

# ガラスの結晶化による ナトリウムイオン電池用活物質の合成

長岡技術科学大学 物質生物系

本間 剛

## Synthesis of active materials for sodium-ion batteries by glass-ceramics technology

Tsuyoshi Honma

Department of Materials Science and Bioengineering, Nagaoka University of Technology

### 1. はじめに

結晶化ガラスは前駆体となるガラス材料が、熱処理中に発現する核形成と結晶成長によって得られる結晶体と非晶質を含む複合セラミックスのことを示す。結晶化によって、ガラス単独では発現できない機能が誘起されることから、これまでに結晶化ガラスを用いた数多くの製品が開発されている。本稿では著者らが推進している全固体ナトリウム電池に資する機能性結晶化ガラスの開発に絡めながら、ガラスを含む非晶質材料の結晶化に対する考え方について紹介する。

### 2. 熱履歴による形態および微構造の制御

融液または非晶質状態から熱力学的に安定な

結晶状態に移行する現象が結晶化であるので、必ずしも母材がガラス状態である必要はない。気相体積やゾルゲル法などは熔融法とは異なる非晶質の合成法として良く知られているし、メカノケミカル法もまた広く用いられるようになっている。最近では金属およびセラミックスの分野で、高エントロピー材料など、非結晶に対する呼称が多様化しており、便宜的にこれらをガラスと呼ぶことも増えているようである。図1には一般的な材料が非晶質化あるいは結晶化に至るまでの熱履歴を示した、TTT (time-temperature-transformation) 曲線を示す。結晶化度と熱処理温度、時間の関係はこのようなTTT図で示す。結晶の体積分率は、結晶化ガラスによって異なるが、各種分析手法において、結晶を検出可能な体積分率を超えたものが結晶化したとみなす。1) 一般には結晶の体積分率が $10^{-6}$  (つまり1 ppm) となる線を結んで、曲線よりも左がガラス、右側が結晶化したことを示す。図中の曲線に融点 $T_m$ から温度軸に対して接線を引いて両軸に対して垂線を引いた温

度  $T_n$  と時間  $t_n$  が最も短時間かつ低温で結晶化を起こすことができる。 $T_m$  と  $T_n$  を結んだ直線の傾きが臨界冷却速度 ( $q_c$ ) となり、この傾きよりも高ければ冷却過程で結晶化を抑制することができる。融体の熱容量もまた冷却速度に相関する。バッチ量が多いほど放熱が追いつかず、冷却中に結晶化しやすくなるので、適度な温度設定が必要である。

得られたガラスを電気炉で加熱する場合は試料全体が加熱され、均一核形成あるいは不均一核形成による体積結晶化または表面結晶化が進行する。核形成が優先的に起こる温度帯は結晶成長が優位となる温度帯よりも低い。このため、十分核形成を促進するために2段階の熱処理プロセスを採用することが一般的である。

結晶化の過程では、ガラス転移温度以上に加熱されることから、粘性流動によるガラス（過

冷却液体）自体の形状変化がおり、全体として結晶化ガラスは緻密化していく。ガラスが示す軟化流動は、同種のガラスのみならず、異種のセラミックスとの接合を容易にする。イオン伝導性に注目するならば、良好なイオン伝導性を得るために材料中の界面形成は重要である。図2には熱処理によって起こる  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  ガラスと固体電解質セラミックスとの焼結の概略である。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  と同組成のガラスはナトリウムイオン電池の正極活物質として機能する。約3Vで90mAh/gの容量を発現する。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  ガラスは500℃の熱処理で、軟化流動による固体電解質との一体化と結晶化が誘起する。山内らは同手法によって世界初となる酸化物系全固体ナトリウムイオン電池の試作と動作実証に成功している。2)

