

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02428

研究課題名（和文）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

研究課題名（英文）Elucidation of physical properties of transition metal phosphate cathode in the oxide glass-ceramic-derived all-solid-state battery

研究代表者

本間 剛（Honma, Tsuyoshi）

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70447647

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：酸化物系ガラスおよび結晶化ガラスによる全固体ナトリウム電池を反応場とすることを基礎にして、新たなガラス及び結晶化ガラスの創製と、固体電解質との界面形成、および正極活物質の本質的な物性の解明を目的とし、遷移金属イオンを含有するアルカリリン酸塩ガラスの結晶化機構と、レーザープロセスによる界面形成を評価した。

Na<sub>2</sub>MP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Fe, Ni)ガラスの結晶化で、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。また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。

研究成果の学術的意義や社会的意義

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。以上、本研究の成果は酸化物系全固体電池の課題を解決するだけでなく、まだ明らかにされていない材料探求の余地を広げた。

研究成果の概要（英文）：We aimed to create new glasses and glass-ceramics and to elucidate the interface formation with the solid electrolyte and the intrinsic properties of the active cathode material based on the all-solid-state sodium battery with oxide and crystallized glasses as the reaction field. The crystallization mechanism of alkaline phosphate glasses containing transition metal ions and the interface formation by the laser process were characterized. It was found that the crystallization of Na<sub>2</sub>MP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Fe, Ni) glass-ceramics decomposes the liquid electrolyte, but the solid electrolyte with a high potential window has an oxidation peak at 4.8V. In addition, the glass was instantly melted and successfully bonded to the solid electrolyte by irradiating the precursor glass of the active material with laser irradiation.

研究分野：材料科学

キーワード：二次電池 全固体電池 ガラス 結晶化 レーザープロセス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、携帯機器用の小型電池だけでなく、近年は電気自動車用の大型蓄電池としても需要が高まっている。大型リチウムイオン電池の市場規模が拡大するにつれ、新たな課題も見えてきた。第一の課題は、電池の安全性である。体積あたりの電池材料の充填量が増え、電池モジュールの放熱特性が悪くなる。その結果、小型電池に比べて安全性の確保が難しくなる。より安全な電池を作るために、全固体電池が有力な選択肢の一つであり、次世代蓄電池の有力候補として注目されている。第二の問題は、リチウムやコバルトなどの希少元素の資源供給が不安定になることである。資源枯渇を心配するほど緊迫した状況ではないが、リチウムイオン電池の原料コストは急激な上昇傾向にある。有望な電池を安価に開発するために、非リチウムイオン電池として様々な電池が提案されている。また、リチウム、コバルト、ニッケル、銅などの貴金属の使用量を削減するためには、ナトリウムイオン電池も有望な代替電池の一つである。

ナトリウムイオン電池はリチウムイオン電池に比べて資源価格の面では優位性があるが、ナトリウムイオンはリチウムイオンに比べて重いことから、仮に同じ構成の電池だとして単純にリチウムイオンを全てナトリウムイオンに置き換えたとしても、必然的にエネルギー密度は低くなってしまふ。また、リチウムイオンに比べてナトリウムイオンはイオン半径が大きいことから、リチウムイオン電池に匹敵する長寿命なサイクル安定性を示す有望な材料はそう多くないのが現状である。しかしながら全固体電池を構築することでエネルギー密度は各段に向上することから、ナトリウムイオン電池を基本構成とする全固体電池が高出力で大容量な次世代電池としての可能性は十分にある。

当研究グループではこれまでに、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ が、電解液系のナトリウムイオン電池 (SIB) において  $88 \text{ mAhg}^{-1}$  (理論容量比の 90%) を示すことを示している。また、全固体電池の開発において、活物質と固体電解質の材料の性能はもちろん、活物質と固体電解質の間にナトリウムイオン伝導性界面を作るプロセスも非常に重要である。我々はさらに、従来の熱処理による手法で、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  結晶化ガラス[1]正極活物質と  $\beta'$ -アルミナ固体電解質で構成される全固体 SIB の作製に成功し[2、3]、プロトタイプセルが室温で動作することを実証した。酸化物系材料による全固体電池の評価を実証できたことで、電解液系では評価できない高電位での電気化学反応の解明が可能になったのである。

### 2. 研究の目的

本研究では酸化物系ガラスおよび結晶化ガラスによる全固体ナトリウム電池を反応場とすることを基礎として、新たなガラス及び結晶化ガラスの創製と、固体電解質との界面形成、および正極活物質の本質的な物性を解明することを目的とし、遷移金属イオンを含有するアルカリリン酸塩ガラスの結晶化機構と、レーザープロセスによる界面形成および再結晶化について評価した。

