

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03882

研究課題名(和文) 金属並みの導電性をもつバナジウム酸塩ガラスの開発とその二次電池正極材への応用

研究課題名(英文) Development of vanadate glass with high electrical conductivity and its application for a cathode active material of secondary batteries

研究代表者

久富木 志郎 (KUBUKI, Shiro)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：90321489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、リンバナジウム酸ナトリウムガラス( $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (90-x)\text{V}_2\text{O}_5$  ('x' = 5-45 mol%, xNPVと略す)の組成、導電性、およびNa電池正極特性の相関を調査した。Na<sub>2</sub>O濃度(x)の増加に伴い、ガラスの三次元網目構造の切断が生じ、その結果、ガラス転移温度 $T_g$ と電気伝導度は低下することが分かった。xNPVガラスを正極材として用いたNa電池の充放電特性を評価した結果、45NPVガラスが最大の初期容量 258mAh/gと小さい不可逆容量21mAh/gを記録した。これらの結果より45NPVガラスが二次電池正極材として高い性能を持つことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this project, we investigated a relationship between the structure and electrical properties of sodium phosphovanadate glass with the composition of  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (90-x)\text{V}_2\text{O}_5$  ('x' = 5-45 mol%, abbreviated as xNPV) as a cathode active material with high performance. DTA curves of xNPV glass showed a decrease in glass transition temperature ( $T_g$ ) from 235 to 195 °C, while electrical conductivity (EC) decreased from  $3.6 \times 10^{-6}$  to  $6.4 \times 10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup> with the increase of 'x' from 5 to 45. These results suggested that the cleavage of the 3D-network structure caused the decrease in  $T_g$  and EC. Charge-discharge capacity of as-quenched xNPV glass showed a larger initial capacity than that of heat-treated samples. In particular, 45NPV glass had a large initial capacity of 258 mAh/g while it showed a very small irreversible capacity (21 mAh/g). These results suggest that 45NPV glass is a one of the good candidates for a cathode active material of sodium ion batteries.

研究分野：無機材料化学

キーワード：メスbauer分光法 バナジウム酸塩ガラス 二次電池正極材

## 1. 研究開始当初の背景

**(1) リチウムイオン二次電池正極材料の開発動向**

電子デバイスの発達に伴い、リチウムイオン二次電池の需要が増大しており大容量、長寿命、高速充電などを目的とした正極材料の開発が盛んに行われている。現在、開発が進んでいる正極材料の電池容量は、金属リチウムを負極とした場合、スピネル系( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )で 400 Wh/kg、オリビン系( $\text{LiFePO}_4$ )およびペロブスカイト系( $\text{FeF}_3$ )でいずれも 600 Wh/kg とされている。一方で、酸化バナジウム系は 800~1000 Wh/kg と高い容量を有しており、二次電池の正極材料として期待されている。

**(2) 非晶質系正極材料の開発動向**

前述のスピネル、オリビン、ペロブスカイトは、これを構成する原子が規則的に配列した長距離秩序をもつ結晶質固体に分類される。これに対して、長距離秩序を持たない非晶質(アモルファス)固体は結晶質固体に比べて電荷キャリアである陽イオンの脱挿入が容易であることから二次電池正極材料への応用が期待されている。中でも、酸化バナジウムを主成分とするバナジン酸塩ガラスは  $\text{V}^{4+}$ - $\text{O}$ - $\text{V}^{5+}$ 間を電子が移動するスモールポーラロンホッピング伝導機構により、ガラスとしては比較的高い  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1} \sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  程度の導電率を有することで知られている(出典: Mott, *Adv. Phys.*, 16 (No. 61), 49-144(1967))。さらに、主成分であるバナジウムは幅広い酸化数を取り得ることから多電子反応により多くの陽イオンの脱挿入が可能であると考えられている。