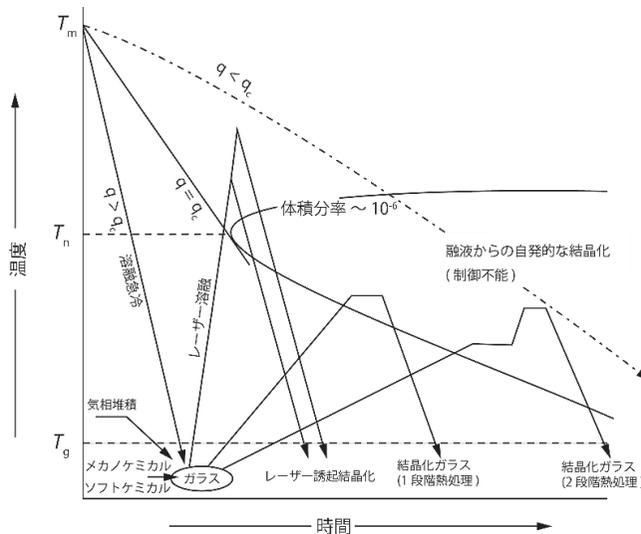


図1 一般的なガラス合成および結晶化ガラス合成における熱履歴



図2 熱処理による  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  と固体電解質との一体化の概略

### 3. ガラスおよび結晶化ガラスにおけるレーザープロセス

$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  ガラスはリン酸塩の含有量が多く、高い粘性を持つことからガラス転移温度以上での軟化による一体化が容易な酸化物であるが、ガラス形成酸化物が少ないような系への適用は、一般に焼成温度と処理時間が長くなる。単独の材料であれば許容されるが、電池のように複数の材料から構成される複合体の場合は、部材間の相互拡散によって意図しない反応を起こすことから、技術的な課題に直面する。著者らはガラスの結晶化のプロセスとして、レーザー光によるガラスの局所熔融と結晶成長を推進してきた。レーザーによるガラス材料の加工の技術と原理は種々提案されているが、透明性を必要としないのであれば、熱的な加工が最も効率が良い手法である。 $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  などの希土類イオンを含有したガラスや、 $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  などの遷移金属イオンを含有したガラスへ連続発振型レーザー（波長  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ）を照射することにより、ガラスに位置選択的かつ局所的な結晶の誘起を確認している。この局所的結晶化のメカニズムは、ガラス中の希土類イオン、遷移金属イオンの光吸収を利用している。照射されたレーザー光が希土類イオンの f-f 遷移、遷移金属イオンの d-d 遷移により吸収され、非輻射緩和することにより熱エネルギーが生じる。この熱エネルギーによって、希土類イオン、遷移金属イオン周辺の原子の再配列が起き、熔融凝固や結晶化が誘起される。レーザー照射に

よって過冷却液体が形成することから着想を得て、本研究ではこのレーザー局所加熱を全固体電池の作製プロセスに適用しようと考えた。具体的には、図3の下に示すように固体電解質基板上に堆積させた活物質にレーザーを照射し、局所的に熔融急冷することで活物質と固体電解質間に界面を形成する手法である。本手法では、レーザー発振の波長と試料に含まれる遷移金属イオンの吸収波長がマッチしていれば、容易に加熱することができ、局所的に瞬間的な加熱、熔融、冷却を達成することができ、固体電解質上の活物質を軟化もしくは熔融することで活物質/固体電解質の接触面積の増大が期待できる。また、レーザー照射速度を制御することが可能であり非常に瞬間的な加熱を行うことができる。長時間焼成する際に問題となる活物質/固体電解質間における材料同士の反応を抑制することが期待できる。加熱後の冷却速度について考えると、通常の熔融急冷法などと比較して速く冷却することができるため、一般的にはガラス化しないような組成の材料もガラス化することが期待できる。

著者らはこれまでに  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaFePO}_4$  および  $\text{NaFeO}_2$  におけるレーザー照射と構造変化および電気化学特性の評価を行った。3) -5)  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  および  $\text{NaFePO}_4$  はレーザー照射によって、容易にガラスを形成することが分かった。メルトプールの熱容量が小さいことから、冷却の過程で結晶化が抑制されたものと考えられる。3), 4) そこで、さらにガラス形成剤であるリン酸 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) を含まない  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  結晶に着