### 3. 研究の方法

#### 3. 1. ガラス作製と結晶化

正極活物質となるガラスは通常は通常の熔融急冷法によって作製した。原料に酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) とリン酸 2 水素ナトリウム ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) を秤量し、白金るつぼに移したのちに  $1000^\circ\text{C}$  のマッフル炉内で熔融し、融液を鉄板上に流しだすことでガラス体を得た。粉碎したガラスにグルコースを添加し、10% 水素—90% 窒素雰囲気を通じた管状炉内で熱処理を行うことで結晶化ガラスを得た。

#### 3. 2. ガラスおよび結晶化ガラスの物性評価

ガラス及び結晶化ガラスの熱物性は示差熱分析 (リガク TG-8120) によって評価した。結晶化した試料の構造解析に X 線回折法 (リガク ULTIMA IV) を用い、得られたデータについてはリートベルト法により精密化した。微構造の観察には共焦点レーザー顕微鏡 (島津製作所 OLS3000) および走査型電子顕微鏡 (キーエンス VE-8800)、を用いた。試料の電気伝導性は交流インピーダンス法により評価した。一軸加圧により厚さ約 1 mm、直径 13 mm のペレットに成型し、焼結を行った後に、両端に電極を形成することで試料片を得た。室温から  $200^\circ\text{C}$  までの温度範囲でインピーダンスアナライザ (HIOKI IM-3570) を用い周波数が 4 Hz から 5 MHz の範囲でイオン伝導性を評価した。

#### 3. 3. レーザー照射

図 1 はガラスの結晶化における一般的な熱処理とレーザープロセスとの温度履歴の違いを模式的に示している。電気炉の加熱では試料全体が加熱される。ガラスが結晶化する過程でガラス軟化した状態である過冷却液体の粘性に応じて焼結が起こる。結晶化のしやすいガラス、またガラス形成酸化物が少ない組成ほど過冷却状態にいる時間は短い。全固体電池にとって固体電解質と活物質との界面構築はとて重要である。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  ガラスでは結晶化と軟化流動 (過冷却

液体の形成)と固体電解質との界面形成が電気炉による熱処理で達成されるが、その他の材料でも普遍的に起こるものではない。一方で、レーザーによる局所加熱では、瞬間的に融液を形成する温度帯まで温度上昇が起こる。この間に融液同士の凝縮と、固体電解質基板との密着が達成されるだろう。図2にはレーザー照射の概要を示す。熱処理により作製した  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  のペレット表面に、発振波長 1080 nm の Yb ファイバレーザーを集光照射した。ビーム径は 40  $\mu\text{m}$  で、レーザーの出力と走査速度を可変し、ガラス化の有無と形態を評価した。

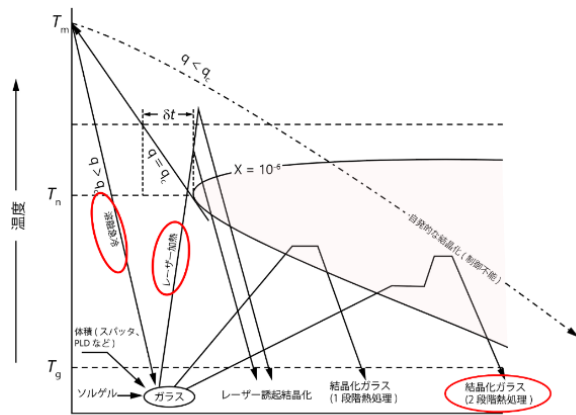


図1 ガラスの各熱処理法の温度履歴と結晶化の概要

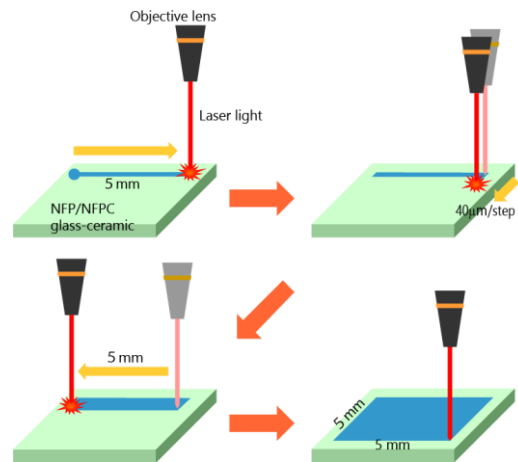


図2 レーザー照射の概要

#### 4. 研究成果

##### 4. 1. $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ (M=Fe, Ni)ガラスの結晶化と電気化学特性

$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  結晶化ガラス以外で、同様な手法で結晶化ガラスができるかという興味から、 $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  に注目した。 $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  は  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  と同じ結晶構造であることから連続した置換組成で評価できる。また  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  の高い酸化還元電位が期待できることから、エネルギー密度の向上も期待できる。

