



2020年度助成

研究経過・終了報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	通電焼結プロセスによる全固体ナトリウム二次電池用層状構造酸化物固体電解質の創製
研究の結果	<p>全固体ナトリウム二次電池用固体電解質材料として層状構造を持つ酸化物ナトリウムイオン伝導体 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ (NZTO) が期待されている。高イオン伝導率の達成には固体電解質材料の高密度成型が必須であるが、NZTO は焼結時に出発原料中のナトリウム (Na) が揮発しやすく、組成ずれや異相生成が生じやすいことに加え、高密度成型に効果的な焼結手法は現時点で確立されていない。本研究では、通電焼結法を適用し、NZTO の高密度化 (充填率 95% 以上) とイオン伝導率向上 (室温下で 1mS/cm 以上) の達成を目的とした。</p> <p>まず、通常の電気炉焼結において焼結時の Na 揮発を加味して、出発原料中の Na 量を定比よりも 3~10% 過剰組成として NZTO 焼結体試料 (焼結温度 800°C、焼結時間 12 時間) を作製した。得られた試料のナトリウムイオン伝導特性は、出発原料中の Na 過剰量に依存し、Na 過剰量を 7~10% に調整した試料で高い室温伝導率 ($= 0.3\sim 0.4\text{mS/cm}$) が得られた。一方、作製した焼結体の充填率は出発原料の Na 量によらず最大で 85% 程度であり、粒界でのイオン伝導抵抗の寄与が大きいことも確認された。</p> <p>次に、出発原料中の Na 過剰量を調整した仮焼粉末を用いて、通電焼結による NZTO 焼結体の作製を試みた。焼結温度は通常焼結時よりも 100°C 低い 700°C に固定し、20 MPa、60 MPa 加圧条件下で成型した。20 MPa で加圧した場合、得られた焼結体の充填率は 85% 程度であったが、60 MPa で加圧をすることで 90% 以上の高い充填率が得られた。しかし、充填率が向上した後者の室温伝導率は通常焼結体よりも低い値 (0.3mS/cm) に留まっていた。分光分析の結果、焼結時に用いた黒鉛金型から流入したカーボンが試料中に残存し、粒界抵抗成分が増加している可能性が示唆された。通電焼結後に $700\sim 800^\circ\text{C}$ で大気雰囲気下で後熱処理を施すことで、残存していたカーボン由来の不純物量が低減すると共に粒界抵抗も低減し、室温伝導率は $0.5\sim 0.6\text{mS/cm}$ に向上する結果を得た。更に、NZTO 中の Zn の一部を Ni 置換することでも粒界抵抗が低減することを見出し、$0.6\sim 0.7\text{mS/cm}$ の室温伝導率を達成した。</p>
研究発表 (実績)	<p>【論文発表】</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. A. Itaya, K. Yamamoto, R. Inada, Y. Sakurai, Effect of excess Na contents in precursor on the property of $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ ceramic solid electrolyte, <i>Materials Letters</i> 284, 128941 (2021). 2. A. Itaya, K. Yamamoto, R. Inada, Sintering temperature dependency on sodium-ion conductivity for $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ solid electrolyte, <i>International Journal of Applied Ceramic Technology</i> 18, 2085-2090 (2021). 3. A. Itaya, Y. Ono, K. Yamamoto, R. Inada, Characterization of $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ ceramic solid electrolyte densified by hot pressing, <i>International Journal of Applied Ceramic Technology</i> 21, 311-318 (2024). 4. K. Yamamoto, Y. Ono, R. Inada, Characterization of co-fired sodium-ion conductive $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ and $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ with honeycomb layer structure, <i>Heliyon</i> 10, e30691 (2024). <p>【学会発表: 2020 年度: 2 件, 2021 年度: 5 件, 2022 年度: 2 件 (以下, 代表的なものを抜粋)】</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. R. Inada, A. Itaya, Y. Sakurai, Effect of excess Na contents in precursor on the property of $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ ceramic solid electrolyte, <i>Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science (PRiME 2020)</i>, A05-0927, オンライン開催, 2020.10.5. 2. 板谷明浩, 山本一輝, 手島脩作, 稲田亮史, 通電焼結を用いた層状構造ナトリウムイオン伝導体 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ の作製及び特性評価, 日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム, 1PF01, オンライン開催, 2021.9.1. 3. K. Yamamoto, Y. Ono, R. Inada, Characterization of $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$) for oxide-based all-solid-state sodium-ion batteries, 241st Meeting of The Electrochemical Society, Late A2408, Vancouver, Canada, 2022.5.31..

提出期限: 研究期間終了後, すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに, 途中経過をご記入の上, 報告願います。