。ラマン分光計測は CV 測定の 0.5 V 毎に ASSB 断面における SEM - EDS 領域の左側に位置する SE、PE、NE 層の中間点に対して実施された (Figure 6-1 を参照)。取得されたラマンスペクトルは $2700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の炭素に由来する 2D-バンド⁶⁻³³⁻⁶⁻³⁵の積分強度によって規格化され、これを Figure 6-6 に示す。SE 層において、強いピーク群は全てのスペクトルで $800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で観測され、低波数及び高波数範囲で其々、NZSP の PO_4 及び SiO_4 四面体に由来する P-O、Si-O 結合に帰属された⁶⁻³⁶⁻⁶⁻³⁹。加えて、ASSB 作製又は断面の Ar^+ ミリング工程によるコンタミネーションのため、 1350 、 1580 cm^{-1} で弱いピークが観測され、其々、炭素の D-及び G-バンドに帰属された。これらの炭素及び NZSP に由来するピークは充放電中に位置及び強度が変化せず、SE 層の中間において、結合状態や構造変化を伴う電気化学反応に寄与しないと推定された。更に、Figure 6-6 (b)、(c)より、ラマンスペクトルは $200 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で変化した、両極中の D-、G-バンドのピークは変化せず、従って、SE 層の中間点と同様に、PE 及び NE 層中においても炭素材料は比較的、安定な結合状態及び構造を維持すると示唆された。

一方、PE 及び NE 層におけるラマンスペクトル (Figure 6-6 (b)、(c))は、 $400 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ 、 $200 - 400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で其々、活物質の NVP における、 PO_4 四面体中の P-O 結合に関連する振動モード、及び PO_4 四面体と VO_6 八面体の混合振動モードに帰属された⁶⁻⁴⁰⁻⁶⁻⁴²。これらの 1250 cm^{-1} 以下のラマンスペクトル変化は、充放電下で NE 層と比べて PE 層において明確な変化が確認された。この傾向は、PE 層よりも NE 層が厚いことで、電極内部で充放電操作に伴う高い電気抵抗と電気化学反応の不均一性を形成し、 PO_4 四面体の結合状態や構造変化が小さくなった結果であると考えられる。加えて、 333 K における 3 サイクル目のオペランドラマン分光測定の結果も Figure 6-7 に示す。得られた PE 層と NE 層のラマンスペクトルは室温と比較して明確な変化はなく、ASSB の充放電反応に伴う Na 輸送の促進や小さい体積変化のため、NVP の結合状態や構造変化が抑制される可能性が示唆された。従って、室温における PE 層の NVP は、電極の厚さの差異や結合状態の変化のし易さから、NE 層及び高温条件と比べて、SOC をより敏感に反映することが予測される。

以上のことから、Na 輸送に伴う構造変化の更なる評価として、Figure 6-8 (a)に示すように、PE 層のラマンスペクトルは擬 Voigt 関数を用いたカーブフィッティング計算により、ピーク成分が分離された。初期状態において、ラマンスペクトルは 3 つの振動モードに分けられ、as-prepared との比較より、peak 1 及び 2、3 が其々、NVP 及び NZSP に帰属された。 2.5 V の充電状態で、新たなピークが 610 (peak 4)、 650 (peak 5)、 920 (peak 6) cm^{-1} に現れ、NVP からの Na の脱離反応により結晶構造及び PO_4 四面体の変化が示唆された。挿入 / 脱離反応に伴う各振動モードの変化を評価するため、Figure 6-8 (b)はカーブフィッティングより計算された炭素の 2D-バンドの積分強度で規格化された各ピークの積分強度 (I / I_{2D})と充放電時間の関係を示している。Peak 1-4、6 は充放電時間に対して明確な傾向が確認されな

かったが、peak 5 の I/I_{2D} は充電及び放電過程で、其々、可逆的に上昇 / 低下した。密度汎関数計算より、NVP における Na は、低い活性化エネルギーのため、 $x(a)$ -軸方向に沿った PO_4 四面体間の支配的な移動経路が報告され⁶⁴³、これが挿入 / 脱離反応に伴う結合状態に変化を与える可能性がある。従って、Na がこの経路を移動するとき、peak 5 の振動モードは、結晶及び PO_4 四面体構造が歪むため、励起光に対してより活性になり、PE 層において、SOC 及び Na 濃度変化に伴い I/I_{2D} 値の著しい上昇 / 低下傾向に寄与する。即ち、NVP における peak 5 の振動モードは活物質の構造変化を評価するだけでなく、ASSB において、原子スケールでの結合状態を基にした SOC 推定に重要な役割を果たす。

全体的に、オペランド SEM-EDS / ラマン分光計測の組み合わせは、挿入 / 脱離反応中における、 μm スケールでの電極層の Na 濃度変化及び原子スケールでの NVP の構造変化を見出せ、元素分布及び結合状態に基づく SOC の精密推定を供与すると期待される。

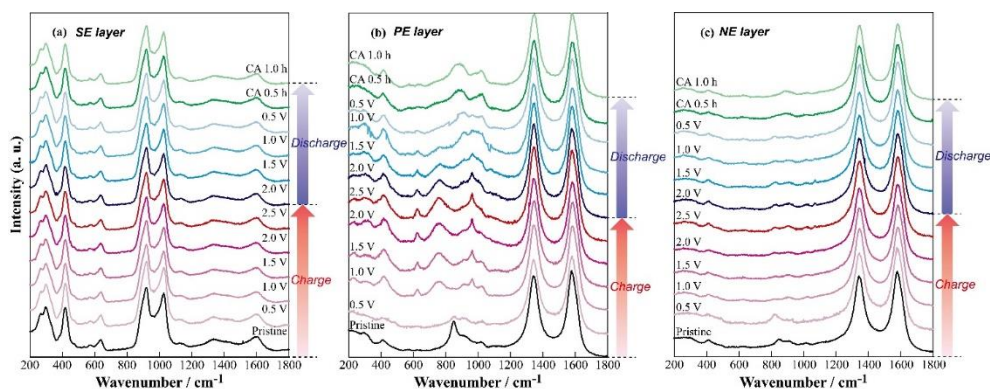


Figure 6-6 Raman spectra of the SE (a), PE (b), and NE (c) layers in the range of 200 - 1800 cm^{-1} acquired from *Operando* Raman measurement during charge and discharge processes in the 2nd cycle. The Raman spectra of positive and negative electrodes were normalized by integrated intensities of the 2D-band originating from carbon which was estimated to be not involved in electrochemical reactions.

