



## 遷移金属イオンとナトリウムイオンを高濃度に含む結晶化ガラスの機能性

無機材料化学、エネルギー関連化学およびその関連分野

研究者所属・職名： 工学研究科・教授

ふりがな ほんま つよし

氏名：本間 剛

主な採択課題：

- [基盤研究\(B\)「酸化物結晶化ガラス全固体電池を反応場とする遷移金属リン酸塩正極の物性解明」\(2019-2021\)](#)
- [挑戦的研究\(萌芽\)「3d遷移金属高濃度系透明ガラスセラミックスの創製」\(2019-2020\)](#)

分野：無機材料工学

キーワード：結晶化ガラス、全固体電池、光吸収、遷移金属イオン、レーザー

### 課題

#### ●なぜこの研究をおこなったのか？（研究の背景・目的）

リチウムイオン電池（LIB）の大型化によってレアメタルの需給ひっ迫、安全性および環境負荷といった課題が顕在化し、従来の電池構成にとらわれない革新的電池が求められる。全固体ナトリウムイオン電池は上記問題を解決するための革新電池の1つであるが、有望な材料はLIBに比べて圧倒的に少ない。我々はガラスが持つ軟化流動とガラスの結晶化の現象を全固体電池における界面形成に資すると着想し、全固体電池の創製に資するガラス材料探索と結晶化と界面形成機構の解明を進めた。

#### ●研究するにあたっての苦労や工夫（研究の手法）

リン酸鉄ナトリウムガラスはおよそ500℃で軟化を示し、次第に結晶化を示し、全固体電池の正極活物質として機能することが分かっている。材料中の遷移金属イオンは鉄以外にマンガンやニッケルに置換することで放電電池が向上すると期待されるが、ガラスの結晶化による手法はこれまで報告が無かった。またガラスの熱物性によっては、軟化流動と結晶の温度域にミスマッチがあり、簡便な熱処理以外にもレーザー照射等の新たなプロセスを適用した。

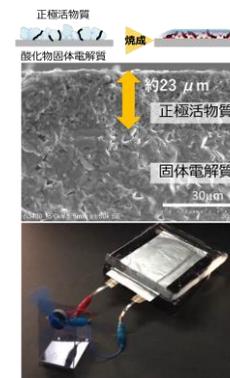


図1 結晶化ガラスによる全固体電池と、材料界面の微構造



## 遷移金属イオンとナトリウムイオンを高濃度に含む結晶化ガラスの機能性

無機材料化学、エネルギー関連化学およびその関連分野

### 研究成果

#### ●どんな成果がでたか？どんな発見があったか？

$\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ で示される塩でMをFeおよびNiに置換した結晶化ガラスにおいて、液系電解液は分解してしまうが、高い電位窓を持つ酸化物系固体電解質を用いることで、最大で4.8Vに酸化ピークを持つことを明らかにした。

(2020年)

我々が保有するシーズの一つに、遷移金属イオンの無輻射緩和による局所加熱プロセスがある。ファイバーレーザーをガラスに集光照射すると、結晶化や溶融現象が誘起する。同手法をリン酸鉄ナトリウムなど活物質の前駆体ガラスにレーザー照射を照射することで、瞬時にガラスを溶融し、固体電解質との接合に成功した。(2021年)

リン酸鉄系以外の材料系で組成探索を進めていたところ、ナトリウム鉄ケイ酸塩ガラスの結晶化において、透明性の高い結晶化ガラスが得られた。熱処理温度によって不可逆な構造相転移を示し、立方晶系の特徴的なX線回折図形を示すことから、熱力学的に準安定な状態で、当局的な屈折率を持つ結晶が形成したと、および鉄イオンの価数は2価が支配的で、これらの条件がそろったことで、可視域で透明な結晶化ガラスが得られたと結論付けた。さらにナトリウムイオン伝導性が比較的高いことも明らかにしている。(2020年)

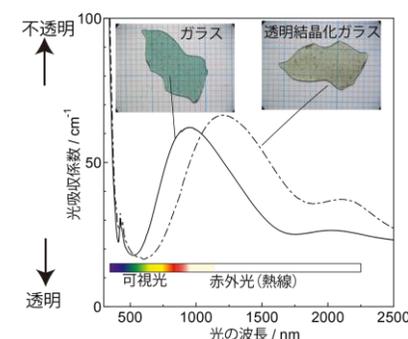
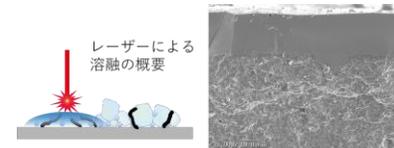


図2 レーザーによるガラスの局所加熱によって形成した固体電解質との界面、および透明結晶化ガラスの光透過性

### 今後の展望

#### ●今後の展望・期待される効果

全固体電池にとって、活物質と固体電解質および助剤との間の堅牢な界面の形成は重要な課題である。本研究では希少金属を用いない酸化物系全固体ナトリウムイオン電池において、レーザー照射による界面形成プロセスの優位性を示すことができた。さらに高い電位窓をもつ固体電解質を用いて、液系電池では達成不可能な4.5Vを超える電気化学的酸化反応を誘起できることを実証した。本研究の成果は正極のみならず、図示する負極界面にも適用可能で、酸化物系全固体電池の課題を解決するだけでなく、磁気光学への応用など、機能性ガラス材料探求の可能性を大いに広げた。

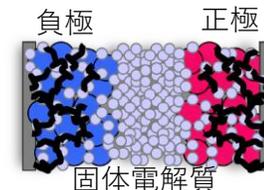


図3 期待される全酸化物固体電池の構造