図3には  $\text{Na}_2\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ガラスの試料外観を示す。いずれも目視と X 線回折および熱分析からガラス状態であることを確認している。 $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  ガラスのガラス転移温度とガラス結晶化温度間でそれぞれ熱処理を行った。熱処理後の試料の粉末 X 線回折パターンを図4に示す。これまでの研究で、 $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  は  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  と同じ安定相と準安定な2つの構造多型を持ち、ガラスを種々の温度帯で熱処理することで選択的に合成できることが分かっている。490°Cで熱処理した試料から結晶化が開始した。さらに熱処理を上げて同様なパターンであることから、 $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  のような構造多型を形成することは無く、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  ガラスの結晶化機構に類似していることが分かった。この他に  $\text{Na}_2\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  の x つまり、鉄とニッケルの割合を変えた組成でも評価したが、格子パラメータはそれぞれの中間的な値を示し、固溶体を形成していることが分かった。

ナトリウムイオン電池の正極活物質としての特性を評価した。放電電圧が 3.0 V の  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  に対して  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  は高い放電電圧が期待できる。ところが一般的な電解液を用いた電池で評価しても 4.5 V 近傍で電解液の分解が進行してしまう。そこで、リン酸ナトリウム  $\text{NaPO}_3$  ガラスを固体電解質として、全固体電池を試作して、充放電特性を評価することにした。図5には初回の充電曲線を示す。現状では内部抵抗の高さに課題があるが、4.2 V、4.6 V および 4.8 V にニッケルイオンの酸化ピークを確認することができた。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  を用いて試作した全

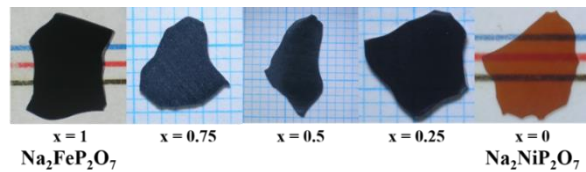


図3  $\text{Na}_2\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ガラスの外観

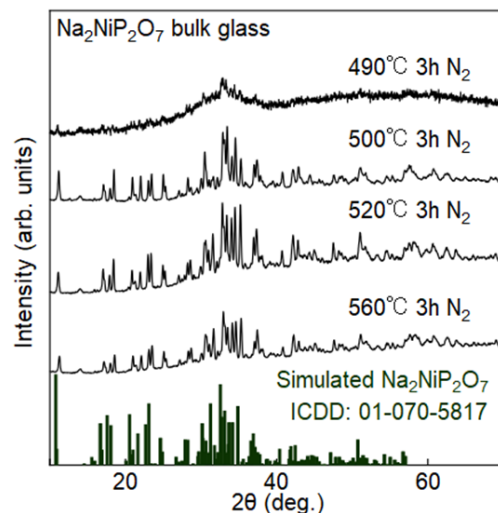


図4  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  ガラスを各温度で熱処理した後の X 線回折パターン

固体電池は 9.0 V までの充電で 3.0 V 以上では明確なプラトーが確認できていないが、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  と同程度のナトリウム脱挿入が可能になれば 1.5 倍以上のエネルギー密度向上が達成される。今後は内部抵抗の低減を進めることで、電解液との反応に影響されない、より詳細な解析が可能になると期待している。[4]

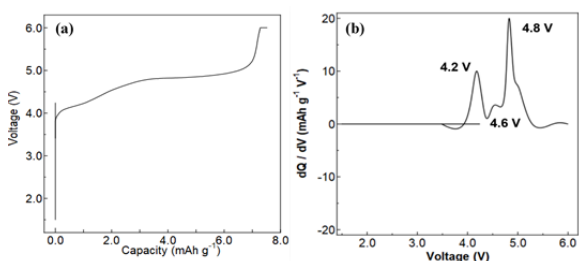


図 5  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  結晶化ガラスを活性物質とし、 $\text{NaPO}_3$  ガラスを固体電解質として作製した全固体電池の初回充電曲線(a)と微分容量曲線(b)