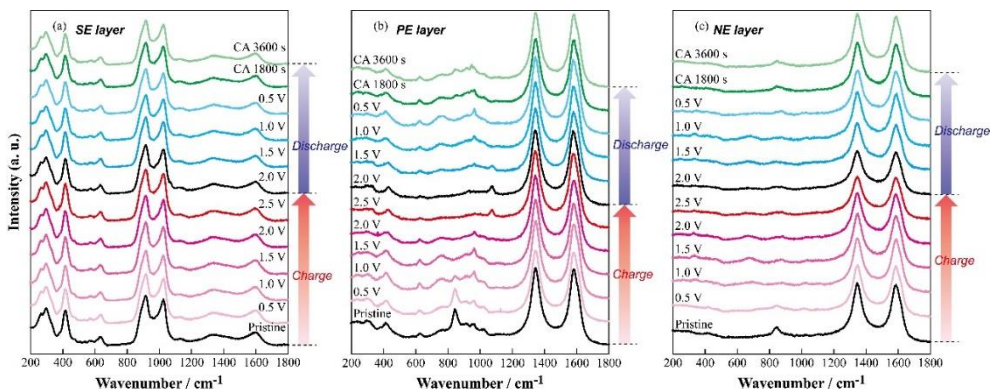


Figure 6-7 The Raman spectra of solid electrolyte (a), positive electrode (b), and negative electrode (c) layers in the range of 200-1800 cm^{-1} acquired from *Operando* Raman spectroscopy during charge / discharge processes in the 3rd cycle at 333 K.

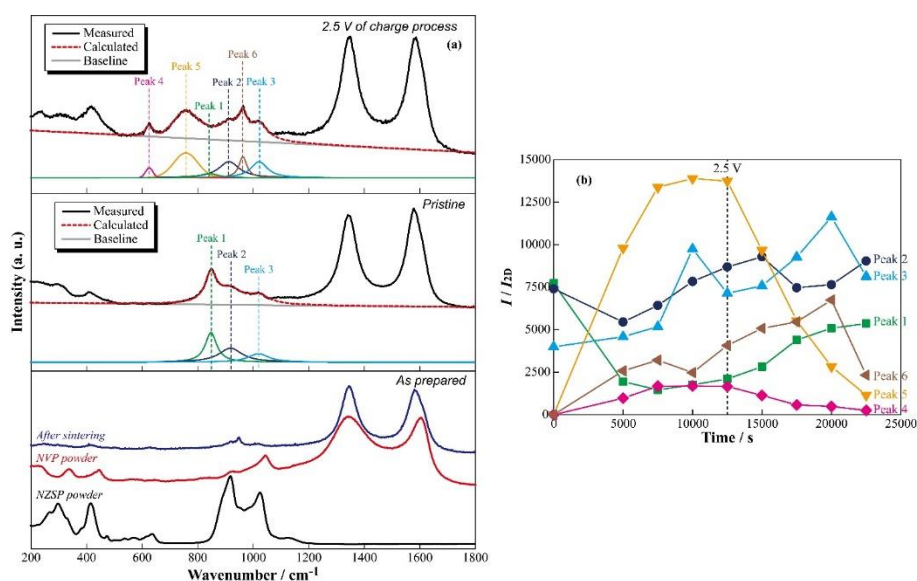


Figure 6-8 Comparison of Raman spectra among the samples: as-prepared (lower), pristine (middle), and 2.5 V of charge (upper), with curve-fitted data using the pseudo-Voigt function (a). As prepared sample data refers to Raman spectra of NZSP, NVP powder, and a cross-section of sintered ASSB. Time dependencies of integrated intensity changes normalized by 2D-band of carbon (I / I_{2D}) for each peak calculated from curve fitting during *Operando* Raman measurement (b).

3.4. TOF-SIMS

ASSB 断面における元素分布を更に評価するため、TOF-SIMS 分析は CV 測定の前 3 サイクル後に実施された。Figure 6-9 は ASSB 断面の PE / SE 及び NE / SE、SE / SE の各界面領域において、単一元素 (ヒートマップ) 又は複数元素 (赤、緑、青色) として描像した SIMS マッピング像を示している。重ね書きしたマッピング像より、SE / SE 界面は、ASSB の断面における粒子形状に沿って、SE の NZSP に対応する ^{28}Si と ^{90}Zr が其々観測された (Figure 6-9 の右上)。NZSP に由来するこれらの元素は類似した領域に存在したが、 ^{23}Si は ^{90}Zr より広く分布し、これは、 SiO_x や ZrO_x 等の局所的に形成された化合物による同一粒子内の組成傾斜の存在を意味する。また、接合剤の B_2O_3 における ^{11}B は、焼結前で SE / SE 接合界面のみに存在するはずであるため、ASSB の SPS 又は Ar^+ ミリング工程によって、この領域から断面全体への拡散を示唆する。更に、Figure 6-9 の左下に示されるように、NZSP 粒子の外側 (粒界領域に近い) は、重ね合わせた像において、紫色で描像される ^{11}B と ^{23}Na 、 ^{28}Si が主に観測された。純金属として析出する際の化学安定性及び活性化障壁の観点から、Na 及び B、Si の「単一元素」としての存在は困難であるため、これらの元素で構成される化合物が形成されているはずである。従って、これら Na 元素分布は、充放電反応中の高い電気抵抗による粒界領域での滞留、或いは、SE 層内における Na-Si-B で構成される化合物を介した伝導を反映した結果と考えられる。一方、PE / SE 及び NE / SE 界面 (Figure 6-9 左側) は活物質の NVP 又は SE の NZSP に由来する ^{23}Na (NZSP、NVP)、 ^{28}Si (NZSP)、 ^{90}Zr (NZSP)、 ^{51}V (NVP) が観測されたが、 ^{11}B は電極内を除いた SE 層にほぼ残留していた。これらの元素分布より、 B_2O_3 は ASSB の作製工程に伴い SE 層内を拡散し、焼結密度の向上だけでなく、充放電中における電極間の Na 移動経路にも関与している可能性がある。従って、粒界の Na-Si-B 領域は Na 輸送経路へ影響を与えることにより、酸化還元過程に伴う電極反応にも寄与するはずである。加えて、 ^{23}Na の均一分布は PE 及び NE 層で確認され、SE 層と比べて、両電極でより鮮明に観測された。ここで、NVP 及び NZSP の分子量に対する Na 割合は其々、約 15 及び 13% と計算されるため、これらの結果は、差が僅かであるが、スパッタされた二次イオンのシグナル強度や電極及び SE 層における SIMS マッピングのコントラストに影響を与えるはずである。従って、高い面分解能の TOF-SIMS 分析は、nm スケールで粒子形状に対応した元素分布を精密評価でき、ASSB における充放電反応機構の明確化に大きく貢献できる。

