

博士学位論文

酸化物系全固体電池への応用を目指した
ナトリウムイオン伝導性ガラスセラミックスに関する研究

工学院大学大学院 工学研究科 化学応用学専攻 博士課程

川田 耕司

<要旨>

第1章 序論

21世紀の環境・エネルギー問題の解決に貢献すべく、効率的なエネルギー変換を目指したりチウムイオン電池が広く普及しており、携帯電話やノートパソコンなどの小型電源から電気自動車や電力貯蔵など大型電源としての用途への応用にも期待されている。しかしながら、大型電源への利用に向けて解決すべき課題がいくつかあり、リチウムの原料価格高騰、資源枯渇が懸念されており、地殻中に豊富に存在し安価な材料であるナトリウムを使用したナトリウムイオン電池が次世代電池として注目されている。また、現在のリチウムイオン電池には可燃性の有機電解液を使用しているため、電液漏れに伴う発火や爆発の危険性が深刻な問題となっている。この問題を解決するために不燃性の無機固体電解質を使用した全固体電池が注目を集めており、大容量な次世代電池として期待されている。固体電解質を使用することで、液漏れや発火などの恐れがなくなるため、安全性は大幅に向上し、また水分を使わないので温度変化にも強く、温度変化の激しい宇宙でも使うことができるとされている。固体電解質はサイクル特性に優れていることから長寿命化における課題も少ないと考えられる。また、電解質・電極の組み合わせにおいて、可能な電位領域（電位窓）の広さから、エネルギー密度向上の可能性が期待される。

Na イオンをキャリアとする固体電解質は、従来 β “アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{-}7\text{Al}_2\text{O}_3$) や NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) といったセラミックス（焼結体）が多く研究されてきたが、私たちは $\text{Na}_2\text{O}\text{-R}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Rare Earth}$) 系ガラスセラミックスに着目し研究を行っている。 $\text{Na}_2\text{O}\text{-R}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスセラミッ

クスは、組成や結晶化温度によって $\text{Na}_3\text{RSi}_3\text{O}_9$ (N3 型)、 $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ (N5 型)、 $\text{Na}_9\text{RSi}_6\text{O}_{18}$ (N9 型) の 3 つの結晶相を持ち、中でも N5 型は SiO_4 四面体の 12 員環同士を希土類元素 R で結合した隙間が 3 次元のトンネル構造となり、 Na^+ をキャリアとした安定で高いイオン伝導性を持つことが知られている。高いイオン伝導性を有する N5 型ガラスセラミックスの固体電解質としての特性は数多く研究されてきたが、全固体電池としての電極界面との反応や充放電特性などの電池特性の評価は行っていない。そこで、本研究では全固体ナトリウムイオン電池創製に向け、固体電解質として N5 型ガラスセラミックスを用いて電池特性の評価を行い、新規ナトリウムイオン伝導性固体電解質を開発することを目的とする。本研究で用いている合成プロセスは、ガラスを作製してから熱処理を行うガラス結晶化法であるため、成形性も高く、粒界制御も容易で、ガラス化可能な元素も多く、置換固溶も容易に行えるメリットがある。

本論文は、第 1～6 章で構成されている。

第 1 章では序論として、本研究の背景と研究方針、目的を明らかにし、これまで研究されてきた $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの背景から全固体電池、ナトリウムイオン伝導性固体電解質の概要について述べた。

第 2 章では、 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの構成元素である SiO_4 四面体に着目した研究に関して、4 価の Si に対し、3 価、5 価元素で一部を置換することで、化学両論組成においてキャリアである Na^+ の量が増加さらに伝導パスのサイズが変化することでイオン伝導に影響を及ぼすと考え、Si の一部を価数、イオン半径の異なる B、Al、Ga、P で一部置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Si を置換する元素の違いによる影響を検討した。

第 3 章では、 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの構成元素である YO_6 八面体に着目した研究に関して、3 価の Y の一部をイオン半径の異なる希土類元素 Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb に置換、または同型の八面体構造を有する 3 価の Fe、4 価の Zr に置換することによって、イオン半径、価数の異なる元素で置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Y を置換する元素の違いによる影響を検討した。

