

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288105

研究課題名(和文) ガラス結晶化に基づくリン酸鉄系ナトリウムイオン電池革新型正極の創製

研究課題名(英文) Fabrication of innovative cathodes for sodium ion batteries by glass-ceramics method

研究代表者

本間 剛 (HONMA, Tsuyoshi)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70447647

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年、大型リチウムイオン電池の代替としてナトリウムイオン電池が注目されている。本研究では、当研究グループではこれまでに見出したリン酸鉄ナトリウムガラスセラミックスを報告している。しかしながら知見が乏しく、いまだその詳細な形成機構をはじめとする諸物性が未解明である。本研究ではリン酸遷移金属ナトリウム系のガラスセラミックスに注目し、そのガラス形成能、結晶化挙動、そして正極活物質としての電気化学特性評価により、系統的な知見を得ることを目的とした。その結果、1. リン酸鉄ナトリウムガラスが有効に正極活物質として機能すること、2. スズリン酸ガラスが負極として機能すること、3. マンガン系正極を見出した。

研究成果の概要(英文)：In recently, sodium ion batteries are focused because of its natural abundance and high energy density to alter large scale lithium ion batteries. In this study we examined as follows, 1. Crystallization behavior of sodium iron phosphate, 2. to clear the anode activity of SnO-P2O5 glass and 3. Preparation of Na2MnP2O7 glass-ceramics.

We found cathode activity of sodium iron phosphate in glassy state at first. And 72SnO-28P2O5 glass exhibits reversible sodium insertion during its electrochemical reaction. Finally, we found that Na2MnP2O7 glass ceramics exhibits unique crystallization behavior that valuable for preparation of new all-solid batteries in future.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ナトリウムイオン電池 結晶化ガラス ガラスセラミックス 正極 負極 リチウムイオン電池

### 1. 研究開始当初の背景

近年、CO<sub>2</sub> 排出量の削減を目的として化石燃料への依存脱却およびエネルギーの有効活用が進められている。その背景から、電気自動車や風力、太陽光等の再生可能エネルギーにより発電した電力を貯蔵する電力貯蔵システム等の大型電源の普及が急速に進められている。その電源として高エネルギー密度および高サイクル特性、高安全性といった特徴を有するリチウム (Li) イオン電池が注目されている。その結果、Li イオン電池は従来、ノートパソコンや携帯電話等の携帯用電子機器向けで 100 Wh 以下の小型電源として用いられてきたのに対して、近年、電気自動車で 5k-20kWh、電力貯蔵システムで MWh 級と大型電源としての利用が検討および実用化されている。しかしながら、Li イオン電池は、原理上必須な元素である Li が資源上希少なことで問題である。Li 価格は Li イオン電池の需要の増加とともに急激に上昇している。また、今後予期される Li を多量に消費する大型電源需要の増加は、Li 価格高騰や供給不安、国際紛争を引き起こす懸念がある。そういった問題から、Li に依存しない新しい電池 (ポスト Li イオン電池) が求められている。そこで、無尽蔵なナトリウム (Na) を用いた Na イオン電池が注目を集めている。Na の特徴は、Li と同じくアルカリ金属で化学的性質が似ているが、無尽蔵で安価な元素である。そのため、Na イオン電池は、安価で Li イオン電池に匹敵する性能を持つ可能性がある電池として注目されている。しかしながら、部材の候補となる材料は Li イオン電池に比べて乏しく、さらなる材料探索が必須である。

当研究グループではガラスの結晶化の手法をリチウムイオン電池材料の合成に展開し、2012年にナトリウムイオン電池に展開し始めた。[1,2] 三方晶 (P-1) の Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> が、電位 3.0 V、90 mAh/g (理論容量 97 mAh/g) を示す Na イオン電池正極として活性な活物質であることを見出した。Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は 1. 高い電池特性、2. 高い構造安定性、3. 安価な元素から構成される点で注目されている。

### 2. 研究の目的

当研究グループによって見出したリン酸鉄ナトリウムガラスセラミックスであるが、知見が乏しく、いまだその詳細な形成機構をはじめとする諸物性が未解明である。そこで本研究ではリン酸遷移金属ナトリウム系のガラスセラミックスに注目し、そのガラス形成能、結晶化挙動、そして正極活物質としての電気化学特性評価により、系統的な知見を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