これらの評価結果を総合すると、同一試料におけるオペランド SEM – EDS / ラマン分光計測の組み合わせにより、充放電反応中における電極層内の Na 濃度変化 (μm スケール) 及び活物質の構造変化 (原子スケール) を直接観測することで、SOC 及び反応進行度合いの精密評価が期待できる (Figure 6-10)。更に、サイクル後の ASSB 断面への TOF-SIMS 分析は、nm スケールでのキャリア種 (Na) やホスト材料 (Si、Zr、V) に対する粒子毎の元素分布状態を取得することで、充放電反応機構の推定が可能である。即ち、スケール毎に電気化学反応を直接観測する強力な手法として、マルチスケール分析の適用は、この酸化物系電池に限ら

ず、ASSB における充放電反応全体に対する基礎的理解に寄与できる。

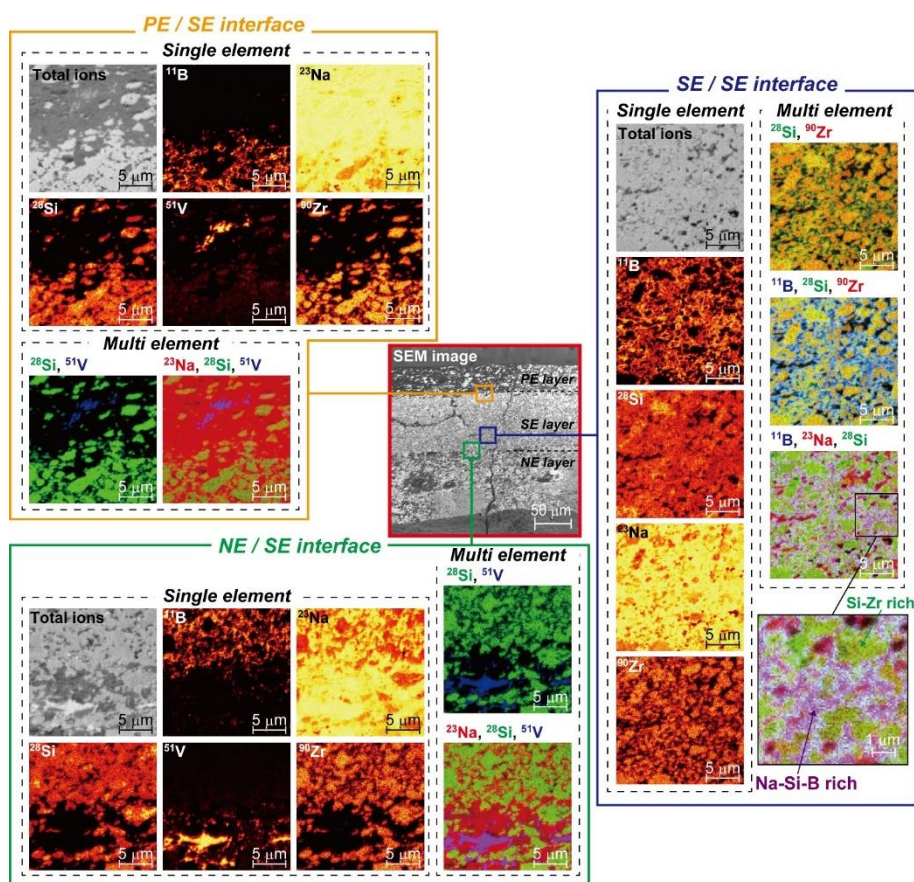


Figure 6-9 The SEM image of the observation area with an aspect ratio of $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ (red rectangle of center), and elemental mapping images of the PE / SE (orange rectangle of left), SE / SE (blue rectangle of right), NE / SE (green rectangle of lower) interfaces with an aspect ratio of $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ acquired from TOF-SIMS analysis using the positive ion mode. Each mapping image indicates ^{11}B , ^{23}Na , ^{28}Si , ^{51}V , and ^{90}Zr as a single element, in addition to an overlaid image of multiple elements.

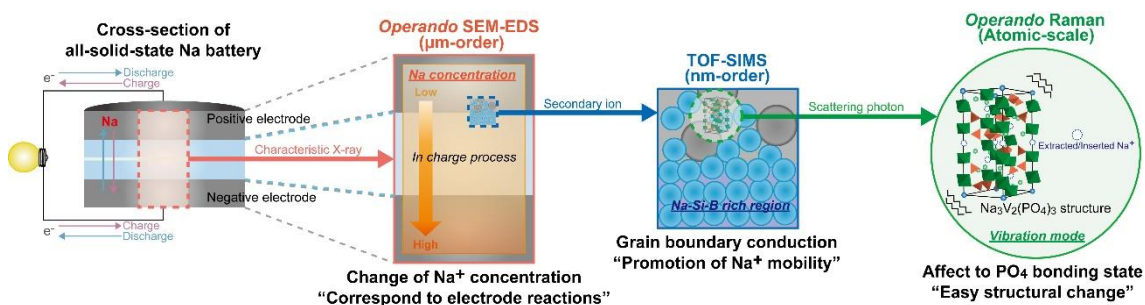


Figure 6-10 Schematic image of correlations among *Operando* SEM - EDS / Raman and TOF - SIMS analysis techniques which corresponded to multiple scales related to charging and discharging operations in the ASSB cross-section.

