

## 二次電池用結晶化ガラス材料

日本電気硝子(株) 技術統括部

坂本 明彦

### Glass-ceramic Materials for Rechargeable Batteries

Akihiko Sakamoto

Nippon Electric Glass Co., Ltd. Corporate Technology Division

#### はじめに

リチウムイオン二次電池に代表される蓄電デバイスは、今後の自動車、エネルギーおよび通信産業においてより重要な役割を担うと考えられる。電池性能および安全性の一層の向上には優れた電極材料の開発が必要であり、正・負極材料とも活発な研究開発が進められている。ガラス状態を経由する電極材料の合成プロセスでは、非晶質相の作用によって、従来の電極材料にはない効果が発現する可能性がある。本稿では、結晶化ガラス系電極材料の開発事例を紹介する。

#### リン酸鉄リチウム系結晶化ガラス

リン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ : LFP) は、自動車、電力貯蔵用リチウムイオン二次電池の正

極材料として実用化が進められている。LFPは高い安全性に加え、希少元素を含まない長所を有する一方、電子伝導性が低く、かつ、リチウムイオンの伝導パスが結晶のb軸方向に限定されるという短所を有する。このため高速の充放電において十分な電池特性が確保し難いという課題がある。

著者らは、ガラス粉末を結晶化させるプロセスによってLFPを合成し、正極材料への適用を検討してきた<sup>1)</sup>。LFP結晶化ガラスは、ガラス粉末と有機成分のコンポジットを約800℃の還元雰囲気中で熱処理することによって作製される。有機成分の熱分解によって生じたカーボンがガラス粒子の融着を防止するとともに、粒子表面に導電性層を形成する。LFP結晶は、ガラス中では以下の二つのルートによって析出する<sup>2)</sup>。(i) 低温域で移動度の高い $\text{Fe}^{2+}$ イオンがガラス内部にLFP微結晶を形成し、その後温度上昇とともに成長する。(ii)  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ がガラス内部に析出し、 $\text{Fe}^{3+}$ の $\text{Fe}^{2+}$ への還元とともないLFPに転移する。い

〒520-8639 滋賀県大津市晴嵐2丁目7-1

TEL 077-537-1312

FAX 077-534-3572

E-mail: asakamoto@neg.co.jp

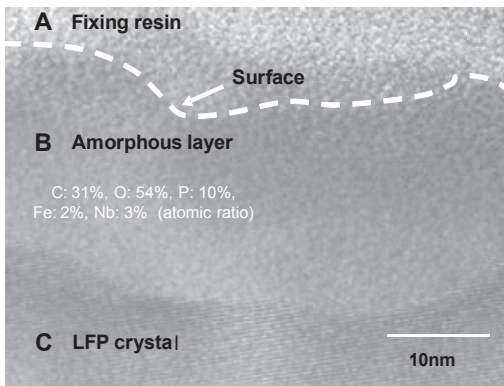


図1 LFP 結晶化ガラス粒子の表面近傍の構造. 白点線は粒子の最表面を示す. A, B, C の各領域は, それぞれ観察用固定樹脂, 非晶質相, LFP 結晶相に対応する.

ずれのルートにおいても結晶化はガラス内部から始まり, 結晶化後に粒子表面に薄い非晶質相が形成される。図1に粒子表面付近の断面写真を示す。粒子表面に非晶質層の存在が認められる。この非晶質層はカーボンを含約30原子%含有するリン酸リチウム相であり, LFP 結晶よりも電子, リチウムイオン伝導性に優れると考えられる。

図2にLFP 結晶化ガラス粉末を正極に用いた電池の放電速度に対する容量, 電圧の変化を示す<sup>3)</sup>。比較のため固相反応法で作製されたLFP セラミックのデータも合わせて示した。

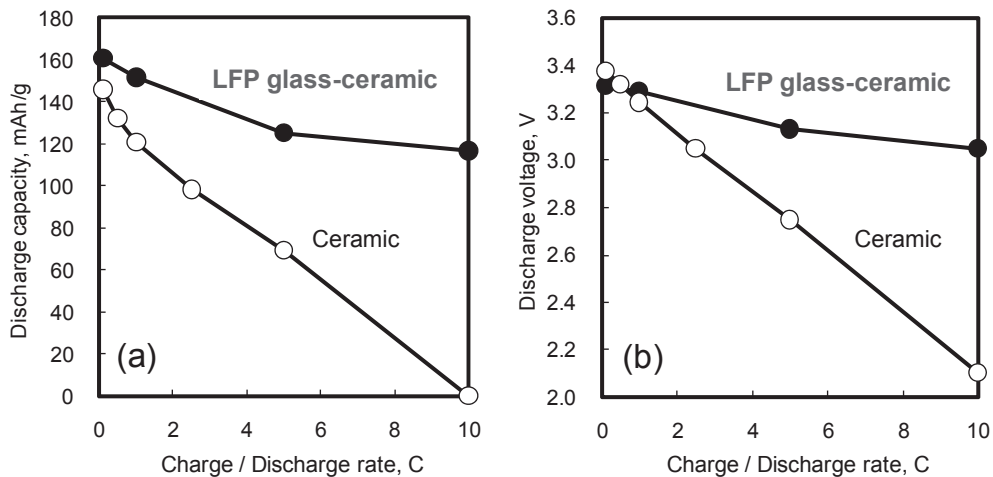


図2 LFP 結晶化ガラスを用いた電池の放電速度に対する容量 (a) および電圧 (b) の変化.