#### 4. 2. レーザープロセスによるリン酸塩のガラス化と結晶化

図 6 には  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  上にレーザー照射を施した後に観察した顕微鏡像を示す。40  $\mu\text{m}$  の間隔で構造が変化していることがわかる。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  に限らず、グラファイトを添加したペレットにおいても同様にレーザー照射によって構造変化を誘起できることを明らかにしている。[5]

レーザー照射前後の  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  とグラファイト混合ペレットの表面の XRD パターンを図 7 に示す。レーザー照射後のペレット表面の XRD パターンと示差熱分析の結果より、照射部ガラス化していることが分かった。このことより、レーザー照射時に急加熱され、その後、再結晶化が妨げられるほどの超急冷が達成されていると考えられる。また、NFP 結晶化ガラス中の  $\text{Fe}^{2+}$  の吸収係数が大きいことから 0.09 W という非常に低い出力においても構造変化の誘起が可能であった。レーザー照射部の構造変化をさらに詳しく評価するために断面の SEM 観察を行った。図 8 には (a)  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  および (b)  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  に 5wt% のグラファイトを加えた試料にて異なる走査速度でレーザー照射を施した断面 SEM 像を示す。(c) には照射痕の深さとレーザー光の走査速度との関係を示す。表面から 20  $\mu\text{m}$  まで十分に熔融していることが分かる。

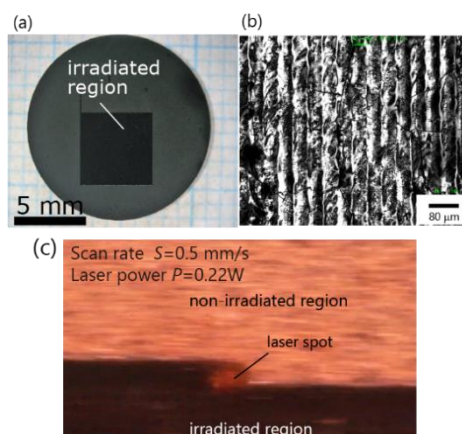


図 6  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  結晶化ガラスにレーザー照射した試料の (a) 外観、(b) レーザー照射部の顕微鏡像、(c) レーザー照射中のスナップショット

そこで、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$  を固体電解質とし、その上に  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  とグラファイト混合粉末を堆積させ、レーザー照射により一体化した試料の破断面を図 9 に示す。レーザー照射時に瞬間的に活性物質が熔融された際に流動し、固体電解質と緻密な接合界面を形成している。

活性物質と固体電解質を一体化した試料の交流インピーダンススペクトルから決定したイオン伝導の温度依存性を図 10 に示す。複数の半円成分が確認できるが、高周波側は固体電解質の抵抗由来であり、低周波側は活性物質と固体電解質の接合界面および活性物質の抵抗に由来するものであると考えられる。この結果からも接合界面が形成できていることがわかる。以上のことより、レーザー照射による局所加熱により、活性物質と固体電解質を瞬間的に一体化可能であることが明らかとなった。本研究において行ったレーザーの照射条件ではすべての試料において熔融を確認している。結晶化した試料の方がガラス状態よりも伝導性が優れることから、さらに低いレーザー出力をでも結晶化を誘起できる余地がある。