久富木らの研究により  $\text{BaO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ガラスは熱処理で顕著に導電率が上昇し、常温でニクロム線並みの導電率( $= 10^{-2} \sim 10^0 \text{ S cm}^{-1}$ )を示すことが明らかになった(出典: Kubuki *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 115 [11], 777-780 (2007))。さらに連携研究者の西田らの報告によると、 $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系ガラスを熱処理すると、充放電容量の値が  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  から  $150 \text{ mAh g}^{-1}$  へ増大することや充放電の際には  $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Fe}^{2+}$ の酸化還元反応が可逆的に起こることを見出した(出典: Nishida *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 275, No.2, 417-422(2008))。上述した点から、バナジン酸塩ガラスは高い導電率と充放電容量を持つ二次電池正極材料として注目され、性能向上に向けた組成開発が研究対象となっている。

**(3) バナジン酸塩ガラスの謎**

しかしながら、バナジン酸塩ガラスについては、

- 1) 非晶質であるため構造決定が困難。
- 2) 最高の導電率、充放電容量を有する際の  $\text{V}^{4+}$ と  $\text{V}^{5+}$ の割合は不明。
- 3) 熱処理で導電率が上昇する際には表面に変化が見られるが析出化合物は X 線回折等では特定できない。

などの理由で導電率、充放電容量と構造の関連については明らかになっていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、 $^{57}\text{Fe}$  および  $^{119}\text{Sn}$  メスbauer分光法や X 線吸収微細構造(XANES)測定などの放射線を用いた手法を用いてバナジン酸塩ガラスの構造解析を行い、導電率との相関を解明することで、より高い導電率が得られる化学組成や熱処理条件を見出し、金属並みの導電性を有するバナジン酸塩ガラスの開発を試みる。ガラスなどの非晶質固体は原子配列に規則性がないため構造の解明は困難であるが、メスbauer分光法などの放射線を利用した分光技術を用いることでガラスを構成するイオンの配位数や酸化数、ガラス骨格の歪み、イオン間距離などの変化を明らかにすることができる。さらにこれを二次電池正極材として用い、高い充放電特性やサイクル安定性をもつ二次電池の開発を試みる。

## 3. 研究の方法

本研究では第一に、化学的耐久性、容量密度の向上をねらい、ゾルゲル法によってケイ素やアルミニウムなどの高いガラス形成能を持つ元素を少量添加したバナジン酸塩ガラスを作成し、リチウムイオン二次電池正極材としての特性評価を行う。ゾルゲル法は液体を出発原料として重合反応により非晶質体を合成する手法で、溶融法では作成が困難な組成のガラスが合成可能である。

第二に、二次電池のコスト削減をねらい、リチウムよりも安価で埋蔵量が豊富なナトリウムをキャリアとしたナトリウムイオン二次電池の正極材として  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ 系ガラスにナトリウム酸化物を添加した  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5\text{-(90-x)V}_2\text{O}_5(x\text{NPV})$ 系のガラスを新たな研究対象とし、構造解析および導電率の測定を行い、組成 構造 電気物性の相関を解明する。構造解明には、一般に解析に用いられる X 線回折(XRD)や赤外分光法に加え、 $^{57}\text{Fe}$  メスbauer分光法をはじめとした放射線を用いた手法を用いてより詳細な構造情報を得る。また、さらなる電池特性の向上を目指し、NPV系に酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )や酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )を導入したガラスについても同様に評価を行い、導電性および電池特性へ及ぼす影響について調査する。

## 4. 研究成果

上記、「3. 研究の方法」の方針に従い、第一に $(100-x)\text{V}_x\text{A}$ ( $\text{A} = \text{Al}, \text{Si}$   $x = 5, 10$ )ガラスをゾルゲル法により合成を行った。合成した試料について熱重量・示差熱分析(TG-DTA)、粉末 X 線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)によりガラスの熱物性および構造の解析を行うとともに、それぞれの試料をリチウムイオン二次電池の正極材として用い、充放電特性および繰り返し特性の評価を行った。TG-DTAより室温~400℃の範囲で20~40%の質量の減少が見られたため溶媒の残留が示唆された。それぞれのガラスについて充放電の結果を比較すると90V10Siの系についてのみ正極材の溶出が確認されなかった。これらより、ケイ素を添加することで耐久性が向上し、