放電速度 (C 値) が0.1Cと遅い場合, LFP 結晶化ガラスとLFP セラミックはともに理論値に近い容量 (160 mAh/g) と放電電圧 (3.4 V) を示す。しかし, 放電速度が高くなるにつれ, セラミックでは容量, 電圧とも急激に低下する。これに対し結晶化ガラスではこの傾向が抑制され, 10Cにおいても0.1Cの約75%の容量と約90%の電圧を維持している。これはLFP 結晶化ガラスを用いた正極がセラミックを用いたものよりも低抵抗であることを示しており, 結晶化ガラス粒子表面の非晶質層が電子やリチウムイオンの移動度向上に寄与するものと考えられる。図3は, LFP 結晶化ガラス粉末をLi<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系固体電解質と組み合わせて作製した全固体リチウムイオン二次電池の50℃における充放電曲線である<sup>4)</sup>。図から100mAh/gを超える充放電容量が得られることが分かる。従来のLFP セラミックでは, 硫化物固体電解質との組み合わせによる良好な作動例は報告されていない。図3の結果は, LFP 結晶化ガラスの表面が, 固体電解質との界面設計においても重要な役割を果たすことを示唆している。

### スズリン酸系結晶化ガラス

リチウムイオン二次電池の負極には, グラファイトやチタン酸リチウム (LTO) が用いら

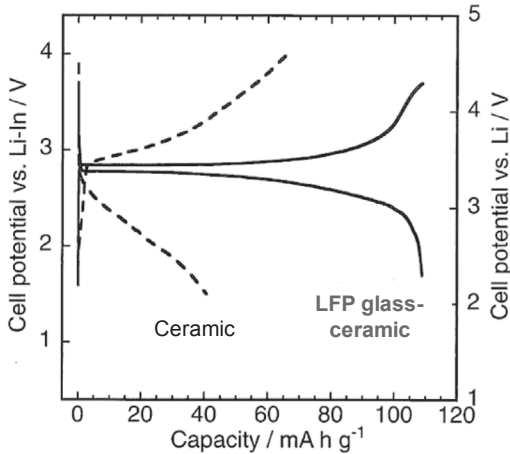


図3 LFP結晶化ガラスを用いた全固体電池の充放電曲線。  
電池構成：In/80 Li<sub>2</sub>S-20 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>/LFP。作動温度：50°C。<sup>4)</sup>

れている。グラファイトは繰り返し充放電特性に優れた材料であるが、低温での容量低下が大きく、さらに作動電位が0.1 V (v. s. Li/Li<sup>+</sup>)と低いためリチウムの樹状結晶（デンドライト）の析出による短絡のリスクが高い。LTOは電位が1.6 Vと高いためデンドライトの析出が起こらず、かつ低温特性にも優れた材料である。しかし電位がこのレベルまで高いと電池のエネルギー密度が大幅に低下する問題がある。

スズはリチウムとの可逆的な合金化反応によって負極として作用し、大きな容量が得られる利点がある。しかし合金化反応による体積変化が大きく、繰り返し充放電による電極の特性劣化が著しい。著者らは、非晶質リン酸マトリッ

クス中にスズの微結晶を析出させた材料（SPO）を作製し、合金化時の体積変化の影響を軽減させることを検討した<sup>5)</sup>。所定組成のスズリン酸ガラスを平均粒径約2 μmの粉末にして電池に負極として組み込み、充放電を行った。図4は充放電時のスズリン酸ガラスの構造変化をX線回折によって評価したものである。初期状態ではリン酸および酸化スズの非晶質構造に対応するハローが見られる（A）。充電によってリチウムイオンが挿入されると、酸化スズのハローは消滅しSn-Li合金のピークが現れる（B）。放電を行うと合金からLiが脱離してSn結晶が析出し（C）、以降の充放電では（B）-（C）間の相転移が繰り返される。図5に放電状態にあるSPOの透過電子顕微鏡写真を示す。マトリックス中にSn結晶が分散析出した状態が確認できる。

図6はSPO負極を用いた電池の種々の温度における放電容量の変化を示している。比較のためグラファイトを用いた場合のデータも併せて示した。SPOは安定した繰り返し放電特性を示し、-5°Cにおいてもグラファイトの理論容量よりも高い容量を有する。さらに-20°Cにおいても200 mAh/g近い放電容量が維持される。また、SPOの作動電位は0.4 Vとグラファイトに比べてやや高く、デンドライトの析出防止と、高いエネルギー密度の両立に適したレベルにある。さらに、SPOは電池の短絡時に高い絶縁性を示し、ラミネート電池への釘刺し