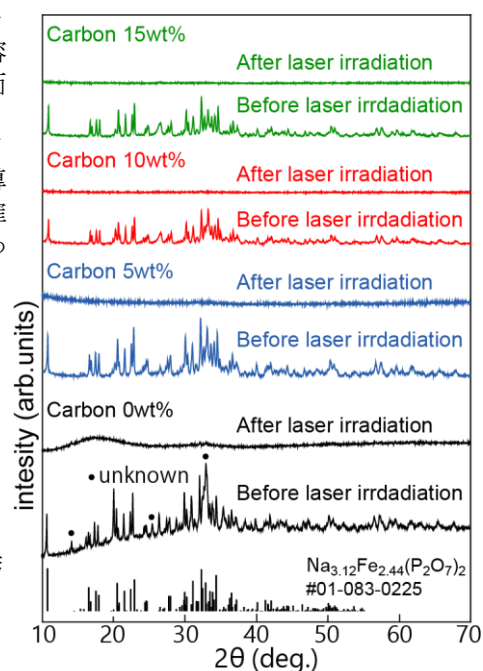


図 7 レーザー照射前後の試料の XRD パターン

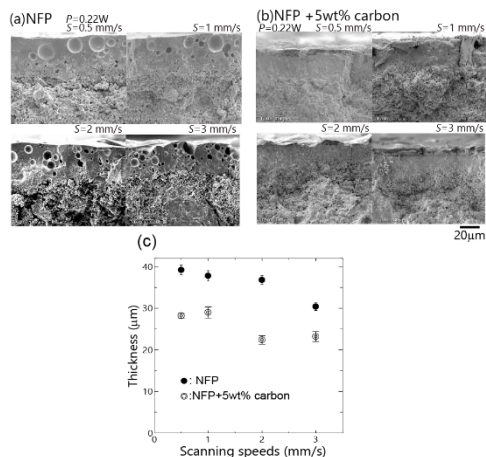


図8 レーザー照射後の断面の電子顕微鏡像と、レーザーにより熔融した領域の深さと走査速度との関係

レーザー照射によって、固体電解質に容易に正極活物質を接合できることに成功した。本手法の優位性はこれだけに限らない。熱容量の小さい酸化物を加熱しているため、ガラス化に急冷を必要とする系でもガラス化できる。[6]例えば  $\text{NaFePO}_4$  は熔融法ではガラス化が困難であるが、レーザー照射によってガラス化することを発見した。これまで液系電池でしか評価されてこなかった活物質を、酸化物系固体電解質との一体化を可能にし、酸化物全固体電池で徳評価できる術を確立できたことは非常に意義のあることである。今後は新たな酸化物系材料の探求に向けた取り組みを進めたいと考えている。

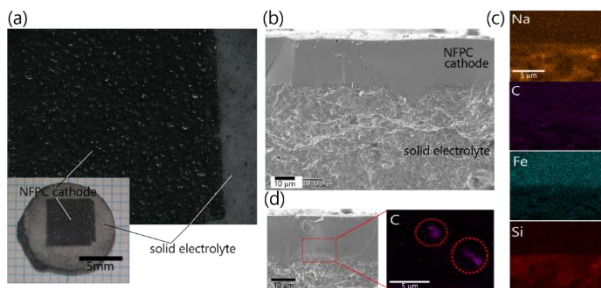


図9 固体電解質基板上に  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  とグラファイトからなる正極層を堆積し、レーザー照射により接合を施した界面の電子顕微鏡像および元素分布

