

ガラス熔融プロセスを用いた LiFePO₄ 正極材料の開発

(日本電気硝子, 産業技術総合研究所*, 長岡技術科学大学**) ○永金知浩, 山内英郎, 結城健, 坂本明彦, Meijing Zou*, 奥村妥絵*, 境哲男*, 本間剛**, 小松高行**

Development of LiFePO₄ cathode material using glass melting process

T. Nagakane, H. Yamauchi, K. Yuki, A. Sakamoto, M. Zou*, Y. Okumura*, T. Sakai*, T. Honma**, T. Komatsu**

(Nippon Electric Glass,* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ** Nagaoka University of Technology)

A LiFePO₄ glass-ceramic for the cathode material of lithium ion rechargeable battery was developed through crystallizing precursor glass. The electrode fabricated with this glass-ceramic showed higher cell voltage at high-rate discharge than conventional LiFePO₄ material produced by solid state reaction. This glass-ceramic contains much less magnetic impurities than the conventional cathode material. This glass-ceramic is expected as a safe cathode material with superior high-rate performance.

1. 緒言

LiFePO₄ は、熱安定性に優れた低コストな正極活物質として注目されている。今回、LiFePO₄ の新たな作製方法として、原料をガラス化させた後に結晶化させるプロセス(ガラス熔融プロセス)を検討した。本報ではガラス熔融プロセスを用いて作製された LiFePO₄ 材料およびそれを用いた二次電池の特徴について報告する。

2. 実験方法

酸化第二鉄およびメタリン酸リチウムを LiFePO₄ の組成となるように調合し 1200℃で熔融後、得られた融液を急冷することでガラスを得た。これを粉砕し、有機成分を添加して 800℃で 30 分熱処理することで結晶化させ、LiFePO₄ 結晶が析出し、かつカーボンコートされた試料(本試料)を得た。

本試料にバインダとして PVDF、導電助剤としてケツツエンブラックを加え、集電体として Al 箔を用いて正極を作製した。さらに金属 Li 負極と組み合わせ、1 M LiPF₆ の EC/DEC 電解液を用いて電池を作製して、定電流充放電試験を行った。

3. 結果と考察

結晶化前のガラス、本試料および固相反応法で作製された既存の LiFePO₄ 試料の X 線回折(XRD)パターンを Fig. 1 に示す。図から、800℃の熱処理によってガラスが固相反応試料と同様の LiFePO₄ 結晶に相変化していることが分かる。

Fig. 2 に本試料の充放電曲線(電流:0.04mA)を示した。図中、LiFePO₄ の電極電位に相当する 3.4V にプラトーが確認され、ガラス熔融プロセスで得られた LiFePO₄ 結晶が正極活物質として機能することが確認された。Fig. 3 に放電電圧と放電電流との関係を固相反応試料と比較して示す。本試料では、電流量を増加させても放電電圧の低下率が小さく、本試料を用いた電池の内部抵抗が小さいことが示唆された。

一般に、固相反応試料中には磁性不純物を含んでいることが指摘されている。Table 1 に本試料と固相反応試料を 300mT の磁束密度を有する磁石と接触させた際に捕集された磁性不純物の個数と大きさを示した。本試料では磁性不純物は確認されなかったが、固相反応試料では多数の磁性不純物が確認された。

以上より、ガラス熔融プロセスにより磁性不純物のない LiFePO₄ を確立した。また、これは高速充放電に適した正極活物質として期待できる。

Table 1 Magnetic impurity particles captured by magnet.