4. まとめ

[NVP|NZSP|NVP]電池において、スケール毎の充放電反応を評価するため、オペランド SEM-EDS/ ラマン分光計測及び TOF-SIMS 分析を実施した。CV 測定の電気化学プロファイルより、 Ar^+ ミリングされた ASSB は 3 サイクルに渡り、安定的な充放電挙動を示し、電池の容量劣化等が本マルチスケール分析に与える影響はほぼ無いと示唆された。1 サイクル目の SEM-EDS より、電極層中の Na カウントは充放電操作により増減し、NVP 活物質の挿入 / 脱離反応を反映していると示唆された。従って、オペランド SEM-EDS は μm スケールでの Na 濃度変化の観測だけでなく、ASSB の SOC 評価への寄与が期待された。2 サイクル目のオペランドラマン分光計測では、ほぼ同一のラマンスペクトルが SE 層で得られたのに対し、PE 及び NE 層では充放電操作による変化が確認された。カーブフィッティング計算より、充電で現れた Peak 5 の規格化された積分強度は、充放電時間に対して可逆的に増減した。この結果は NVP 中の構造変化を反映し、原子スケールでの活物質の結合状態に基づく Na 移動経路の推定に加え、SOC の精密評価が期待された。3 サイクル後の TOF-SIMS では、nm スケールで ASSB 断面の粒子形状に沿って元素分布が鮮明に観測され、これにより、充放電反応中の Na 輸送経路の推定が可能となった。即ち、本マルチスケール分析は、電池内の各反応場・スケール・位置に即したその場観測手法を組み合わせることで、ASSB の充放電反応の全体像把握に強く寄与できる分析技術として期待された。

5. 参考文献

- 6-1) P. Minnmann, F. Strauss, A. Bielefeld, R. Ruess, P. Adelhelm, S. Burkhardt, S. L. Dreyer, E. Trevisanello, H. Ehrenberg, T. Brezesinski, F. H. Richter, J. Janek, Designing cathodes and cathode active materials for solid-state batteries, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2201425 (2022).
- 6-2) C. Wang, J. Liang, J. T. Kim, X. Sun, Prospects of halide-based all-solid-state batteries: From material design to practical application, *Sci. Adv.*, **8**, 1–14 (2022).
- 6-3) Y. Gambe, Y. Sun, I. Honma, Development of bipolar all-solid-state lithium battery based on quasi-solid-state electrolyte containing tetraglyme-LiTFSA equimolar complex, *Sci. Rep.*, **5**, 8869 (2015).
- 6-4) D. Cao, X. Sun, Y. Wang, H. Zhu, Bipolar stackings high voltage and high cell level energy density sulfide based all-solid-state batteries, *Energy Storage Mater.*, **48**, 458–465 (2022).
- 6-5) V. Livshits, A. Blum, E. Strauss, G. Ardel, D. Golodnitsky, E. Peled, Development of a bipolar Li/composite polymer electrolyte/pyrite battery for electric vehicles, *J. Power Sources*, **97–98**, 782–785 (2001).
- 6-6) A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16103 (2017).
- 6-7) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7778–7781 (2007).
- 6-8) Z. Jiang, S. Wang, X. Chen, W. Yang, X. Yao, Xchao Hu, Qingyue Han, Haihui Wang, Tape-casting $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ ceramic electrolyte films permit high energy density of lithium-metal batteries, *Adv. Mater.*, **32**, 1906221 (2020).
- 6-9) H. Y. P. Hong, Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 173–182 (1976).
- 6-10) A. A. Hooper, study of the electrical properties of single-crystal and polycrystalline β -alumina using complex plane analysis, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **10**, 1487–1496 (1977).
- 6-11) J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H-H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. S. Horn. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: Mechanisms and properties governing ion conduction, *Chem. Rev.*, **116**, 140–162 (2016).
- 6-12) T. Famprikis, P. Canepa, J. A. Dawson, M. S. Islam, C. Masquelier, Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries, *Nat. Mater.*, **18**, 1278–1291 (2019).
- 6-13) Improving the fundamental understanding of batteries via operando measurements., *Nat. Commun.*, **13**, 4723 (2022).
- 6-14) I. López, J. Morey, J. B. Ledeuil, L. Madec, H. Martinez, A critical discussion on the analysis of buried interfaces in Li solid-state batteries. Ex situ and in situ / operando studies, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 25341–25368 (2021).

- 6-15) F. Strauss, D. Kitsche, Y. Ma, J. H. Teo, D. Goonetilleke, J. Janek, M. Bianchini, T. Brezesinski, Operando characterization techniques for all-solid-state lithium-ion batteries, *Adv. Energy Sustain. Res.*, **2**, 2100004 (2021).
- 6-16) Y. Shen, S. Wang, H. Li, K. Wang, K. Jiang, An overview on in situ/operando battery sensing methodology through thermal and stress measurements, *J. Energy Storage*, **64**, 107164 (2023).
- 6-17) R. Chen, Q. Li, X. Yu, L. Chen, H. Li, Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces, *Chem. Rev.*, **120**, 6820–6877 (2020).
- 6-18) C. P. Grey, J. M. Tarascon, Sustainability and in situ monitoring in battery development, *Nature Mater.*, **16**, 45–56 (2016).
- 6-19) D. Liu, Z. Shadike, R. Lin, K. Qian, H. Li, K. Li, S. Wang, Q. Yu, M. Liu, S. Ganapathy, X. Qin, Q-H. Yang, M. Wagemaker, F. Kang, X-Q. Yang, B. Li, Review of Recent development of in situ/operando characterization techniques for lithium battery research, *Adv. Mater.*, **31**, 1806620 (2019).
- 6-20) Y. Nomura, K. Yamamoto, M. Fujii, T. Hirayama, E. Igaki, K. Saitoh, Dynamic imaging of lithium in solid-state batteries by operando electron energy-loss spectroscopy with sparse coding, *Nat. Commun.*, **11**, 2824 (2020).
- 6-21) E. Flores, P. Novák, E. J. Berg, In situ and operando Raman spectroscopy of layered transition metal oxides for Li-ion battery cathodes, *Front. Energy Res.*, **6**, 1–16 (2018).
- 6-22) T. Ono, K. Hiraoka, T. Kobayashi, K. Yamamoto, S. Seki, Degradation analysis of oxide-based all-solid-state Na batteries by operando Raman spectroscopy, *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**, 6194–6200 (2023).
- 6-23) X. Zhang, X. Rui, D. Chen, H. Tan, D. Yang, S. Huang, Y. Yu, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: An advanced cathode for sodium-ion batteries, *Nanoscale*, **11**, 2556–2576 (2019).
- 6-24) S. R. Taylor, Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273–1285 (1964).
- 6-25) C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini, A cost and resource analysis of sodium-ion batteries, *Nature Rev. Mater.*, **3**, 18013 (2018).
- 6-26) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research development on sodium-ion batteries, *Chem. Rev.*, **114**, 11636–11682 (2014).
- 6-27) Y. Noguchi, E. Kobayashi, L. S. Plashnitsa, S. Okada, J. I. Yamaki, Fabrication and performances of all solid-state symmetric sodium battery based on NASICON-related compounds, *Electrochim. Acta*, **101**, 59–65 (2013).
- 6-26) M. K. Sadan, A. K. Haridas, H. Kim, C. Kim, G-B. Cho, K-K Cho, J-H. Ahn, and H-J. Ahn, High power $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ symmetric full cell for sodium-ion batteries, *Nanoscale Adv.*, **2**,

