九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Glass-Assisted Sintering of NASICON-Type Ceramics toward Oxide-Based All-Solid-State Sodium-Ion Battery

王, 赫

https://hdl.handle.net/2324/2236188

出版情報：九州大学, 2018, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

KYUSHU UNIVERSITY

（様式２）

氏　　名　：　　王　赫

論　文　名　　：Glass-Assisted Sintering of NASICON-Type Ceramics toward Oxide-Based All-Solid-State Sodium-Ion Battery (酸化物系全固体ナトリウムイオン電池にむけたナシコン型セラミックスのガラス補助焼結)

区　　分　：　　甲

論　文　内　容　の　要　旨

酸化物系の物質で構成された酸化物全固体電池は、従来の有機電解液を有するリチウムイオン電池の抱える可燃性の問題を解決できる。また現在研究が進んでいる硫化物系の全固体電池と比較しても、大気との反応による硫化水素の分解生成物がなく、安定性と安全性に優れている。ゆえに酸化物全固体電池は、その堅固性と簡略の構造の特徴と相まって、電子デバイスへ直接実装、過酷環境、ウェアラブルデバイスでの使用など幅広い可能性を有している。従来、これらの電池における伝導キャリアーは Li^+イオンが主流であったが、これを Na^+で代替する事は、一般に電池のエネルギー密度の低下をもたらすが、引き換えに低コスト化が達成できるなど、様々な優位性が得られる事が示されてきており、酸化物全固体の Na イオン電池の検討にも価値があると認められる。

本論文では、ナシコン構造を有する $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (NZSP)が室温で 10^{-3}S cm^{-1} 以上の、Li 系の競合材料と比べても高いイオン伝導を有する事と、$Na_3V_2(PO_4)_3$ (NVP)が同様のナシコン構造を有していて、優れた Na^+イオン電池向け電極活物質であると共に、V^{4+}/V^{3+}と V^{3+}/V^{2+}の高電位と低電位での電気化学容量を有する事に着目している。この二つの相を積層した緻密セラミックスからなる酸化物系全固体 Na^+イオン電池を目指し、その実現に不可欠な低温焼結と共焼結に対して、$60Na_2O$-$10Nb_2O_5$-$30P_2O_5$ (NNP)リン酸塩系ガラスの焼結助剤の効果を明らかにした。また、低温共焼成のためのスパークプラズマ焼結(SPS)法と、積層化のためのテープキャスト法に必要な知見と、それらによって得られる材料の電気化学特性を明らかにした。

第一章では、本論文の背景および目的を述べた。

第二章では、NZSP の焼結と電気化学特性に及ぼす NNP ガラスの添加と SPS 法の効果について明らかにした。ガラス無添加で常圧焼結の場合は、95%以上の相対密度を得るためには、1270 °C の焼結温度を有していたのに対して、SPS 法と NNP ガラス助剤の導入により、焼結温度を 200 °C 以上低下させ、とりわけガラス助剤の寄与が大きい事を見出した。NNP ガラスの最適な添加量は 5 wt.%であり、1045 °C での SPS によって得られたセラミックスでは、室温で 1×10^{-3} S cm^{-1} の全イオン伝導度と 0.32 eV の活性化エネルギーを示し、従来の無添加常圧焼結のものと遜色ない性能が得られる事を示した。また焼結により $NaNbO_3$ 結晶の第二相が生成するものの、NNP ガラスの残りの成分は NZSP 母相に取り込まれることを見出した。

第三章では、NNP ガラスを添加した NZSP にテープキャスト法を適用して、約 35 μm 厚の緻密セラミックスシートを作成できる事を示している。NNP ガラスを添加しない場合は、1230 °C の焼結においてもガス透過性のない緻密セラミックスシートが得られないのに対して、5–10 wt.%の NNP ガラス添加と 1000-1100 °C の焼結により、ガス透過性の無い透光性を有するシートが得られる事を

示した。5 wt.%添加 1100 °C での焼成により、最も高い室温での全イオン電導度 4.4×10^{-4} S cm^{-1} を得た。

第四章では、テープキャスト法による NVP セラミックスシートの緻密化においても、同様に NNP ガラス添加が有効である事と、NVP セラミックスシートの電気化学特性および、シート化された NVP の単相電池としての機能を明らかにした。NVP においては、5 wt.%の NNP ガラス添加と 920–1000°C の焼結温度が緻密化に有効であり、最高で 85%の相対密度を得た。5 wt.%添加、920 °C で焼結された試料では、室温で 2.9×10^{-5} S cm^{-1} と、既報に比べ約 3 桁高い伝導度が得られる事を示した。また、0–1 V の範囲の直流分極測定から、この電圧条件下では輸率 0.99 以上の純粋な Na^+ イオン伝導体として振る舞う事を明らかにした。約 35 μm 厚の NVP シートに電極を形成したのみの「単相電池」では、電圧掃引により、1.7 V を中心に酸化還元電流が観測され、NVP シート内の二つの電極側で V^{4+}/V^{3+}と V^{3+}/V^{2+}の酸化還元反応が起きていることが確認された。この際の充電容量(~45 μAh)は、NVP の活物質としての利用率~30%に相当し、既報のセラミックバルク体での同様の検討に比べて飛躍的に高く、セラミックシート化の効果が示された。一方、上記条件でのクーロン効率は~40%と低く、また充電容量を抑える事によってクーロン効率が 85%まで増加した事から、シート内での V^{4+}/V^{3+}と V^{3+}/V^{2+}の酸化還元の領域の重複と、その領域での自己電荷補償が生じていると結論した。

第五章では、第三章と第四章でのテープキャスト法による最適作成条件の知見と、第四章での自己補償の結論を受け、自己補償防止の為の NZSP 電解質層を挟んだ、NVP/NZSP/NVP のテープキャストシート積層体の一体焼成について検討した。それぞれ 5 wt.%の NNP ガラスを添加した NVP と NZSP による 3 相積層体を 1000 °C で焼成する事でモノリスが得られ、全電気伝導度は両相の伝導度の合成に近い値を示し、両相間の反応を抑制し得る事を示した。

第 6 章では、第一章から第五章までを総括した。

〔作成要領〕

１．用紙はＡ４判上質紙を使用すること。
２．原則として，文字サイズ１０．５ポイントとする。
３．左右２センチ，上下２．５センチ程度をあけ，ページ数は記入しないこと。
４．要旨は２，０００字程度にまとめること。
（英文の場合は，２ページ以内にまとめること。）
５．図表・図式等は随意に使用のこと。
６．ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。