研究に用いるガラス試料はすべて熔融急冷法により作製した。Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> での作製条件

を例示するとリン酸二水素ナトリウム NaH<sub>2</sub>Po<sub>4</sub> および FeO を原料とし、Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の化学量論組成に一致する組成 33.3Na<sub>2</sub>O-33.3FeO-33.3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol%) となるように原料を秤量し、アルミナ乳鉢により混合した。混合した酸化物原料粉末 20 g を黒鉛のつぼに投入し、1050 °C のガス置換電気炉により N<sub>2</sub> ガス雰囲気下、1050 °C、30 min 熔融した。その後、融液を鉄板上にプレス急冷し、ガラスのバルク試料を得た。バルク試料を自動乳鉢により 60 分粉碎し、ガラスの粉末試料を得た。

得られたガラス試料の示差熱分析 (DTA : Diffraction Thermal Analysis) 測定を行った。DTA 測定には Rigaku 製 Thermo plus TG8120 を使用した。得られた DTA 曲線から、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)、結晶化ピーク温度 (T<sub>p</sub>) を決定した。得られた前駆体ガラス粉末試料をアルミナボートに入れ、ガス置換管状炉において熱処理温度 475 ~ 700 °C で 3 h 熱処理した。加熱後の試料を手粉碎し、結晶化ガラス試料を得た。目的結晶相の遷移金属の価数は還元側の Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> であるため、熱処理雰囲気として 5 %H<sub>2</sub>/Ar ガスを用いた。作製した前駆体ガラス試料のアモルファス状態の確認および、熱処理粉末試料の結晶相同定を目的として、X 線回折 (XRD : X-Ray Diffraction) 測定を行った。XRD には、Rigaku 製 ULTIMA IV を使用し、Table 2.2 に示す条件にて測定した。ガラス試料はバルクおよび粉末試料を使用した。結晶相の同定には ICCD (International Center for Diffraction Data) を用いた。

### 4. 研究成果

#### 4. 1. Na<sub>2</sub>O-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系ガラスの正極活物質としての機能性

図 1 には Na<sub>2</sub>O-FeO<sub>x</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系のガラス化範囲および本研究で注目したガラス組成を示す。また、代表的な結晶も示してある。

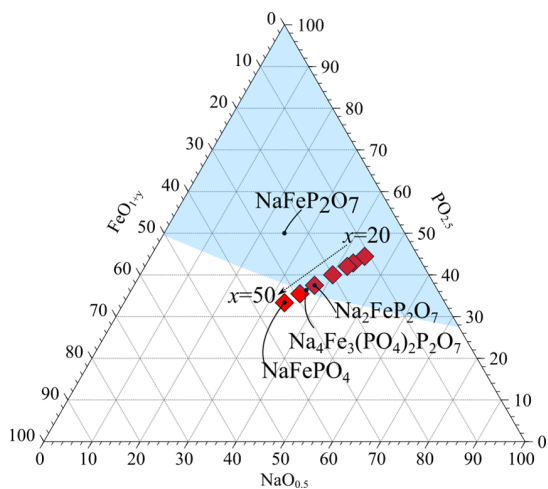


図 1. Na<sub>2</sub>O-FeO<sub>x</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系におけるガラス化範囲(水色)と本研究で評価したガラス組成(赤色)

これらの結晶のうち、正極活物質として機能するのは  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  である。さらにエネルギー密度を上げるにはキャリアイオンであるナトリウムとその電荷補償のために必要な鉄イオンの含有量が高くなるのが好ましい。従って上記活物質よりは  $\text{NaFePO}_4$  の方が理論的なエネルギー密度は高くなるはずであるが、ナトリウムイオンの伝導経路が寸断されているため、実際には分極が大きく、活物質としては利用しがたい。そこで、自由体積が大きく、化学両論組成に束縛されず、連続的に組成を変化できるガラスの正極活物質としての機能性を評価した。