- 5166–5170 (2020).
- 6-28) J. B. Goodenough, H. Y. Hong, J. A. Kafalas, R. G. Graves, J. B. Smathers, Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures, *Mater. Res. Bull.*, **5**, 77843 (1976).
- 6-28) Y. B. Rao, L. N. Patro, Influence of synthesis methodology and excess Na on the ionic transport properties of natrium super ionic conductor, Na₃Zr₂Si₂PO₁₂., *Mater. Lett.*, **301**, 130267 (2021).
- 6-29) H. Park, K. Jung, M. Nezafati, C. S. Kim, B. Kang, Sodium ion diffusion in Nasicon (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) solid electrolytes: Effects of excess sodium, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27814–27824 (2016).
- 6-30) B. Ouyang, J. Wang, T. He, C. J. Bartel, H. Huo, Y. Wang, V. Lacivita, H. Kim, G. Ceder, Synthetic accessibility and stability rules of NASICONs, *Nature Commun.*, **12**, 1–11 (2021).
- 6-31) D. Kutsuzawa, T. Kobayashi, S. Komiya, Flux-assisted low-temperature fabrication of highly durable all-oxide solid-state sodium-ion batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 4025–4028 (2022).
- 6-32) T. Kobayashi, F. Chen, V. Seznec, C. Masquelier, HBO₂ as an adhesive agent for the multi-step fabrication of all-solid-state sodium batteries, *J. Power Sources*, **450**, 227597 (2020).
- 6-32) S. Y. Lim, H. Kim, R. A. Shakoor, Y. Jung, J. W. Choi, Electrochemical and thermal properties of NASICON structured Na₃V₂(PO₄)₃ as a sodium rechargeable battery cathode: A combined experimental and theoretical study, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1393–A1397 (2012).
- 6-33) F. Tuinstra, J. L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126–1130 (1970).
- 6-34) M. Osada, M. Kakihana, Application of Raman spectroscopy to the characterization of carbon-based materials: Recent advances and their applications to nano-carbons, *Carbon*, **45**, 2460–2461 (2007).
- 6-35) A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.*, **143**, 47–57 (2007).
- 6-36) P. K. Jha, O. P. Pandey, K. Singh, Optimization of high conducting Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ phase by new phosphate salt for solid electrolyte, *Silicon*, **9**, 411–419 (2017).
- 6-37) Y. Wang, Z. Wang, F. Zheng, J. Sun, J. A. S. Oh, T. Wu, G. Chen, Q. Huang, M. Kotobuki, K. Zeng, L. Lu, Ferroelectric Engineered Electrode-Composite Polymer Electrolyte Interfaces for All-Solid-State Sodium Metal Battery, *Adv. Sci.*, **9**, 2105849 (2022).
- 6-38) J. S. Andrade, A G. Pinheiro, I.F. Vasconcelos, J. M. Sasaki, J. A. C. Paiva, M. A. Valente, A. S. B. Sombra, Raman and infrared spectra of KNbO₃ in niobate glass-ceramics, *J. Phys. Condens. Matter*, **11**, 4451–4460 (1999).
- 6-39) F. H. E-Batal, E. M. Khalil, Y. M. Hamdy, H. M. Zidan, M. S. Aziz, A. M. Abdelghany, FTIR

- spectral analysis of corrosion mechanisms in soda lime silica glasses doped with transition metal oxides, *Silicon*, **2**, 41–47 (2010).
- 6-40) V. Kravchenko, V. Michailov, S. Sigaryov, Some features of vibrational spectra of $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}$) compounds near a superionic phase transition, *Solid State Ionics*, **50**, 19–30 (1992).
- 6-41) N. Membreño, P. Xiao, K-S. Park, J. B. Goodenough, G. Henkelman, K. J. Stevenson, In situ raman study of phase stability of $\alpha\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ upon thermal and laser heating, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 11994–12002 (2013).
- 6-42) Z. Jian, W. Han, X. Lu, H. Yang, Y-S. Hu, J. Zhou, Z. Zhou, J. Li, W. Chen, D. Chen, L. Chen, Superior electrochemical performance and storage mechanism of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for room-temperature sodium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **3**, 156–160 (2013).
- 6-43) W. Song, X. Ji, Z. Wu, Y. Zhu, Y. Yang, J. Chen, M. Jing, F. Lia, C. E. Banks, First exploration of Na-ion migration pathways in the NASICON structure $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5358 (2014).

第7章 総括

本博士論文では、高資源・高安全・高エネルギー密度化に向けて候補となる全固体電池系において、優れた機械的特性や種々のカチオン伝導性を有する固体電解質の創製及びこれの特性評価を足掛かりに、電気化学 / 充放電反応進行下におけるイオン輸送、酸化還元、及び電極 / 電解質界面に伴う各過程を直接的且つ総合的に観測・評価できる分析手法の構築を目的とした。

第1章において、カーボンニュートラルに向けたエネルギー利用動向及び電力貯蔵デバイスとして研究開発されている種々の反応種を適用した二次電池・構成材料、及び内部反応の観測が期待される分析手法について整理した。

