

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 15 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655194

研究課題名（和文） 融液静電噴霧法の提案とリチウムイオン伝導ナノガラスの創製

研究課題名（英文） Propose of Melt Electro-Spinning Method and Fabrication of Lithium Ion Conductive Nano-Scale Glass

研究代表者

小松 高行 (KOMATSU TAKAYUKI)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：60143822

研究成果の概要（和文）：本研究は、ガラス融液へ静電噴霧法を適用してナノガラス粉体を合成し、新たなガラスの形態制御法を開発することである。融液静電噴霧装置を試作し、低融点  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  系ガラスにおいてファイバー化を確認した。リチウム鉄リン酸塩ガラス融体では、白金容器をアノードとして電界を印加したが、静電噴霧現象は観測されず、より分極率の大きな酸化物融体が必要であることを提案した。ガラス組成設計を通じて、新規なスピネル型  $\text{LiFeSiO}_4$  結晶および  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  結晶を発見した。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to synthesize nano-scale glass particle by using melt electro-spinning (MES) method and to develop a new morphology control method. A MES apparatus was made, and it was confirmed that fibers were drawn in the low melting  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  system. For lithium iron phosphate melts, MES phenomenon was not observed, in which electric field was applied to platinum crucible with melts as anode. It was suggested that for realization of MES phenomenon melts having more large electronic polarization is required. Through the study of glass composition design, new spinel-type  $\text{LiFeSiO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  crystals were discovered.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ガラス、リチウムイオン伝導ガラス、形態制御

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池(LiB)は、二酸化炭素排出の大幅削減を可能にするキーデバイスである。現行のLiBでは、高容量化、安全性、希少金属問題（元素戦略）等で、いずれも大きな問題を抱えており、材料および作製プロセスにおいて革新的な展開が必須である。我々は、次世代の正極活物質候補として注目されているリン酸鉄リチウム  $\text{LiFePO}_4$  においてガラスの結晶化を利用して作製するという全く新しい合成技術を提案した。作製された  $\text{LiFePO}_4$  結晶化ガラスは、通常の固相反応品に比べて優れた高速充放電特性を示すことから、LiB 分野においてガラス結晶化法が大きな注目を集めている。

$\text{LiFePO}_4$  結晶化ガラスが、さらに優れた電池特性を示し、次世代 LiB 創製の革新的材料にするには、ナノスケールの前駆体ガラス粉末をいかに作製するかにかかっている。しかしながら、バルク（板状）ガラスの粉碎によるナノガラス粉末の作製は不可能と考えられており、全く新しい発想が必要である。本研究の背景がここにあり、静電噴霧法を高温融体に試み、 $\text{LiFePO}_4$  系ナノガラスの創製を目指す。高効率でガラスナノ粒子合成が可能な技術開発（装置開発も含めて）とナノガラス粉体の結晶化機構の解明を行い、次世代 LiB 正極材開発を通して、本研究の学術的意義を明確にする。本研究で提案する融液静電噴霧法がナノガラス粉末創製で実証され

ば、LiB 分野に限らず、ガラスを中心とする無機材料科学/工学分野に図り知れないインパクトを与えることは間違いない。ガラス融液からナノ粉体を合成する有効なプロセスの研究報告はなく、本研究はこの課題に果敢に挑戦するものである。

## 2. 研究の目的

本研究は、ガラス融液へ静電噴霧法を適用することで超微細ナノガラス粉体（数十～数百ナノメートル）の簡便合成法（融液静電噴霧法と命名）を新たに提案・確立することを目的とする。さらに、本手法がガラスの新たな形態制御手法に成りうることを実証するため、申請者らが見出したガラス結晶化法によるリン酸系リチウムイオン二次電池(LiB)用正極活物質へ本手法を適用し、充放電特性・高信頼性に優れた新構造の正極活物質を創製する。ガラスは、通常、融液の冷却で作製されるが、形態はほぼ板状に限られ、ナノスケールのガラス粉末の作製は極めて困難である。ナノガラス粉末の簡便な作製手法の提案と実証は、機能性無機材料創製分野にブレイクスルーをもたらす挑戦的研究である。本研究は、高温融体に対する静電噴霧法の初の試みである。具体的な目的は、1) 融液静電噴霧(Melt Electro-Spinning: MES)装置の構築と動作実証、2)融液静電噴霧法によるリン酸系ナノガラス粉末・ファイバーの創製である。