	本試料	固相反応試料
磁性不純物粒子数* (個)	0	62
不純物粒子サイズ (μm)	—	40~200

*試料 5 g 当たり。

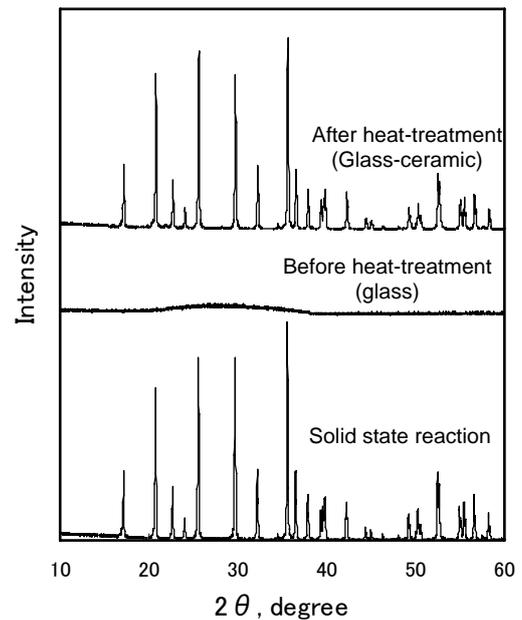


Fig. 1 XRD patterns of LiFePO₄ cathode materials.

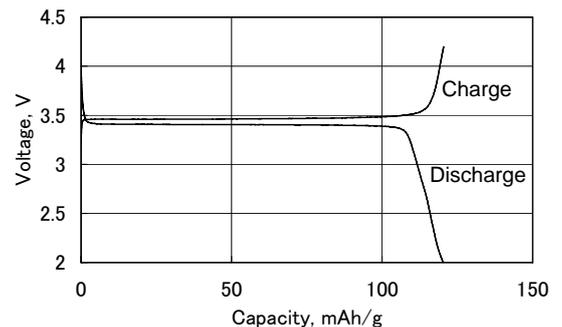


Fig. 2 Initial charge-discharge curve of LiFePO₄ glass-ceramic.

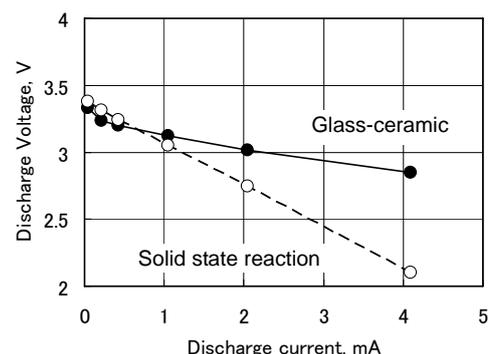


Fig. 3 Discharge voltage at various discharge current.

ガラス溶融プロセスを用いた Sn 系負極材料の開発
 (日本電気硝子, 産業技術総合研究所*) ○山内英郎, 永金知浩, 結城健, 坂本明彦,
 Meijing Zou*, 奥村妥絵*, 境哲男*

Development of Tin based anode material using glass melting process

H. Yamauchi, T. Nagakane, K. Yuki, A. Sakamoto, M. Zou*, Y. Okumura*, T. Sakai*

Nippon Electric Glass, 7-1, Seiran 2-chome, Otsu, Shiga, 520-8639 Japan

* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka, 563-8577 Japan

A Tin based glass material for the negative electrode (anode) material of lithium-ion rechargeable batteries was developed through glass melting process. This material contains a large amount of Sn ions act as lithium-ion insertion and extraction sites, and homogenous P₂O₅ based glass matrix. The electrode fabricated with this anode material showed a far higher capacity per unit volume than conventional carbon anode, and good cycle performance.

1. 緒言

近年、携帯用のパソコンや携帯電話の普及にとともに、Li イオン二次電池用負極材料には高容量化と小型化に対する要望が高まっている。井戸田らは、Li イオンの吸蔵・放出サイト(活物質)となる Sn 成分を含む非晶質負極材料を提案している[1]。我々は高容量でサイクル特性に優れた新たな SnO-P₂O₅系ガラス負極材料を開発した。本発表では本ガラス負極材料の構造および電池特性について報告する。

2. 実験方法

本負極材料は、原料を 950°Cで溶融、急冷後、粉砕することで作製した。得られたガラス粉末と、バインダとしてポリイミド樹脂、導電助剤としてケツエンブラック、集電体として Cu 箔を用いて負極を作製し、対極に金属 Li を組み合わせ、1 M LiPF₆ の EC/DEC 電解液を用いて電池を作製した。測定は電圧範囲 0-2V の定電流充放電で行った。