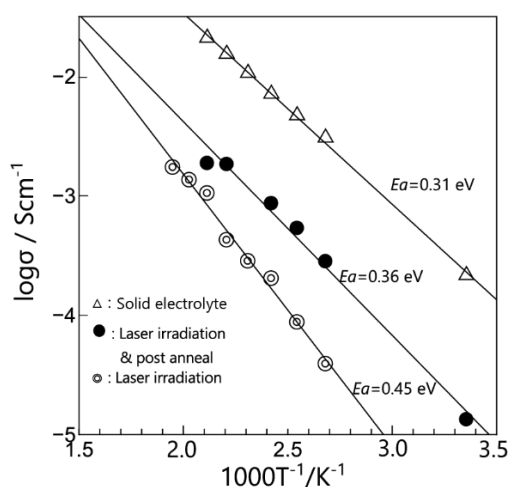


図10 正極—固体電解質複合体のイオン伝導の温度依存性

#### 【参考文献】

- [1] T. Honma, T. Togashi, N. Ito, and T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **120**, 344–346 (2012).
- [2] H. Yamauchi, J. Ikejiri, F. Sato, H. Oshita, T. Honma, and T. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**, 6658–6667 (2019).
- [3] H. Yamauchi, J. Ikejiri, K. Tsunoda, A. Tanaka, F. Sato, T. Honma, and T. Komatsu, *Sci. Rep.*, **10**, 9453 (2020).
- [4] Y. Ji, T. Honma, and T. Komatsu, *Front. Mater.*, **7**, (2020).
- [5] M. Hiratsuka, T. Honma, and T. Komatsu, *Int. J. Ceram. Eng. Sci.*, **2**, 332–341 (2020).
- [6] M. Hiratsuka, T. Honma, and T. Komatsu, *J. Alloys Compd.*, **885**, 160928 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yongzheng Ji, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu	4. 巻 7
2. 論文標題 Crystallization of the Na <sub>2</sub> FexNi <sub>1-x</sub> P207 Glass and Ability of Cathode for Sodium-Ion Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Materials	6. 最初と最後の頁 34
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fmats.2020.00034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Tsuyoshi Honma, Yu Kumagai, Takayuki Komatsu	4. 巻 11
2. 論文標題 Phase selective crystallization of Na <sub>2</sub> Mn <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> P207 glass by laser irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Glass Science	6. 最初と最後の頁 112-119
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/ijag.14102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hideo Yamauchi, Junichi Ikejiri, Funmio Sato, Hiroyuki Oshita, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu	4. 巻 102
2. 論文標題 Pressureless all solid state sodium ion battery consisting of sodium iron pyrophosphate glass ceramic cathode and $\gamma$ -alumina solid electrolyte composite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 6658-6667
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/jace.16607	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ji Yongzheng, Honma Tsuyoshi, Komatsu Takayuki	4. 巻 14
2. 論文標題 Synthesis and Na <sup>+</sup> Ion Conductivity of Stoichiometric Na <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> P <sub>0</sub> 12 by Liquid-Phase Sintering with NaPO <sub>3</sub> Glass	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 3790 ~ 3790
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma14143790	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Hiratsuka Masafumi、Honma Tsuyoshi、Komatsu Takayuki	4. 巻 885
2. 論文標題 Vitrification of maricite NaFePO <sub>4</sub> crystal by laser irradiation and enhanced sodium ion battery performance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 160928 ~ 160928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.160928	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Fumitaka、Honma Tsuyoshi、Komatsu Takayuki、Shinozaki Kenji、Ina Toshiaki、Yamauchi Hideo	4. 巻 161
2. 論文標題 Formation of highly dispersed tin nanoparticles in amorphous silicates for sodium ion battery anode	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry of Solids	6. 最初と最後の頁 110377 ~ 110377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpccs.2021.110377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiratsuka Masafumi、Honma Tsuyoshi、Komatsu Takayuki	4. 巻 2
2. 論文標題 Laser induced modification and external pressureless joining Na FeP electrolyte on solid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Ceramic Engineering & Science	6. 最初と最後の頁 332 ~ 341
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ces2.10072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamauchi Hideo、Ikejiri Junichi、Tsunoda Kei、Tanaka Ayumu、Sato Fumio、Honma Tsuyoshi、Komatsu Takayuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Enhanced rate capabilities in a glass-ceramic-derived sodium all-solid-state battery	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-66410-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計66件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 12件）