第 4 章では、結晶化温度・時間など結晶化熱処理を制御し、結晶粒や粒界など微構造に着目した研究に

関して、幅広い N5 型生成範囲を持つ組成として希土類元素に Y、Si 置換元素として P を用いた系において、結晶化温度、時間を変化させ、結晶粒（核）の数、結晶粒のサイズを制御し、合成したガラスセラミックスの Na⁺伝導性に及ぼす微構造の影響を検討した。

第 5 章では、全固体ナトリウムイオン電池創製に向けて、高いイオン伝導性を有する N5 型ガラスセラミックス固体電解質を使用した全固体電池としての電極界面との反応や充放電特性などの電池特性に関して、固体電解質として N5 型ガラスセラミックスを用いて、Na 金属とのインピーダンス測定による電極界面特性、CV/LSV 測定による電気化学的安定性の評価を行い、全固体ナトリウムイオン電池特性の評価を行った。

第 6 章では、本研究で得られた主要な成果、知見をまとめ、今後の課題、展望を示したうえで、本論文の総括とした。

第 2 章 Na₅YSi₄O₁₂型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす Si サイト置換の影響

Na₅YSi₄O₁₂型ガラスセラミックスの構成元素である SiO₄四面体に着目した研究に関して、4 価の Si に対し、3 価、5 価元素で一部を置換することで、化学両論組成においてキャリアである Na⁺の量が増加さらに伝導パスのサイズが変化することでイオン伝導に影響を及ぼすと考え、Si の一部を価数、イオン半径の異なる B、Al、Ga、P で一部置換した N5 型単一相ガラスセラミックスを合成し、Si を置換する元素の違いによる影響を検討した。伝導度は、Si の一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど高い伝導度を示した。また、格子定数に関しては、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸と単位格子体積すべてが大きくなることが分かった。このことから、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸は広がり、SiO₄四面体の 12 員環同士が近づき、その結果、伝導パスが収縮し伝導度は低い値を示し、Si の一部を置換する元素のイオン半径が小さくなるほど、伝導パスが広がるため高い伝導度を示したと考えられる。結晶成長の活性化エネルギーは、Si の一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ減少していることが分かった。これに伴い、結晶粒の大きさが、Si の一

部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、結晶粒が大きくなっているものと考えられる。

第3章 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼすYサイト置換の影響

$\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスの構成元素である YO_6 八面体に着目した研究に関して、3価のYの一部をイオン半径の異なる希土類元素Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Ybに置換、または同型の八面体構造を有する3価のFe、4価のZrに置換することによって、イオン半径、価数の異なる元素で置換したN5型単一相ガラスセラミックスを合成し、Yを置換する元素の違いによる影響を検討した。伝導度は、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど高い伝導度を示した。これは、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、伝導パスが広がるため高い伝導度を示したと考えられる。格子定数に関しては、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a軸、c軸と単位格子体積すべてが大きくなることが分かった。このことから、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、a軸、c軸は広がり、 SiO_4 四面体の12員環同士が離れ、その結果、伝導パスが拡大することが考えられる。結晶成長の活性化エネルギーは、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるにつれ大きくなることが分かった。よって、結晶粒の大きさが、Yの一部を置換する元素のイオン半径が大きくなるほど、結晶粒が大きくなっていることが考えられる。

第4章 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす結晶化条件の影響

構成元素である希土類元素にY、Si置換元素としてPを用いた組成において、結晶化温度(核成長温度)が900~1100°Cの範囲すべてにおいてN5型単一相の結晶相が得られた。結晶化温度が低いほうが高い伝導性を示していることが分かった。これは、低温で結晶化することによって、試料のポーラス化・溶解などのリスクを下げ、試料形状が最適であったと考えられる。また、この結果より、微構造の影響を検討する際の結晶化温度をN5型が生成する温度範囲の中で最も低い900°Cとした。核生成時間を6、25、50、100、150、200h(600°C)と変化させて、それぞれ核成長時間を5h(900°C)で結晶化したガラスセラミ