第2章において、ポリエーテル系高分子固体電解質と無機固体電解質 (NZSP)の双方の利点を活かした複相固体電解質 (CSE)を創製し、これの物理化学・電気化学特性の網羅的評価に加えて、赤外分光法による分子間相互作用の調査、及び硫黄系 (SPAN)、層状酸化物 (NaCoO_2)正極活を用いた全固体 Na 系電池への適用・基礎的充放電特性と内部抵抗の支配因子の抽出による総合的検討を行った。高分子相への NZSP の添加は、柔軟性・自立成形性膜を創製できるが、バルク特性であるイオン伝導度は塩解離性の促進により僅かに上昇するのみであり、高複相域での高抵抗な粒界抵抗の形成も確認されたため、劇的な Na^+ 輸送特性の向上には至らなかった。一方、金属 Na 電極との界面抵抗及び活性化エネルギーは高複相域で低下したため、この複相固体電解質は電極反応の促進に寄与できる電解質設計と期待できる。複相固体電解質を用いた全固体 Na 系電池は双方の系において可逆的容量が確認され、特に現行 Na-S 電池の大幅な低温作動化を達成したが、充電状態の内部抵抗は正極・負極 / 電解質界面がバルクと比べ、10 倍以上高く、これの支配因子の解明による低減が重要と見出された。

第3章において、種々のカチオン伝導性 (Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})高分子固体電解質の創製、及びカチオン性質 (イオン半径、電荷密度)に基づいた物理化学・電気化学・電極界面特性の系統的理解を目的とした。高分子固体電解質バルクにおけるガラス転移温度及びイオン伝導度は其々、1 価カチオン系 < 2 価カチオン系、1 価カチオン系 > 2 価カチオン系の順となり、同価数で類似した特性が確認された。詳細解析として、NMR 一次元イメージング手法により、TFSA アニオンの拡散特性もカチオン価数・半径に依存し、カチオン - 高分子間の相互作用に基づくイオン輸送特性の差異を明確にした。更に、Li 系よりと比較して、高分子固体電解質と金属 Li・Na 電極との界面抵抗及び活性化エネルギーの双方で高い値が Na 系でみられ、同価数カチオンであっても、バルク特性と界面特性が大きく異なり、これが電池反応の律速過程になるとの知見を得た。

第4章において、電気化学反応進行下における Li・Na 系高分子固体電解質内部の濃度変化に基づくイオン輸送特性の評価を目的に、これを観測可能なオペランドラマン分光計測手法を新たに構築した。静的状態下の溶媒和構造の推定として、Na 系高分子固体電解質のカチオンの溶媒和が Li 系と比べ、低濃度域で飽和されることを、塩濃度を変化させた高分

子固体電解質のラマンスペクトルより見出した。電位走査下の Li 系高分子固体電解質は電極近傍で明確に濃度変化し、オペランドラマン分光計測の基礎技術が構築された。これを用いて取得された定電圧印加中のイオン濃度は電極近傍で急激に変化した後、一定（定常状態）になるが、この定常状態に至る時間が Li 系と比べ、Na 系の方が長いため、初期状態における溶媒和構造の差異を反映した結果であり、電極反応を伴うイオン輸送過程の評価に本手法が有効と見出された。

第 5 章において、オペランドラマン分光計測手法を硫化物系全固体 Li 電池に展開することで、充放電反応進行下における負極反応の抽出を試みた。負極層に含まれる炭素材料に由来するラマンピークが充放電操作に伴い明確に変化したため、金属 Li の析出に伴い構造変化も誘起されるとの示唆を得た。更に、充放電操作下における負極反応を観測することで、金属 Li の析出に伴う短絡機構の推定への有効性を示した。これより、オペランドラマン分光計測手法は電解質内部のイオン輸送過程だけでなく、電極反応の解明にも寄与できる分析技術の一つと期待された。

第 6 章において、酸化物系全固体 Na 電池内部における充放電反応の全体像把握に向け、マルチスケール分析をオペランド SEM-EDS / ラマン分光計測と TOF-SIMS を組み合わせることで構築し、反応場毎に即したスケールでの Na 濃度変化及び構造変化の観測を通じた基礎的 / 包括的理解への寄与を目的とした。SEM-EDS 及びラマン分光計測より、充放電反応進行下における電極反応に伴う Na 濃度変化 (μm スケール)と活物質の構造変化 (原子スケール)が観測され、材料種毎の特性評価だけでなく、これらを相補的に捉えることで、SOC の精密推定手法としても期待された。更に、サイクル後に実施された TOF-SIMS では nm スケールで粒子毎 (μm スケール)の元素分布状態が明瞭に観察され、充放電中のイオン輸送及び電極反応機構の解明への有効性が示された。従って、本マルチスケール分析は、電池内の各反応場・スケール・位置に即したその場観測手法を組み合わせることで、ASSB の充放電反応の全体像把握に強く寄与できる分析技術として期待された。

特に、第 1 章及び第 2 章において、固体電解質の創製及びこれらの物理化学・電気化学特性を網羅的に評価し、複相化やカチオン種による諸特性及び各パラメーターへの寄与の相関整理を実施したが、複雑な反応過程を経る全固体電池の充放電反応や界面反応の抽出による電池性能向上に寄与する因子の明確化には高い障壁が存在した。そこで、これらの知見を基に、第 3 章以降で構築し種々の全固体電池系に適用した分光法を基軸とするオペランド計測手法は、電解質や電極単独の評価で困難だったスケールに応じた各反応場の観測による電池反応中における各構成材料の役割や物性・構造変化を実環境下で評価可能と見出した。また、多くの分析手法において、単独の評価技術から得られる情報は限られ、更に、材料・セルへのダメージ (アーティファクト)の影響を無視することが難しいが、第 6 章で構築したマルチスケール分析では、同一電池を種々の分析技術で得られる情報 (ラマン分光: 結合状態・構造変化、SEM-EDS: 元素分布、濃度変化)を得られるため、多角的且つ確度の高い反応解析手法となる。これより、電池分野における分析技術の高度化に向け、従来

の単独の分析手法 (静的状態)からその場計測手法 (動的状態)まで分析技術を展開するだけでなく、これに空間 / 反応スケール情報及び同一試料に対する多軸解析が全固体電池の本質的反応理解に大きく寄与すると考える。従って、種々の動的 (非平衡)状態における多軸的なオペランド計測技術は、電極・電解質・界面の性質 (イオン輸送特性、構造変化、電気化学安定性、反応速度等)が絶えず変化している電池反応をその場で観測できる強力なツールと考えられ。更に、任意のスケール・反応場のオペランド計測により、実作動環境下での各反応過程が連続的に生ずる充放電反応を総合的に捉えることで、実態に即した材料・セル設計指針の獲得が可能となる。即ち、これらの基礎的且つ総合的な現象理解及び設計指針に則り、高エネルギー密度・資源性・安全性を備える種々の全固体電池系の構築及び社会実装に資する学理構築が望める。加えて、この分析技術の更なる高度化 (計測手法の多様化、分解能の向上、同定・帰属手法の確立)が出来れば、近年、著しく発展してきている計算科学を用いた電気化学シミュレーションとも相補的に現象解明できると考え、学問領域を横断した全固体電池の反応解析プラットフォームの構築も今後必要となる (Figure 7-1)。