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー局所加熱による酸化物系結晶化ガラス全固体電池の創製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新村 和人, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 ビスマス鉄ケイ酸塩ガラスによるナトリウムイオン電池負極の創製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 池原 海斗, 本間 剛, 小松 高行, 篠崎 健二
2. 発表標題 メカノケミカル(MC)法によるGd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> 系ガラスの作製と結晶化挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 冀 咏錚, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 Na <sub>2</sub> FexNi <sub>1-x</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 結晶化ガラスとNaPO <sub>3</sub> ガラスとの複合化
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射によるNa <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> のガラス化と固体電解質への接合
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間 剛, 飯野 颯真, 小松 高行
2. 発表標題 Na <sub>2</sub> MgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Na <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 擬 2 成分系ガラスの結晶化
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yongzheng Ji, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Crystallization of the Na <sub>2</sub> FexNi <sub>1-x</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> glass and ability of cathode for sodium ion batteries
3. 学会等名 44th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites(ICACC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masafumi Hiratsuka, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Laser-induced structural modification of Na <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> glass-ceramics for all-solid-state sodium ion battery
3. 学会等名 44th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites(ICACC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tsuyoshi Honma, Hideo Yamauchi, Junichi Ikejiri, Fumio Sato, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Electrochemical properties of Na <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> glass-ceramic cathode in all-solid-state battery
3. 学会等名 44th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites(ICACC2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間 剛, 寺澤 みゆり, 陳 天昊, 古川 達人, 小松高行
2. 発表標題 Na <sub>2</sub> MSiO <sub>4</sub> ガラスの結晶化と電気伝導性
3. 学会等名 第60回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射によるNa <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> のガラス化と固体電解質への接合
3. 学会等名 第60回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池尻 純一, 山内 英郎, 角田 啓, 田中 歩, 佐藤 史雄, 坂本 太地, 池内 勇太, 柳田 昌宏, 本間 剛
2. 発表標題 全固体Naイオン二次電池の高出力化
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本間 剛, 山内 英郎, 池尻 純一, 佐藤 史雄, 小松 高行
2. 発表標題 酸化物全固体電池におけるNa <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 結晶化ガラス正極の電気化学特性
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新村 和人, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 ヒスマス鉄ケイ酸塩ガラスによるナトリウムイオン電池負極の創製
3. 学会等名 令和元年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯野 颯真, 本間 剛, 小松高行
2. 発表標題 Na <sub>2</sub> MgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Na <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 擬2成分系ガラスの結晶化挙動
3. 学会等名 令和元年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 陳 天昊, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 Na <sub>2</sub> O-MgO-SiO <sub>2</sub> 系ガラスの結晶化と電気伝導性
3. 学会等名 令和元年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsuyoshi Honma, Miyuri Terasawa, Tatsuto Furukawa, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Crystallization behavior of Na <sub>2</sub> MSiO <sub>4</sub> (M=Mn, Fe) glass
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masafumi Hiratsuka, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Preparation of oxide glass-ceramic derived all-solid-state battery by laser irradiation
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本間 剛, 寺澤 みゆり, 小松 高行
2. 発表標題 Na <sub>2</sub> MSiO <sub>4</sub> ガラスの結晶化挙動
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本間剛
2. 発表標題 酸化物系ガラスセラミックスによるナトリウムイオン全固体電池
3. 学会等名 第108回 新電池構想部会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Oxide glass-ceramics for all-solid state Na ion batteries
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 角田啓, 池尻純一, 山内英郎, 佐藤史雄, 坂本太地, 池内勇太, 柳田昌宏, 本間剛
2. 発表標題 全固体Naイオン二次電池の結晶構造解析によるサイクル特性調査
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部 第14回 学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsuyoshi Honma, Miyuri Terasawa, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Optically Transparent glass-ceramics in the system Na <sub>20</sub> -FeO-MnO-SiO <sub>2</sub>
3. 学会等名 25th International Congress on Glass (ICG2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Miyuri Terasawa, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Crystallization mechanism and electrical properties of Na <sub>20</sub> -FeO-MnO-SiO <sub>2</sub> glass
3. 学会等名 25th International Congress on Glass (ICG2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masafumi Hiratsuka, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Laser-induced structural modification in Na <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> glass-ceramics
3. 学会等名 25th International Congress on Glass (ICG2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小田 あおい, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 鉄ケイビスマス酸塩ガラスの結晶化とビスマスナノ粒子の形成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射によるマリサイト型 NaFeP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> 結晶のガラス化とナトリウムイオン電池の性能向上
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 史隆, 本間 剛, 小松 高行, 篠崎 健二, 伊奈 稔哲, 山内 英郎
2. 発表標題 非晶質ナトリウムスズケイ酸塩におけるスズナノ粒子の形成と電気化学特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本間 剛, 張 劭寧, 小松 高行
2. 発表標題 ナトリウムダイシリケートガラス中での鉄イオンの還元と結晶化におよぼす効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 冀 咏錚, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 NaPO <sub>3</sub> ガラスを用いた液相焼結によるNa <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> P <sub>0</sub> 1 <sub>2</sub> の合成