図2には作製したガラス試料の外観を示す。

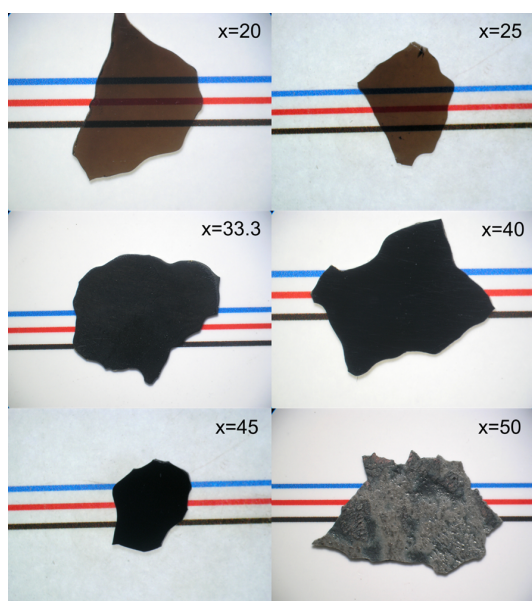


図2. 熔融急冷法により作製した  $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ガラス

組成を  $(100-x/2)\text{Na}_2\text{O}-x\text{FeO}-(100-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$  (mol%) とするとガラス化を確認したのは  $x$  の範囲で 20-45 であった。  $x=50$  の試料からは  $\text{NaFePO}_4$  の形成を確認した。

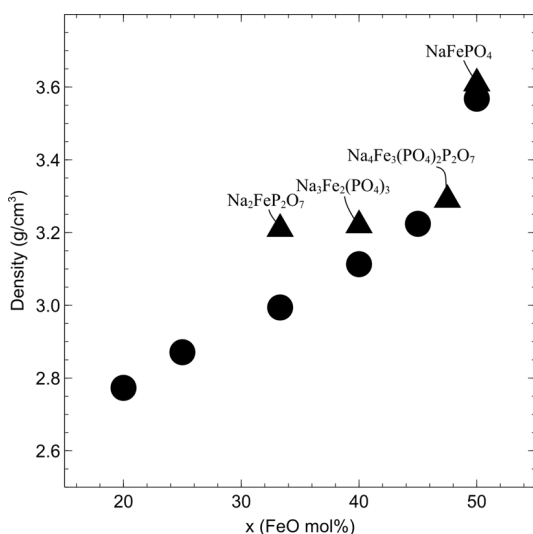


図3.  $(100-x/2)\text{Na}_2\text{O}-x\text{FeO}-(100-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの室温における密度

作製したガラスの密度を測定したところ対応する結晶に比べて6~9%も低密度であることが明らかとなった。

図4にはブロッキング電極である金を成膜し、交流インピーダンス法によって得られたバルクの電気伝導度の温度依存性を示す。  $x$  の増加に伴って伝導度は向上し、さらに活性化エネルギーも低下した。

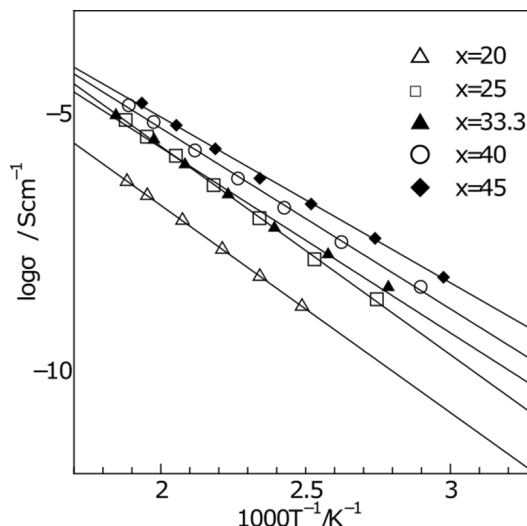


図4. インピーダンス法により得られた電気伝導度の温度依存性

これらの試料の電気化学的特性を明らかにするために、ハーフセルを作製し、Na 負極に対する充放電試験を実施した。初回から5回目の可逆容量の組成依存性を図5に示す。充放電容量は  $x=40$  で  $115\text{mAh/g}$  ( $0.01\text{C}$ ) と1電子反応に相当する可逆容量(理論容量の97%)を得た。一方で  $x>45$  では理論容量からの逸脱が確認されたことから、鉄とナトリウムの比が1:1に近づくにつれナトリウムイオンの拡散が制限されることが示唆された。