#### 1. 熱処理による一体化



#### 2. レーザー照射による一体化

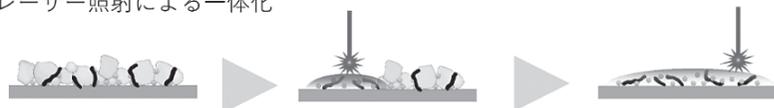


図3 熱処理およびレーザー照射による活物質/固体電解質界面の形成手法

目した。 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>は遷移金属酸化物NaMO<sub>2</sub>(M:遷移金属)である。正極活物質として、遷移金属酸化物の中では、NaCoO<sub>2</sub>、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>などの層状構造を持つ酸化物が広く研究されている。図4には $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>とレーザー照射した $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>の電子顕微鏡像を示す。それぞれ照射方向の表面と、断面方向から観察した。合成した $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>には数 $\mu$ mの結晶の自形が明瞭に観察されることがわかる。粒子間には空隙や粒界があり、固相反応による粒成長が進行していること、空隙を埋めるセラミックス緻密化が進行していないことがわかる。このように、通常の固相合成法により合成した結晶は多くの粒界を有しており、このことが活物質層の内部抵抗の増大に大きく影響を及ぼす。そこで、レーザー照射により $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>を熔融急冷した。レーザー照射部分の表面には、明瞭な粒子や粒界は見られず、 $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>が完全に熔融していることがわかる。断面方向からの観察では、レーザーの照射方向に沿った異方性のコントラストが観察され、融液が急冷される過程で結晶が異方的に成長した可能性が唆される。非晶質相を介した準安定相である $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>の結晶化も確認されており、配向状態とイオン伝導性についてより詳しい評価を進めている。5)

#### 4. まとめ

酸化物系全固体ナトリウム電池のためのガラスおよび結晶化ガラスの開発を通して、それらの物性と構造制御の観点から、結晶化ガラスの設計の基本的な考え方を紹介した。冒頭で述べたように、機能性の結晶化ガラスは、その多くが社会実装されている。全固体電池では正極、固体電解質、負極、および導電助剤と、多様な材料から構成されている。それらを、良好なイオン伝導性を発現して、堅牢な界面を形成するという目的において、ガラスの結晶化は好適であると考えている。また、最近のレーザーの高機能化と低価格化は著しく急速に進んでおり、3Dプリンティングを駆使した積層造形プロセスおよび、新材料開発に弾みがつくと期待している。

#### 参考文献

- 1) J. Deubener et al., J. Non-Cryst. Solids. 501 (2018) 3–10.
- 2) H. Yamauchi et al., Sci. Rep. 10 (2020) 9453.
- 3) M. Hiratsuka et al., Int. J. Ceram. Eng. Sci. 2 (2020) 332–341.
- 4) M. Hiratsuka et al., J. Alloys Compd. 885 (2021) 160928.
- 5) M. Hiratsuka et al., Materials Transactions, (in press)

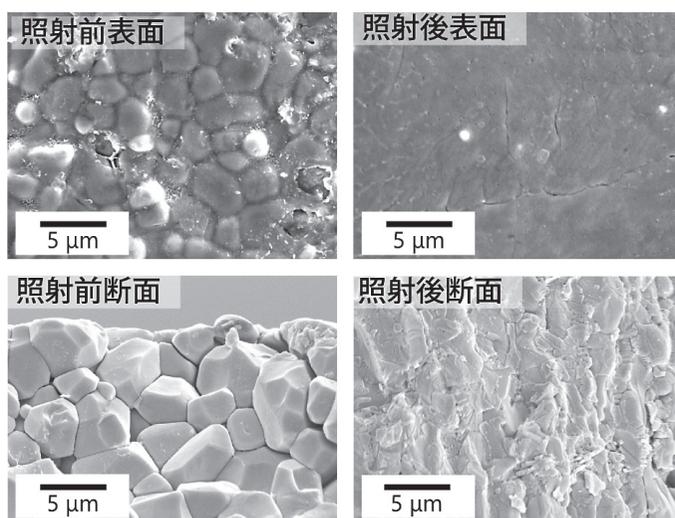


図4 固相反応によって作製した $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>およびレーザー照射後の表面および断面方向から観察した電子顕微鏡像