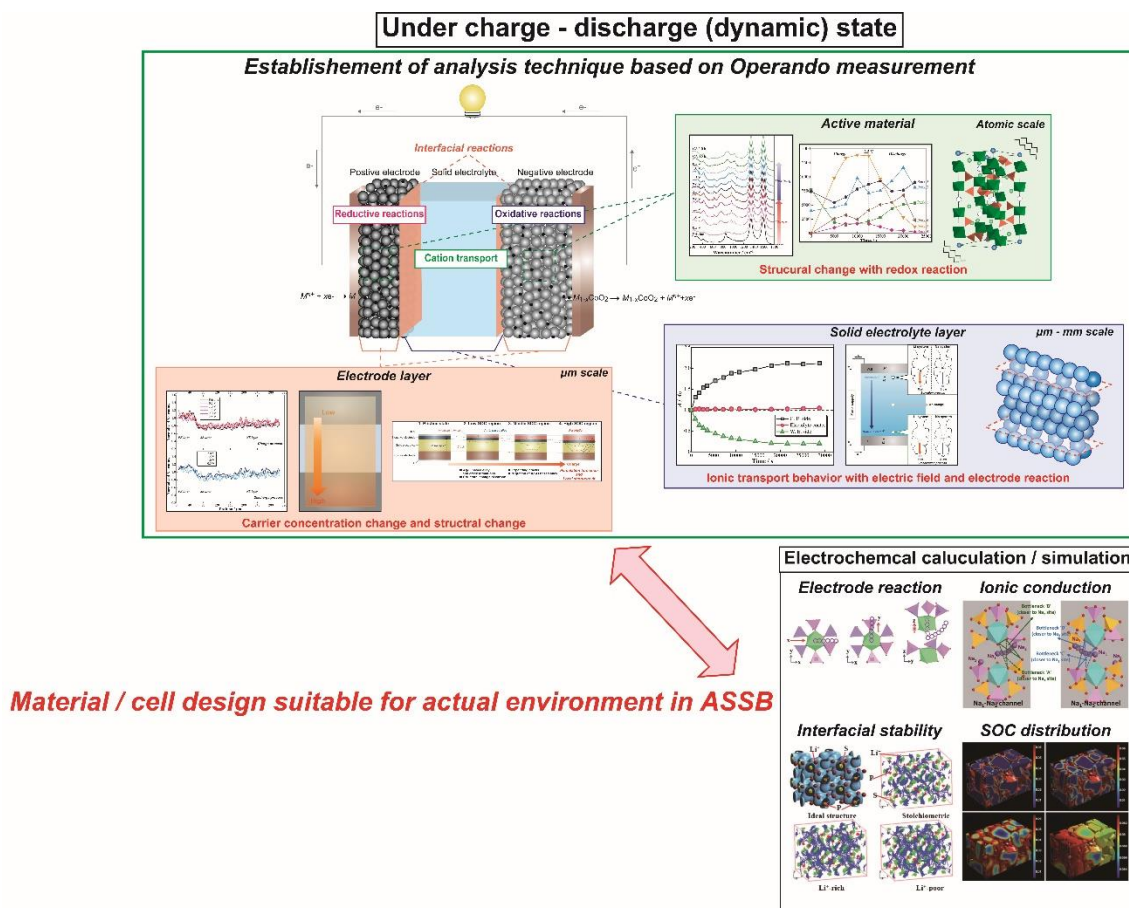


Figure 7-1. Schematic image of correlation between multi-Operando analysis method in experimental and electrochemical simulation in computational chemistry, toward material / cell design for actual environment in ASSB via overall understanding of battery reactions.

研究業績

【本博士論文を構成する筆頭著者論文】

- (1) **K. Hiraoka**, M. Kato, T. Kobayashi, S. Seki, Polyether/ $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Composite Solid Electrolytes for All-Solid-State Sodium Batteries, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 21948 (2020).
- (2) **K. Hiraoka**, M. Inoue, K. Takahashi, K. Hayamizu, M. Watanabe, S. Seki, Analysis of Ionic Transport and Electrode Interfacial Reaction, and NMR One-Dimensional Imaging of Ether-Based Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 060501 (2021).
- (3) **K. Hiraoka** and S. Seki, *Operando* Raman Spectroscopy for Evaluating Concentration Changes in Li- and Na-Based Solid Polymer Electrolytes, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 11864 (2023).
- (4) **K. Hiraoka**, K. Yamamoto, T. Kobayashi, T. Sakamoto, S. Seki, Multi-Scale Analysis Combined *Operando* Elemental/Spectroscopic Measurement Techniques in Oxide-Type All-Solid-State Na Batteries, *Energy Environ. Mater.*, e12821 (2024).

【共著者論文】

- (5) M. Kato, **K. Hiraoka**, S. Seki, Investigation of the Ionic Conduction Mechanism of Polyether/ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Composite Solid Electrolytes by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 070559 (2020).
- (6) S. Wakita, Y. Sugahara, M. Nakamura, S. Kobayashi, K. Matsuda, C. Takasaki, M. Kimura, Y. Kida, M. Uehara, E. Tabata, **K. Hiraoka**, S. Seki, V. Matoska, O. Bauer, F. Oyama, Mouse acidic chitinase effectively degrades random-type chitosan to chitoooligosaccharides of variable lengths under stomach and lung tissue pH conditions, *Molecules*, **26**, 6706 (2021).
- (7) Y. Yokomaku, **K. Hiraoka**, K. Inaba, S. Seki, Solid Gel Electrolytes with Highly Concentrated Liquid Electrolyte in Polymer Networks and Their Physical and Electrochemical Properties and Application to Sodium Secondary Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 040535 (2022).
- (8) S. Uchiyama, S. Uemura, **K. Hiraoka**, Y. Kimura, S. Seki, Corrosion and degradation behavior of aluminum and copper refrigerant piping, *Materials and Corrosion*, **74**, 344 (2023).
- (9) Y. Otake, **K. Hiraoka**, K. Takahashi, S. Ohashi, M. Matsuyama, Y. Kato, S. Seki, Effects of Molecular Structure of Cross-Linked Solid Polymer Electrolytes on Ionic Conduction Behavior, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 040510 (2023).
- (10) T. Ono, **K. Hiraoka**, T. Kobayashi, K. Yamamoto, S. Seki, Degradation Analysis of Oxide-Based All-Solid-State Na Batteries by *Operando* Raman Spectroscopy, *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**, 6194 (2023).