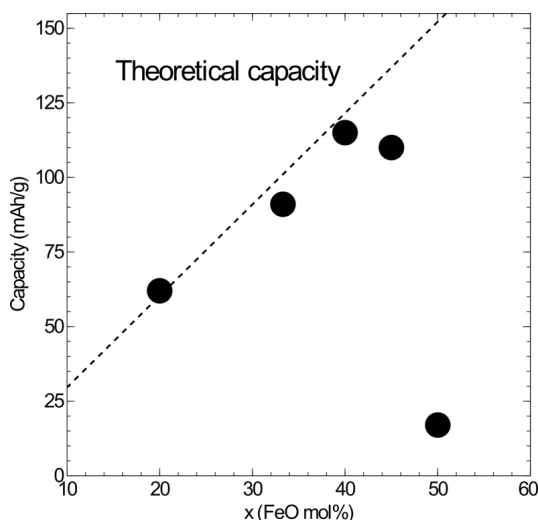


図5. 各組成における初回放電容量と理論容量の比較

高い可逆容量を示した X=40 および 45 に対応する化学両論での結晶は存在しない。顕微ラマン散乱分光分析により、リン酸鎖は縮合していることが明らかになっている。ガラスの構造を模式的に表すと図 6 のように表現できる。縮合しているリン酸鎖の一方で、遷移金属酸化物のユニットとナトリウムイオンがクラスタリングしたサイトがあり、かさ高い構造がナトリウムイオンの伝導に有効に機能しているがゆえに、正極活物質として機能したと考えられる。

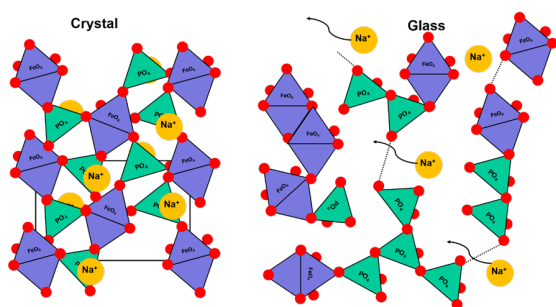


図 6. リン酸鉄ナトリウムガラスの構造と結晶との比較

既に明らかとなっている結晶化ガラスの正極活物質としての有望性と併せて、全固体電池等への展開が大いに期待できる成果を得た。本研究ではさらに、スズリン酸系負極、マンガン系正極ガラスセラミックス、ならびに、固体電解質ガラスセラミックスの創製にも成功しており、すべてセラミックス部材から構成される、新たな構造の電池創製に向け、有意義な成果が得られた。

#### <引用文献>

1. Honma, T., Togashi, T., Ito, N., & Komatsu, T. (2012). Fabrication of  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  glass-ceramics for sodium ion battery. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 120(1404), 344-346. <http://doi.org/10.2109/jcersj2.120.344>
2. Honma, T., Ito, N., Togashi, T., Sato, A., & Komatsu, T. (2013). Triclinic  $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$  glass-ceramics with high current density performance for sodium ion battery. *Journal of Power Sources*, 227, 31-34. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.030>
5. 主な発表論文等  
〔雑誌論文〕 (計 25 件)
1. Honma, T., Togashi, T., Kondo, H., Komatsu, T., Yamauchi, H., Sakamoto, A., & Sakai, T. (2013). Tin-phosphate glass anode for sodium ion batteries. *APL Materials*, 査読有, 1(5), 052101.

2. Kondo, H., Honma, T., & Komatsu, T. (2014). Synthesis and morphology of metal Sn particles in  $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  glasses and their battery anode performance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 査読有, 402, 153-159. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2014.05.034>
3. Honma, T., Sato, A., Ito, N., Togashi, T., Shinozaki, K., & Komatsu, T. (2014). Crystallization behavior of sodium iron phosphate glass  $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+0.5x}\text{P}_2\text{O}_7$  for sodium ion batteries. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 査読有, 404, 26-31. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2014.07.028>
4. Honma, T., Okamoto, M., Togashi, T., Ito, N., Shinozaki, K., & Komatsu, T. (2015). Electrical conductivity of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  glass and fabrication of glass - ceramic composites with NASICON type  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{12}$ . *Solid State Ionics*, 査読有, 269, 19-23. <http://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.11.009>
5. Togashi, T., Honma, T., Shinozaki, K., & Komatsu, T. (2016). Electrochemical performance as cathode of lithium iron silicate, borate and phosphate glasses with different  $\text{Fe}^{2+}$  fractions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 査読有, 436, 51-57. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2016.02.001>
6. SAKAMOTO, A., HIMEI, Y., SHINOZAKI, K., HONMA, T., & KOMATSU, T. (2016). Unique thermal conductivity, Young modulus and local structure of  $72\text{SnO}-28\text{P}_2\text{O}_5$  glass. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, 124(5), 606-612. <http://doi.org/10.2109/jcersj2.16007>