## 3. 研究の方法

### (1) 融液静電噴霧装置の試作と動作実証

従来の室温下における静電噴霧法とは異なり融液静電噴霧法ではガラス融液を滴下する必要があることから、本研究では図1に示す融液静電噴霧装置を試作する。装置は主に溶融炉、ガラス溶融のための白金容器、高圧電源部、そして冷却部から構成される。白金容器の底部には融液を噴霧するための孔径  $0.1\sim 0.3\text{mm}\phi$  のピンホールを設け、白金線を通じて炉外の直流高圧電源に接続されている。アノード側には融液冷却のためのグラファイト板を設け、直流高電圧の発生によりピンホールから噴霧された融液を急冷・捕集する原理である

### (2) 融液静電噴霧法によるリン酸系ガラス粉末・ファイバーの創製

試作した融液静電噴霧装置を用いて、ナノガラス粉体およびファイバーを作製する。融液の粘性が増大すると液滴の形状は粉体から、次第に短繊維、長繊維へと変化するので、ガラス転移域での融体の粘度が非常に重要になる。LiFePO<sub>4</sub>系以外にも、融体の粘度が非常に小さい Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系も検討する。

### (2) LiB 電池の試作と電気化学特性の評価

本研究で作製された LiFePO<sub>4</sub> を用いた LiB の電池特性を通じて、融液静電噴霧法

がナノガラス粉末創製に有効であることを実証する。

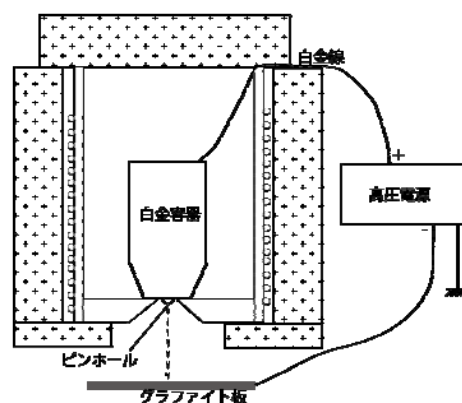


図1. MES装置の概略

## 4. 研究成果

### (1) 融液静電噴霧装置の試作

融液静電噴霧装置を試作し、低融点 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスをモデル融液とした場合、ファイバーが引けることを確認した。電気炉内で底部に細孔をもつ白金容器にリチウム鉄リン酸ガラス融体を入れ、容器をアノードとして電界を印加した場合は、絶縁破壊が生じ、静電噴霧現象は確認出来なかった。融体への直接電界印加ではなくガラスと炭素の複合体を作製し、レーザー照射で先端のみを溶融し、装置の構成の改良を進め、電界印加を行った。しかしながら、この場合も静電噴霧の現象は確認されなかった。これは通常室温で起こるような水溶液の静電噴霧に比べて酸化物融液の分極率は小さく、静電噴霧を可能とするためには、より高電圧を印加する必要がある、更に材料および周辺部の絶縁性が必要であることが明らかになった。

### (2) ガラス組成設計による新規結晶の発見

融液を利用する本研究の特徴を活かし、これまで実験的に合成されていないスピネル型の LiFeSiO<sub>4</sub>結晶の存在を融液の冷却で検討した。その結果、極めて高い電気伝導度を有する LiFeSiO<sub>4</sub>結晶が生成することを発見し(図2参照)、新たなリチウムイオン電池正極材料の可能性があると提案した。

組成設計の観点からガラス融体の分極率を上げる目的で材料探索を行ったところ、リチウムをナトリウムに置き換えた新規ナトリウム鉄リン酸塩ガラスを見出し、かつそのガラスは容易に結晶化することを明らかにした。さらに、得られた結晶化ガラスは、新規な Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>結晶から成っており、ナトリウムイオン電池の正極活物質として有効に動作することを実証し、レアメタルフリーの二次電池実現に有望な材料であることを提案した(図3参照)。