3. 結果と考察

本負極材料の粉末 X 線回折パターンを Fig.1 に示す。図から、本材料は非晶質であり、ハロー形状からリン酸系および酸化錫系の複合ネットワーク構造を有することが分かる。

Fig.2 に充放電曲線(電流: 0.2mA)を示す。図から分かるように、初期充電時のみ 1.8V 付近に SnO の還元反応(Sn²⁺→Sn⁰)に由来するプラトーが存在する[2]。このため、初回充放電時には不可逆容量(440mAhg⁻¹)が確認されたが、以降は可逆性の高い充放電曲線を示した。

Fig.3 にサイクル特性(電流: 0.2mA)と充放電効率を示す。放電容量は 50 サイクル後も 500mAhg⁻¹以上と既報値[2]よりも高い値を示し、充放電効率は 5 サイクル目以降で 100%近い値を示した。このように本材料がサイクル特性に優れる理由は、充放電時の Li イオンの吸蔵・放出に伴う Sn サイトの体積変化を、リン酸系ネットワークが吸収・緩和するためと考えられる。さらに、本負極ではバインダを従来の PVDF から結着性に優れたポリイミド樹脂に変更することで、材料本来の特性が最大限に発揮されているものと考えられる。

本負極材料は重量あたりの容量がカーボン系負極のそれより高いことに加え、密度(4.0gcm⁻³)もカーボン系のそれ(約 2 gcm⁻³)を大きく上回る。従って、本材料はより小型で高容量な電池開発に有用と考えられる。

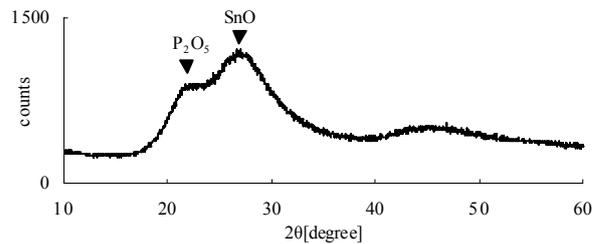


Fig.1 XRD pattern of SnO-P₂O₅ glass.

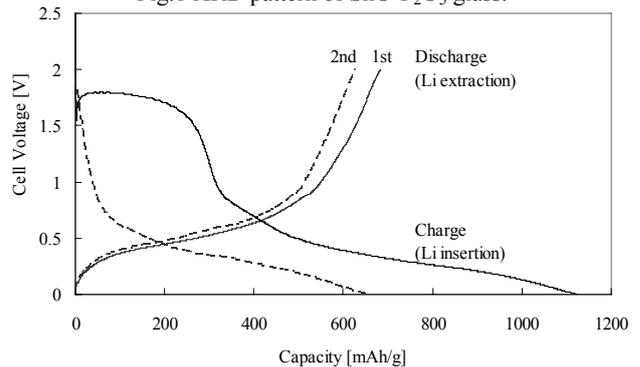


Fig.2 Charge-discharge curves of SnO-P₂O₅ glass.

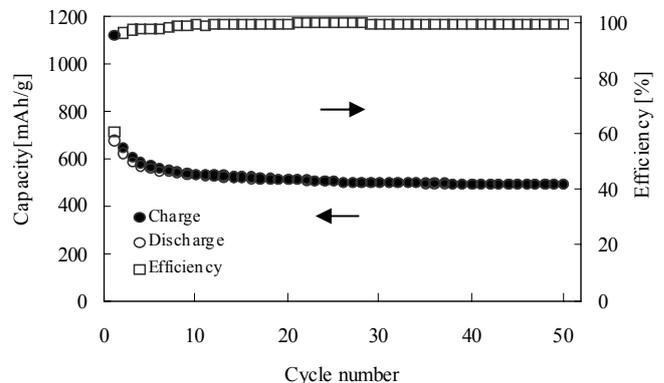


Fig.3 Cycle performance of SnO-P₂O₅ glass.

参考文献

[1] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka: *Science*, 276 (1997), pp.1395-1397.
 [2] T. Konishi, A. Hayashi, K. Tadanaga, T. Minami, M. Tatsumisago: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008), pp.380-385.