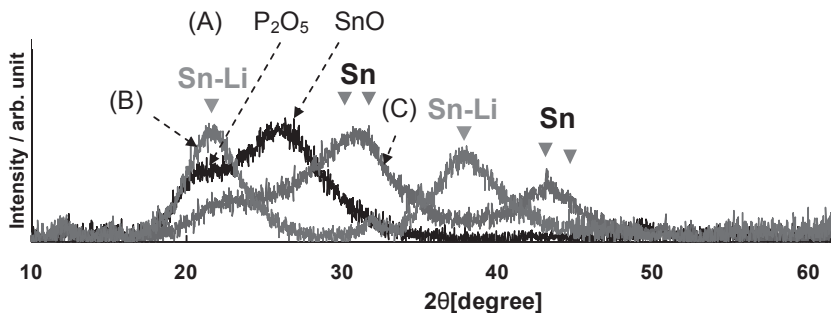


図4 XRDによる充放電時のSPOの構造評価。(A)初期状態、(B)充電状態、(C)放電状態。

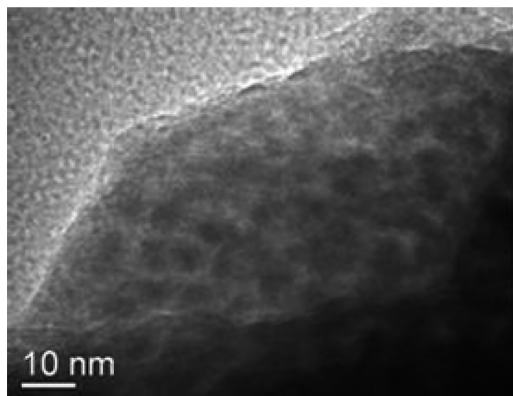


図5 SPO 粒子の透過電子顕微鏡写真（放電状態）。

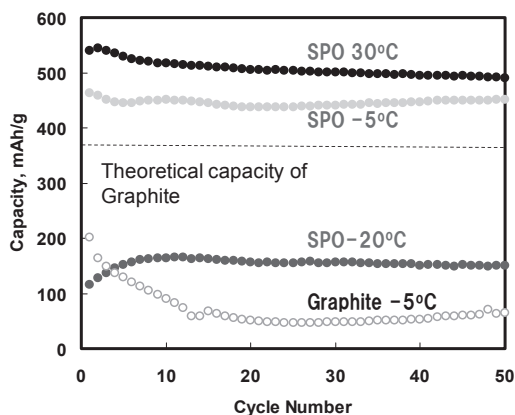


図6 SPO 負極を用いた電池の繰り返し放電特性。点線はグラファイトの理論容量を示す。

試験において高い安全性が確認されている<sup>6)</sup>。

### ナトリウムイオン電池用材料

ナトリウムイオン二次電池は、リチウムイオン二次電池に次ぐ高いエネルギー密度と、安価な資源によって製造可能なことから次世代蓄電デバイスとして期待されている。しかし、その正極材料については現在のところ実用的な報告はない。本間ら<sup>7)</sup>はガラス粉末を結晶化させる方法によって新規な  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  結晶の合成に成功し、正極への適用性を示した。本結晶は優れたナトリウムイオン伝導性と高い構造安定性を有し、平均粒径  $2\ \mu\text{m}$  の結晶化ガラス粉末に

おいて、理論値の90%の容量と安定した繰り返し充放電特性を示すことが確認されている。この材料は資源確保が容易な元素のみで構成されており、安価で実用的な正極材料開発への契機となると考えられる。

### おわりに

結晶化ガラスの二次電池電極材料への適用について開発事例を紹介した。LFP 結晶化ガラスは粒子表面にカーボンを含む非晶質相を有し、リチウムイオン二次電池の正極材料として、セラミックよりも優れた高速充放電特性と全固体電池への適用性を示す。SPO は、非晶質相の存在によって結晶相の体積変化の影響を軽減し、優れた繰り返し充放電特性を実現した負極用材料である。

結晶化ガラスはガラスを経由するプロセスによって作製されるため、材料中に非晶質相を形成させる自由度がある。非晶質相は結晶に比べてオープンな三次元構造を有するためイオン伝導に有利であり、さらに異種元素のドーピングも行う。ガラスからの結晶析出プロセスには、セラミックスの作製プロセスでは困難な結晶の合成や材料構造を実現できるポテンシャルがある。リチウム系に加え、ナトリウム系等の次世代蓄電デバイスの開発において、ガラス系材料の展開が期待される。

### 【引用文献】

- 1) 永金知浩ほか, 第50回電池討論会予稿集, 102 (2009)
- 2) K. Nagamine et al., *J. Cer. Soc. Jpn* 120 (2012) 1-6
- 3) T. Nagakane et al., *Solid State Ionics* 206 (2012) 78-83
- 4) A. Sakuta et al., *Chemistry Letters* 41 (2012) 260-261
- 5) H. Yamauchi et al. 218<sup>th</sup> ECS meeting, abs. #367 (2010)
- 6) 山野晃裕ほか, 第53回電討論会予稿集, 11 (2012)
- 7) T. Honma et al., *J. Cer. Soc. Jpn* 120 (2012) 344-346