二次電池正極材として応用できる可能性が示唆された。しかし、TG-DTA より示唆された残留溶媒の除去方法の確立は今後の課題である。

第二にNPV系ガラスを溶融急冷法により作成し、DTA、XRDおよび $^{57}\text{Fe}$ メスbauer分光法により構造解析、直流4端子法により導電率の測定を行い、その相関を探った。導電率はナトリウム添加量の増加に伴い $3.7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  ( $x = 5$ )から $6.4 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  ( $x = 45$ )まで低下し、これはナトリウムによるガラス網目構造の切断に起因するものと考察した。また、 $450^\circ\text{C}$ での熱処理により導電率は2~3桁程度上昇し、これは熱処理によりガラスの歪みが減少したことに起因すると考察した。この試料を正極材として用いたナトリウムイオン二次電池について5NPV( $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 85\text{V}_2\text{O}_5$ )については初回放電容量が $309 \text{ mAh g}^{-1}$ と大きい値が得られたものの、不可逆容量が $86 \text{ mAh g}^{-1}$ となり、二回目以降の放電容量が幅に減少してしまった。一方で、25NPVについては初回放電容量が $184 \text{ mAh g}^{-1}$ とやや低いものの、不可逆容量が $6 \text{ mAh g}^{-1}$ と小さくなり、サイクル安定性に富んでいることがわかった。45NPVについては初回放電容量が $258 \text{ mAh g}^{-1}$ と25NPVよりも大きく、不可逆容量も $21 \text{ mAh g}^{-1}$ と容量の面では比較的良好な値が見られたが、二回目以降の容量の減少が顕著であり、サイクル安定性に難があるという結果が得られた。大きな充放電容量と小さな不可逆容量の観点から45NPVガラスがNa電池正極材として適しているものと考えられる。

さらに高い導電性、電池容量、サイクル安定性などを求め、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 置換系、 $\text{SnO}_2$ 置換系バナジン酸ナトリウムガラスについて評価を行った。5NPVに対して $\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{SnO}_2$ をそれぞれ5 mol%置換した系(5NPV5Fe, 5NPV5Sn)について、ガラス骨格の熱的安定性を反映する結晶化ピーク温度は置換前と比べてそれぞれ $58^\circ\text{C}$ (5NPV5Fe)および $22^\circ\text{C}$ (5NPV5Sn)上昇したことから鉄やスズの置換により熱的耐久性が向上することが示唆された。また、導電率はスズの添加量を0→5 mol%と増加させると $3.7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ から $1.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ と増加した。25NPV、45NPVについても同様の傾向が確認された。5NPV、5NPV5Fe、5NPV5Snについて充放電の繰り返し試験を行った結果、サイクル安定性は5NPV5Sn、5NPV5Fe、5NPVの順に良好であった。以上より、バナジン酸塩ガラスへのスズの添加は導電性および二次電池特性の向上に有効であることが明らかとなった。

二次電池性能に影響する構造の要因解明については未だに考察の余地が大いにある。この期間中に得られた知見を基に、今後更なる調査を重ねることで構造と電池性能の相関を明らかにし、今後二次電池正極材としてのバナジン酸塩ガラスの組成開発をする上での重要な足掛かりとしていきたい。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

(雑誌論文)(計7件)