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射によるマリサイト型NaFePO <sub>4</sub> のガラス化と固体電解質への接合
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 史隆, 本間 剛, 小松 高行, 篠崎 健二, 伊奈 稔哲, 山内 英郎
2. 発表標題 非晶質スズケイ酸塩におけるスズナノ粒子の形成
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡辺 元康, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 マグネシウム置換リン酸マンガン系ナトリウムイオン伝導結晶化ガラスの創製
3. 学会等名 第62回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小田あおい, 本間剛, 小松高行, 大幸裕介, 篠崎健二, 伊奈稔哲
2. 発表標題 ビスマス鉄ケイ酸塩ガラスからのビスマスナノ粒子の形成と機構解明
3. 学会等名 第62回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平塚雅史, 本間剛, 小松高行
2. 発表標題 レーザー照射によるNa <sub>2</sub> FeP <sub>04</sub> Fの非晶質化
3. 学会等名 第62回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡辺 元康, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 マグネシウム置換リン酸マンガン系ナトリウムイオン伝導結晶化ガラスの創製
3. 学会等名 日本セラミックス協会 東北北海道支部 研究発表会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 檜垣龍太郎, 本間剛
2. 発表標題 Na <sub>3</sub> La(P04) <sub>2</sub> セラミックスの合成とナトリウムイオン伝導性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 東北北海道支部 研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 史隆, 本間 剛, 小松 高行, 篠崎 健二, 伊奈 稔哲, 山内 英郎
2. 発表標題 非晶質スズケイ酸塩におけるスズナノ粒子の析出挙動と電気化学特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 東北北海道支部 研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射によるマリサイト型NaFeP04のガラス化と固体電解質への接合
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 史隆, 本間 剛, 小松 高行, 篠崎 健二, 伊奈 稔哲, 山内 英郎
2. 発表標題 スズナノ粒子分散非晶質ケイ酸塩の合成とナトリウムイオンの脱挿入
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本間 剛
2. 発表標題 結晶化ガラスによる全固体ナトリウムイオン電池の開発
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 史隆, 本間 剛, 小松 高行, 篠崎 健二, 伊奈 稔哲, 山内 英郎
2. 発表標題 非晶質内におけるスズナノ粒子の形成と電気化学特性
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関川史記, 本間剛, 小松高行
2. 発表標題 レーザー照射による $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の非晶質化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中森省吾, 本間剛, 小松高行
2. 発表標題 Naイオン伝導性 $\text{Na}_5\text{FexY}_{1-x}\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 結晶化ガラスの創製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平塚雅史, 本間剛, 小松高行
2. 発表標題 レーザー照射によるNa <sub>2</sub> FeP <sub>0.4</sub> Fの非晶質化
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 冀 咏錚, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 [第51回講演奨励賞受賞記念講演] Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ガラスとの反応焼結によるNaZr <sub>2</sub> (P <sub>0.4</sub> ) <sub>3</sub> のNa+伝導性の向上
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本間 剛, 漁 海門, 小松 高行
2. 発表標題 Na <sub>20</sub> -TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 系ガラスの結晶化と電気化学特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間 剛, 飯野 颯真, 小松 高行
2. 発表標題 Na <sub>2</sub> Mg <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> P <sub>207</sub> ガラスの結晶化機構
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射によるNa <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> のガラス化と固体電解質セラミックスへの融着
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 冀 咏錚, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 5 V級Naイオン電池正極結晶化ガラスによる全固体電池の創製
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射によるNa <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 正極活物質の固体電解質への接合
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間 剛, 飯野 颯真, 小松 高行
2. 発表標題 Na <sub>2</sub> MgyFe <sub>1-y</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ガラスの結晶化と電気的特性
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ayumu Tanaka, Kei Tsunoda, Junichi Ikejiri, Hideo Yamauchi, Fumio Sato, Taichi Sakamoto, Yuuta Ikeuchi Hideaki Tanaka, Hiroshi Senoh, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Enhanced Performance of All-Solid-State Na-Ion Batteries
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小田あおい, 新村和人, 本間剛, 小松高行
2. 発表標題 酸化鉄を添加したビスマスケイ酸塩ガラスの結晶化機構
3. 学会等名 令和2年度 日本セラミックス協会東北北海道支部 研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平塚雅史, 本間剛, 小松高行
2. 発表標題 レーザー照射によるリン酸鉄ナトリウムのガラス化と全固体電池の創製
3. 学会等名 令和2年度 日本セラミックス協会東北北海道支部 研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 角田 啓, 田中 歩, 池尻 純一, 山内 英郎, 佐藤 史雄, 坂本 太地, 池内 勇太, 妹尾 博, 本間 剛
2. 発表標題 全固体 Na イオン二次電池の出力特性向上
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射による酸化物系全固体ナトリウム電池の創製
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yongzheng Ji, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Preparation of all-solid-state Na battery using 5 V class cathode glass-ceramics
3. 学会等名 Glass Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masafumi Hiratsuka, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Preparation of oxide-based sodium all-solid-state batteries by laser irradiation
3. 学会等名 Glass Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小田 あおい, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 ビスマス鉄ケイ酸塩ガラスの結晶化
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射によるNaFeP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> の非晶質化
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古川 達斗, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 R <sub>2</sub> MgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (R=Li, Na, K) ガラスの結晶化挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 史隆, 本間 剛, 小松 高行, 篠崎 健二, 伊奈 稔哲
2. 発表標題 非晶質スズケイ酸ナトリウムにおけるスズ粒子の形成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡辺 元康, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 Na <sub>2</sub> Mg <sub>x</sub> Mn <sub>1-x</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ガラスの結晶化機構
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平塚 雅史, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 レーザー照射によるNaFePO <sub>4</sub> の非晶質化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小田 あおい, 本間 剛, 小松 高行
2. 発表標題 ビスマス鉄ケイ酸塩ガラスの結晶化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

長岡技術科学大学 機能ガラス工学研究室 <a href="https://mst.nagaokaut.ac.jp/amorph">https://mst.nagaokaut.ac.jp/amorph</a>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件



8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------