〔学会発表〕 (計 81 件)

1.  $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$  glass-ceramics cathode for the sodium ion batteries, Tsuyoshi Honma, Takuya Togashi, Atsushi Sato, Noriko Ito, Takayuki Komatsu, The 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 2013.07.02-07.07, San Diego, CA, USA 講演番号 PACRIM10-SB-019-2013
2. Sodium Iron Phosphate Glass-ceramics for Sodium Ion Batteries, Tsuyoshi Honma, Atsushi Sato, Takuya Togashi, Takayuki Komatsu, The 2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka (2nd IGCN), 2013.06.21-06.23, Nagaoka, Japan 講演番号 MO-18



3. Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/C glass-ceramics for sodium ion batteries, Tsuyoshi Honma, Atsushi Sato, Takuya Togashi, Noriko Ito, Takayuki Komatsu, The 23rd International Congress on Glass, 2013.07.01-07.05, Prague, Czech Republic 講演番号 115
4. ナトリウム鉄ピロリン酸ガラスの結晶化挙動, 本間剛, 佐藤篤志, 伊藤典子, 小松高行, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.09.16-09.20, 京都府京田辺市 講演番号 19p-A2-3
5. リン酸鉄ナトリウム系ガラスセラミックスの結晶化挙動と電気化学特性, 本間剛, 佐藤篤志, 富樫拓也, 伊藤典子, 小松高行, 第 54 回電池討論会, 2013.10.17-10.19, 大阪市 講演番号 2F24
6. NASICON イオン伝導体ガラスセラミックスの創製, 岡本昌賢, 本間剛, 小松高行, 平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2013.10.24-10.25, 新潟県長岡市 講演番号 2P07
7. Sodium Iron Pyrophosphate Cathode Glass-Ceramics for Sodium Ion Batteries, Tsuyoshi Honma, Atsushi Sato, Takuya Togashi, Noriko Ito, Takayuki Komatsu, Next Generation Batteries2013, 2013.11.12-11.13, San Diego, CA USA 講演番号
8. Synthesis and Battery Performance of Spinel-Type Lithium Iron Manganese Silicate Crystals, Takuya Togashi, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, 38th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2014.01.26-01.31, Daytona Beach Florida, USA 講演番号 ICACC-S6-P053-2014
9. Crystallization behavior of sodium iron phosphate glass-ceramic cathode for sodium ion batteries, Tsuyoshi Honma, Atsushi Sato, Noriko Ito, Takuya Togashi, Takayuki Komatsu, 38th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2014.01.26-01.31, Daytona Beach Florida, USA 講演番号 ICACC-S6-032-2014
10. リン酸鉄ナトリウムガラスの結晶化挙動と電気化学特性, 本間剛, 富樫拓也, 佐藤篤志, 伊藤典子, 小松高行, 日本セラミックス協会 2014 年会, 2014.03.17-03.19, 横浜市 講演番号 3I02S
11. Crystallization behavior of sodium iron pyrophosphate glass for sodium ion batteries, Tsuyoshi Honma, Takuya Togashi, Atsushi Sato, Takayuki Komatsu, 1st Joint Meeting of DGG-AcerS GOMD, 2014.05.25-05.30, Aachen, Germany
12. Phosphate Based Active Materials for Sodium Ion Batteries by Glass-Ceramics Route, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, The 3rd International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN2014), 2014.06.20-06.22, Nagaoka, Japan 講演番号 MO-13
13. Phosphate based glass-ceramics for the sodium ion batteries, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, 8th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts/ The International Conference on Phosphate Glasses, 2014.06.30-07.04, Pardubice, Czech Republic 講演番号 050
14. ポリアニオン系ナトリウム電池材料とその特徴, 本間剛, 応用物理学会 北陸・信越支部 第 2 回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム, 2014.07.11-07.12, 長野市 講演番号 OI-2
15. Na イオン伝導ガラス-NASICON 複合体の創製, 本間剛, 岡本昌賢, 富樫拓也, 篠崎健二, 小松高行, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014.09.17-09.20, 札幌市 講演番号 18p-A26-11
16. (Invited) Glass-Ceramic Composites for Sodium ion Batteries, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, The 3rd International Symposium on Hybrid Materials and Processing (HyMaP2014), 2014.11.10-11.13, Busan, Korea 講演番号 B-IN-08
17. Battery performance of glass cathode with lithium iron silicate and other glass systems and influence of reducing of iron ion in glass, Takuya Togashi, Tsuyoshi Honma, Kenji Shinozaki, Takayuki Komatsu, 第 55 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2014.11.13-11.14, 東京都目黒区 講演番号 OB-04
18. Na<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> glass-ceramics cathode for sodium-ion batteries, Morito Tanabe, Takuya Togashi, Kenji Shinozaki, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, 39th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, 2015.01.25-01.30, Daytona Beach Florida, USA 講演番号 ICACC-S6-P040-2015
19. Electrical conductivity of Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass with low melting temperature and fabrication of glass-ceramics composites with NASICON (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>) for sodium ion batteries, Tsuyoshi Honma,