ックスすべてにおいて、N5 型単一相の結晶相が得られた。核生成時間が長くなるにつれて伝導度が減少していることが分かった。特に、核生成時間が 25h 以上では急激に伝導度が減少し、核生成時間が長くなるにつれて、粒内、粒界ともに減少しているが、粒界の変化が顕著で、粒内の伝導度に比べ粒界の伝導に大きく影響していることが分かった。このことから、結晶粒の SEM 観察を行ったところ、核生成時間が長くなるほど、多くの核は生成しているが、それに伴い、結晶粒の成長が妨げられるほど、緻密な結晶体になり、粒界成分であるガラスマトリックス相が減少しているため、伝導度が顕著に減少していると考えられる。核生成時間を 6h (600°C)、核成長時間を 5、25、50、100、150、200h (900°C) でそれぞれ結晶化したガラスセラミックスすべてにおいて、N5 型単一相の結晶相が得られた。核成長時間が長くなるにつれて伝導度が増加し、核成長時間が長くなるにつれて、粒内の伝導度は増加し、粒界の伝導度は減少しているが、粒内の伝導に大きく影響していることが分かった。このことから、結晶粒の SEM 観察を行ったところ、核成長時間が長いほど、結晶粒が大きく成長し、それに伴い、粒内の伝導度が増加していると考えられる。

第 5 章 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックス固体電解質を用いた全固体電池評価

高いイオン伝導性を有する N5 型ガラスセラミックス固体電解質を使用した全固体電池を構成する負極材料として Na 金属が挙げられるが、酸化物 Na 固体電解質として古くから研究されている β -アルミナや NASICON といったセラミック焼結体（多結晶体）では Na 金属との界面抵抗が大きく、良好な界面形成が望まれる。そこで本研究では固体電解質に Na 金属を貼り付けたのちに、融点に近い 95°C でエージングすることで、Na 金属の融解が起これ、固体電解質との良好な界面を形成でき、界面抵抗を低減化することを検討した。Na 金属箔でガラスセラミックス固体電解質を挟んだ対称セルを組み、95°C にてエージングを行った結果、徐々に界面抵抗値が減少し、125h で安定化することが分かった。同様の試験を NASICON でも実施した結果、5h 保持するだけで初期抵抗値と比較して 3 倍程度の抵抗値に増加しており、界面安定化することなく、界面で副反応が起き、界面抵抗が増加したと考えられる。50h 以上では粒界に侵食した

Na 金属 (デンドライト) による短絡が発生した。このことから、焼結体のような粒界のないガラスセラミックスを用いることで Na 金属との高温での界面安定化が可能であることが分かった。

また、耐還元性試験の結果、Na の Au 電極への析出反応 ($\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$)、Au 電極に析出した Na の溶解反応 ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$) に伴う電流応答がそれぞれ観測され、N5 型ガラスセラミックス固体電解質を介して、Na の溶解/析出反応が可逆的に行われていることが分かった。耐酸化性試験の結果、2.0~10.0 V (vs. Na/Na⁺) の電位範囲にて N5 型ガラスセラミックス固体電解質の酸化分解に伴う電流応答は観測され、Na 金属の電位に対して酸化側において 10 V (vs. Na/Na⁺) まで電気化学的に安定であることが分かった。

最後に、N5 型ガラスセラミックス固体電解質を用いた全固体ナトリウムイオン電池の性能を評価するために、正極に NaCoO₂ (NCO)、負極に Na 金属とし、[Na | N5GC | NCO]電池の定電流充放電試験を行った結果、初期充放電過程 (1st サイクル) において、97 mAh g⁻¹ の放電容量を示した。2nd サイクル以降は充放電するにつれて容量低下する結果となった。サイクル特性が低い要因として、活物質の失活 (構造変化) や高電位下による P(EO/MEEGE) の C-O 結合の切断による正極の劣化に伴い、容量低下が見られた。サイクル特性に課題はあるものの、固体電解質に N5 型ガラスセラミックスを用いた全固体ナトリウムイオン電池としての動作を確認した。

第6章 総括

N5 型ガラスセラミックスの結晶構造中 Si サイト、Y サイトの収縮・膨張における伝導機構の解明、伝導度の変化から結晶化の最適化、結晶化温度、時間の伝導度の影響に関して研究を行い、得られた成果、知見に基づき合成した N5 型ガラスセラミックスを固体電解質として使用した全固体電池の電極界面との反応や充放電特性などの電池特性の評価を行った。

N5 型結晶構造において、Si サイトのイオン半径が小さくなるほど、a 軸、c 軸は縮小し、SiO₄ 四面体

の 12 員環も縮小した結果、伝導パスが拡大し、また Y サイトのイオン半径が大きくなるほど、a 軸、c 軸は広がり、 SiO_4 四面体の 12 員環同士が離れた結果、伝導パスが拡大し、ともに伝導度が向上する傾向が見られた。P や Zr で置換した組成においては、価数の違いにより化学両論組成においてキャリアである Na^+ の量が減少し、キャリアイオンの占有率に違いが生じるうえに、非架橋酸素との引き付け合いに違いが生じ、最も伝導度が高い結果となったと考えている。