- (11) T. Sawahashi, K. Hiraoka, S. Seki, Concentration shift experiment with an electrode of active material for precise electrochemical analysis, *RSC Adv.*, **13**, 21667 (2023).
- (12) U. Tsunoda, K. Hiraoka, Y. Kobayashi, T. Kunimi, S. Seki, Degradation suppression effect of amorphous-hard-carbon-bundled Si-based negative electrode, *Mater. Adv.*, **4**, 4436 (2023).
- (13) Y. Kanai, K. Hiraoka, M. Matsuyama, S. Seki, Chemically and Physically Crosslinked Inorganic / Polymer Hybrid Solvent-free Electrolytes, *Batteries*, **9**, 492 (2023).
- (14) Z. Maeno, H. Koiso, T. Shitori, K. Hiraoka, S. Seki, N. Namiki, Syngas production by chemical looping dry reforming methane over Ni-modified MoO₃/ZrO₂, *Chem. Asian J.*, **19**, e202301096 (2023).
- (15) Y. Yokoyama, R. Masui, K. Hiraoka, M. Watanabe, S. Seki, Single cationic conduction under anion-blocking conditions in sodium ionic liquids: Na[(((FSO₂)₂N)_x((CF₃SO₂)(FSO₂)N)_{1-x})], *J. Electrochem. Soc.*, **171**, 050525 (2024).
- (16) T. Ichikawa, K. Hiraoka, S. Seki, Interfacial modification of NaCoO₂ positive electrodes with inorganic oxides by simple mixing and the effects on all-solid-state Na batteries, *RSC Adv.*, **14**, 19726 (2024).

【総説・解説】

- (1) 関 志朗、高橋 圭太郎、石野 優貴、加藤 優輝、平岡 紘次、齊藤 貴洋、高羽 洋充、渡邊 正義、目的・用途に応じた高性能蓄電池用電解質の設計、*分離技術*、**48**、236 (2018).
- (2) 平岡 紘次、加藤 優輝、関 志朗、高分子/無機複相固体電解質の作製とその物性、*全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス*、*評価技術*、**4**、2048 (2020).
- (3) 関 志朗、高橋 圭太郎、平岡 紘次、釜谷 美則、高羽 洋充、梅林 泰弘、高性能蓄電池の開発に資する分析・分光技術、*Jasco Report*、**64**、20 (2022).
- (4) 平岡 紘次、角田 宇蘭、小林 和義、国実 貴夫、関 志朗、非晶性炭素被覆 Si 系負極を用いた劣化抑制効果、*EV 用電池の安全性向上、高容量化と劣化抑制技術*、5-4 (2023).

謝辞

本研究を進めるにあたり、非常に多くの方々から温かい御指導・御鞭撻を賜りました。ここに、心より深く御礼申し上げます。

工学院大学 関 志朗准教授には研究室設立一年目から修士・博士課程を通して、真心のある熱心な御指導・御鞭撻を賜りました。民間企業から退社し、博士課程へ入学する際にも温かく迎え入れていただき、深く感謝申し上げます。研究活動を進めるための「いろは」や研究者としての考え方・在り方等、公私共に御指導いただいたことを挙げればきりがありません。常に全力で魂のある御指導いただき、人として・研究者としても大きく成長できたように思います。また、博士課程の中でも御心配をお掛けすることも多く、その度に励ましの御言葉や御指導を賜りました。改めまして、ここに最大限の謝意を表します。また、博士号取得に関して、多大な御迷惑をお掛けし、お詫び申し上げる次第でございます。今までのいただいた御恩を一日でも早くお返し出来るよう、今後とも精進して参ります。

一般財団法人 ファインセラミックスセンター 山本 和生主席研究員には博士 1 年より 3 年間に渡り、非常にご丁寧な御指導をいただき深く感謝申し上げます。特に、先端計測により電池反応を”観察”することの面白さ・意義を御教示いただきました。常に面白くも温かい御言葉をお掛けいただき、お会いする度に元気をいただき大変励まされておりました。また、細かい部分までお気遣いいただくことも多く、ご心配をお掛けすることもあり大変申し訳ございませんでした。今後の研究や仕事で少しでも御恩をお返し出来たらと思いますので、何卒宜しくお願い申し上げます。

工学院大学 阿相 英孝 教授、坂本 哲夫 教授には博士論文の御指導で大変お世話になり、深く感謝申し上げます。阿相 英孝 教授には修士課程より副指導教員として御指導賜ることができ、幅広い視野からのご知見や文章での表現方法等の多くを勉強させていただきました。また、博士課程入学後にもお会いする度に温かい御言葉をいただき、大変ありがとうございました。坂本 哲夫 教授には電池分析の機会を通じて、非常に多くのご知見を伺わせていただき、普段より、蓄電池・分析化学・材料分野だけでなく、世界・社会情勢等も含めた研究者としてのお考えをお教えいただき大変ありがとうございました。

同期や後輩を始めとした研究室の学生には、一緒に実験や議論をする機会が多く、日頃より刺激を受けておりました。また、研究室内では公私共に様々な話や行事、出張を通じて多くの思い出を作っていただきました。深く御礼申し上げます。

最後となりますが、父 典夫、母 佐知子にはいつも心配を掛けてしまいました。親不孝な息子でありながらも、金銭面的・精神的にも最後まで支えていただきました。心より感謝申し上げます。お返し出来ない程の恩がありますが、徐々にでもお返しして参りたいと思います。長い学生生活を応援していただき、大変ありがとうございました。

非常に楽しく多くのことを学ばせていただいた研究室での生活・研究をお支えいただいた皆様に、重ねまして深く御礼申し上げます。大変ありがとうございました。2024 年 9 月