- Masayoshi Okamoto, Takuya Togashi, Kenji Shinozaki, Takayuki Komatsu, 39th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, 2015.01.25-01.30, Daytona Beach Florida, USA 講演番号 ICACC-S6-013-2015
20. Variation of iron valence state in lithium iron silicate glasses by annealing in reducing atmosphere and their electrochemical properties, Takuya Togashi, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, 39th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, 2015.01.25-01.30, Daytona Beach Florida, USA 講演番号 ICACC-S6-006-2015
21.  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  ガラスの結晶化挙動, 本間剛, 赤塚千春, 仲田諭史, 篠崎健二, 小松高行, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.09.13-09.16, 名古屋市 講演番号 14p-2R-10
22.  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  glass-ceramics cathode for sodium-ion batteries, M. Tanabe, K. Shinozaki, T. Honma, T. Komatsu, 11th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids (Crystallization2015), 2015.10.11-10.14, Nagaoka, Japan 講演番号 P10
23. スズリン酸ガラス負極における Si 添加の効果, 中屋友宏, 篠崎健二, 本間剛, 小松高行, 日本セラミックス協会 平成27年度東北北海道支部研究発表会, 2015.10.16-10.17, 山形県米沢市 講演番号 1P15
24. Crystallization Behavior of Sodium Iron Pyrophosphate Glass, Chiharu Akatsuka, Kenji Shinozaki, Tsuyoshi Honma, Takayuki Komatsu, 4th Joint Symposium CU-NUT & Opening Ceremony of CU-NUT Gigaku Techno Park Office, 2015.10.21-10.22, Bangkok, Thailand 講演番号 P-12
25. Cathode properties on sodium iron phosphate glass for sodium ion batteries, Tsuyoshi Honma, Satoshi Nakata, Kenji Shinozaki, Takayuki Komatsu, 40th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, 2016.01.24-01.29, Daytona Beach Florida, USA 講演番号 ICACC-S6-007-2016

2. ガラス結晶化法によるポリアニオン系正極材料合成, 本間剛、小松高行, リチウムイオン電池活物質の開発と電極材料技術, サイエンス&テクノロジー, (2014).
3. ガラスセラミックスによるナトリウムイオン二次電池の開発, 本間剛, 篠崎健二, 小松高行, ナトリウムイオン二次電池の開発と最新技術, 技術教育出版社, (2015).

〔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

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

〔図書〕 (計3件)

1. ガラス結晶化法によるリン酸鉄ナトリウム正極の合成, 本間剛, 小松高行, リチウムに依存しない革新型二次電池, 株式会社 NTS, (2013).