固体電解質にガラスセラミックスを用いることで β'' アルミナや NASICON などの他の酸化物ナトリウム固体電解質では使用が難しい Na 金属を負極に使用することが可能であり、N5 型ガラスセラミックス (固体電解質)、 NaCoO_2 (正極)、Na 金属 (負極) を用いて、全固体ナトリウムイオン電池としての動作を確認した。

以上のことから、N5 型ガラスセラミックスが第 3 の酸化物ナトリウム固体電解質として有用な材料であるとともに、本研究から得られた成果、知見をもとに新しいイオン伝導体の材料設計プロセス、さらに全固体ナトリウムイオン電池の主要構成材料として有用であると考えられる。

<目次>

第1章 序論.....	3
1.1 はじめに.....	3
1.2 二次電池.....	5
1.3 全固体電池.....	6
1.4 固体電解質.....	7
1.4.1 ナトリウムイオン伝導性固体電解質.....	8
1.4.2 酸化物系固体電解質.....	9
1.4.3 ガラスセラミックス固体電解質.....	11
1.5 ガラスセラミックス.....	15
1.5.1 ガラスの結晶化.....	15
1.5.2 酸化物ガラスにおける結晶化.....	16
1.5.3 酸化物ガラスにおける結晶核形成温度.....	17
1.5.4 ガラスにおける結晶成長および結晶化.....	18
1.5.5 結晶化の活性化エネルギー.....	22
1.5.6 熱分析による結晶化の速度の解析.....	23
1.5.7 ガラスの核形成と結晶成長.....	23
1.6 本研究の目的.....	28
第2章 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす Si サイト置換の影響.....	29
2.1 緒言.....	29
2.2 実験方法.....	29
2.2.1 使用試薬・装置.....	29
2.2.2 ガラスセラミックスの合成.....	31
2.2.3 ガラスセラミックスの評価.....	32
2.3 実験結果および考察.....	39
2.3.1 前駆体ガラスの特性評価.....	39
2.3.2 ガラスセラミックスの結晶相と微細構造の特性評価.....	49
2.3.3 ガラスセラミックスのイオン伝導性評価.....	55
2.4 結論.....	72
第3章 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす Y サイト置換の影響.....	73
3.1 緒言.....	73
3.2 実験方法.....	73
3.2.1 使用試薬・装置.....	73

3.2.2	ガラスセラミックスの合成.....	75
3.2.3	ガラスセラミックスの評価.....	76
3.3	実験結果および考察.....	83
3.3.1	前駆体ガラスの特性評価.....	83
3.3.2	ガラスセラミックスの結晶相と微細構造の特性評価.....	92
3.3.3	ガラスセラミックスのイオン伝導性評価.....	100
3.4	結論.....	105
第4章	Na₅YSi₄O₁₂型ガラスセラミックスのイオン伝導に及ぼす結晶化条件の影響	106
4.1	緒言.....	106
4.2	実験方法.....	106
4.2.1	使用試薬・装置.....	106
4.2.2	ガラスセラミックスの合成.....	108
4.2.3	ガラスセラミックスの評価.....	109
4.3	実験結果および考察.....	114
4.3.1	ガラスセラミックスの結晶相と微細構造の特性評価.....	114
4.3.2	ガラスセラミックスのイオン伝導性評価.....	119
4.4	結論.....	140
第5章	Na₅YSi₄O₁₂型ガラスセラミックス固体電解質を用いた全固体電池評価	141
5.1	緒言.....	141
5.2	実験方法.....	141
5.2.1	使用試薬・装置.....	141
5.2.2	固体電解質、正・負極電極材料の作製.....	143
5.2.3	Na 対称セルによる電極界面特性の評価.....	144
5.2.4	CV/LSV 測定による電気化学的安定性の評価.....	145
5.2.5	全固体ナトリウムイオン電池の評価.....	145
5.3	実験結果および考察.....	146
5.3.1	Na 対称セルによる電極界面特性の評価.....	146
5.3.2	CV/LSV 測定による電気化学的安定性の評価.....	149
5.3.3	全固体ナトリウムイオン電池の評価.....	150
5.4	結論.....	151
第6章	総括	152