

## 論文審査要旨

### 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

主査 大倉 利典

本論文は、 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  (N5) 型ガラスセラミックスの結晶構造中の Si サイト、Y サイトの収縮・膨張にともなう Na イオン伝導度の変化および伝導機構の解明、結晶化プロセスの最適化に関する研究成果をまとめたものである。さらに、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において、電極界面での反応や充放電特性など、電池特性についても検討を加えている。

本論文は、第 1 章～第 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目的、研究方針を明らかにし、これまで研究されてきた N5 型ガラスセラミックスの概要とナトリウムイオン伝導性固体電解質および全固体電池の研究開発動向について述べた。

第 2 章では、N5 型ガラスセラミックスを構成する  $\text{SiO}_4$  四面体に着目し、4 価の Si に対して 3 価の B、Al、Ga および 5 価の P で一部置換した N5 型ガラスセラミックスを合成し、置換元素がイオン伝導に及ぼす影響を検討した。Si に対してイオン半径の小さい B 置換では高い伝導度を示し、イオン半径の大きい Al、Ga 置換では低い値を示した。格子定数に相関がみられたことから、Si サイトのイオン半径が小さくなることにより、Na イオン伝導パスが拡大したため、伝導度が上昇したと考えられる。5 価の P で置換した試料は、573 K で  $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  オーダーの最も高い伝導度を示した。これは、価数の違いによる電荷補償の関係で、Na 含有量の減少に伴い Na の占有率に違いが生じていること、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$  と  $[\text{PO}_4]^{3-}$  による非架橋酸素の引き付け合いに違いが生じていることが要因として考えられる。

第 3 章では、N5 型ガラスセラミックスを構成する  $\text{YO}_6$  八面体に着目し、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、イオン半径と価数の異なる元素で置換した N5 型ガラスセラミックスを合成し、置換元素がイオン伝導に及ぼす影響を検討した。Y サイトはイオン半径の大きい Nd や Sm 置換では高い伝導度を示し、イオン半径の小さい Yb、Er 置換では低い値を示した。格子定数に相関がみられたことから、Y サイトのイオン半径が大きくなるほど、 $\text{SiO}_4$  四面体の 12 員環同士の距離が広がり、伝導パスが拡大したため、伝導度が向上したと考えられる。また、 $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  組成において  $\text{Fe}^{3+}$  よりイオン半径の大きい  $\text{Zr}^{4+}$  で置換することで伝導度は上昇し、Zr で全置換した  $\text{Na}_4\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$  は最も高い伝導度を示した。

第4章では、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、結晶化条件（核生成時間、核成長時間）を変化させ、結晶粒（結晶核）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イオン伝導性に及ぼす微構造の影響を検討した。核生成時間が長くなるにつれて結晶粒が増え、粒界領域の体積増加に伴って粒界抵抗が高くなり、伝導度が低下した。また、核成長時間が長くなるにつれて結晶粒が大きくなり、粒界領域の体積減少に伴って粒界抵抗が低くなり、伝導度が上昇した。特に粒界抵抗の影響が大きい低温での伝導性に影響を及ぼすことがわかった。

第5章では、全固体ナトリウムイオン電池創製に向け、固体電解質として前章までに検討したN5型ガラスセラミックスを用いて、インピーダンス測定によるNa金属との電極界面特性、CV/LSV測定による電気化学的安定性の評価を行った。Na金属との界面安定性評価の結果、NASICONでは界面安定化しない条件（95℃、150h）において、N5型ガラスセラミックスでは界面安定性が高いことがわかった。CV/LSV測定より、Naの溶解・析出に伴う酸化還元電位がみられ、Na金属に対して10V(vs. Na/Na<sup>+</sup>)まで電気化学的に安定であることが分かった。最後に固体電解質にN5型ガラスセラミックス、正極にNaCoO<sub>2</sub>、負極にNa金属を用いた全固体ナトリウムイオン電池において、60℃にて初期放電容量として97mAhg<sup>-1</sup>の容量を確認した(理論容量の83%)。固体電解質に酸化物系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、展望を示した上で、本論文の総括とした。N5型ガラスセラミックスは「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、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ことを明らかにした。

以上のことから、本論文は博士（工学）の学位請求論文として十分価値があり、合格と判断できる。