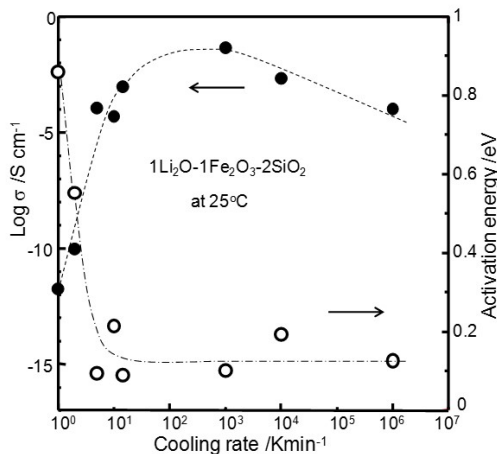


図 2. 1Li<sub>2</sub>O-1Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>系融体の冷却速度と電気伝導度(σ)および電気伝導の活性化エネルギーとの関係

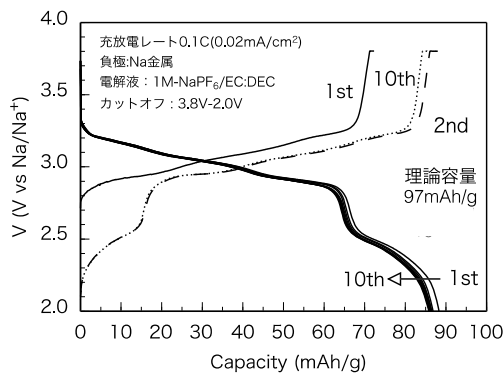


図 3. Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 電極の充放電特性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

(1) T. Honma, N. Ito, T. Togashi, A. Sato, T. Komatsu, Triclinic Na<sub>2-x</sub>Fe<sub>1+x/2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/C glass-ceramics with high current density performance for sodium ion battery, Journal of Power Sources, 査読有、227 巻、**2013**, **31-34**. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowersour.2012.11.030>

(2) T. Honma, T. Togashi, N. Ito, T. Komatsu, Fabrication of Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> glass-ceramics for sodium ion battery, Journal of Ceramic Society of Japan, 査読有、120 巻、**2012**, **344-346**.

<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.120.344>

(3) T. Honma, T. Togashi, T. Komatsu, Spinel-type crystals based on LiFeSiO<sub>4</sub> with high electrical conductivity for lithium ion battery formed by melt-quenching method, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有、120 巻、**2012**, **93-97**.

<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.120.93>

(4) K. Nagamine, K. Oh-ishi, T. Honma, T. Komatsu, Formation mechanism of LiFePO<sub>4</sub> in

crystallization of lithium iron phosphate glass particles, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有、120 巻、**2012**, **193-198**.

<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.120.193>

(5) K. Nagamine, T. Honma, T. Komatsu, A fast synthesis of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> crystals via glass-ceramic processing and their battery performance, Journal of Power Sources, 査読有、196 巻、**2011**, **9618-9624**.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowersour.2011.06.094>

〔学会発表〕(計5件)

① T. Togashi, T. Honma, T. Komatsu, Relationship between the formation behavior of spinel-type lithium iron silicate crystals and cooling condition in melting method, 10<sup>th</sup> International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, (Goslar, Germany, September 23-26, 2012). Abstract p.109.

② T. Honma, T. Togashi, T. Komatsu, Glass-ceramics for the active materials for lithium ion battery, XIII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, (Hubei, China, Sept. 16-20, 2012) Abstract. P08-02 (M027).

③ T. Honma, T. Komatsu, Fabrication of LiMPO<sub>4</sub> Glass Ceramics for Rechargeable Lithium Ion Battery, 3rd International symposium on Advanced Ceramics and Technology for sustainable Energy Applications (Pingtung, Taiwan, R.O.C, Oct. 30-Nov. 2, 2011) Abstract P-009.

④ T. Honma, T. Komatsu, Fabrication of LiM<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> glass and glass-ceramics for lithium ion battery, Materials Science & Technology 2011 (MS&T11) Conference & Exhibition (Columbus, OH USA, Oct. 16-20, 2011) Abstract. p.148.

⑤ K. Nagamine, T. Honma, T. Komatsu, Fabrication and Characterization of lithium vanadium phosphate glass-ceramics for lithium ion battery, 12th Conference of the European Ceramic Society, (Stockholm, Sweden, June 19-23, 2011) Abstract No.2029.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/amorph>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松 高行 (KOMATSU TAKAYUKI)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：60143822