1. T. Nishida, I. Furumoto, Y. Fujita, S. Kubuki and N. Oka, Structural Relaxation and Electrical Conductivity of molybdo vanadate glass, *J. Mater. Sci.: Mater Electron*, 29, 2654-2659, DOI:10.1007/s10854-017-8191-9 (2017).
2. T. Nishida, Y. Izutsu, M. Fujimura, K. Osouda, Y. Otsuka, S. Kubuki and N. Oka, Highly conductive barium iron vanadate glass containing different metal oxides. *Pure and Applied Chemistry*, 89, 419-428, DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2016-0916> (2017).
3. Y. Kobayashi, S. Yoshioka, T. Yamamoto, S. Kubuki and S. Matsumura, The STEM Study of Crystallized Iron Vanadate Glasses Containing Alkaline Earth Oxide. *Microscopy*, 64, 121, DOI: <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfv294> (2015).
4. M. Y. Hassan, M. M. El-Desoky, M. G. Moustafa, Y. Iida, S. Kubuki and T. Nishida, Role of Sulfur as Reducing Agent for the Transition Metals Incorporated into Lithium Silicate Glass. *Croatia Chemica Acta*, 88, 505-510, DOI: 10.5562/cca2785 (2015).
5. T. Nishida, S. Kubuki, K. Matsuda and Y. Otsuka, Characterization and conduction mechanism of highly conductive vanadate glass. *Croatia Chemica Acta*, 88, 427-435, DOI: 10.5562/cca2760 (2015).
6. M. Y. Hassann, H. A. Saudi, H. Saad, A. G. Mostafa, M. A. Ahmed, Y. Iida, S. Kubuki and T. Nishida, Structural study of Glass and Glass Ceramics Prepared from Egyptian Basalt. *Silicon*, 7, 383-391, DOI: 10.1007/s12633-015-9313-8 (2015).
7. M. Y. Hassann, H. A. Saudi, H. Saad, A. G. Mostafa, M. A. Ahmed, Y. Iida, S. Kubuki and T. Nishida, Structural study of Glass and Glass Ceramics Prepared from Egyptian Basalt. *Silicon*, 7, 383-391, DOI: 10.1007/s12633-015-9313-8 (2015).

(学会発表)(計22件)

(国際学会発表)

1. S. Shiba, K. Osouda, A. Kitajou, S. Okada, J. Okabayashi, T. Nishida, and S. Kubuki,  $^{57}\text{Fe}$ - Mössbauer Study of Sodium Phosphovanadate Glass. *The 34th*

*International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2017)*, St. Petersburg (Russia) (2017).

2. S. Kubuki, S. Shiba, K. Osouda, K. Akiyama, E. Kuzmann, Z. Homonnay, N. Oka and T. Nishida, <sup>57</sup>Fe- Mössbauer Study of Sodium Vanadate Glass with High Electrical Conductivity. *XV Latin American Conference on the Application of the Mössbauer Effect*, Panama City (Panama) (2016).
3. K. Osouda, S. Kubuki, K. Akiyama and T. Nishida, Electrical Conductivity and Local Structure of Aluminium-Containing Vanadate Glass. *Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2016)*, Dubrovnik (Croatia) (2016)
4. T. Nishida, Y. Izutsu, M. Fujimura, K. Osouda, Y. Otsuka and S. Kubuki, Substitution of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GeO<sub>2</sub> for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Conductive Barium Iron Vanadate Glass. *Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2016)*, Dubrovnik (Croatia) (2016).
5. K. Osouda, K. Akiyama and S. Kubuki, Property and structural characterization of Al<sup>3+</sup> containing vanadate glass. *The Global Human Resource Program Bridging across Physics and Chemistry*, Tokyo (Japan) (2016).
6. Y. Otsuka, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, Electrical Conductivity and Local Structure of  $x\text{ZnO}\cdot(20-x)\text{BaO}\cdot70\text{V}_2\text{O}_5\cdot10\text{Fe}_2\text{O}_3$  glass Investigated by <sup>57</sup>Fe-Mössbauer Spectroscopy. *The 33<sup>rd</sup> International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2015)*, Hamburg (Germany) (2015).
7. M. Y. Hassaan, M. M. Desoky, M. G. Moustafa, Y. Iida, S. Kubuki and T. Nishida, Role of Sulfur Addition as a Reducing Agent on the Ionic State of the Transition Metals in Lithium Silicate Glass Containing Fe and Ni Ions. *Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect (MECAME2015)*, Zadar (Croatia) (2015).
8. T. Nishida, Y. Otsuka and S. Kubuki, Characterization and Conduction Mechanism of Highly Conductive Vanadate Glass. *Mediterranean Conference on the*

*Application of the Mössbauer Effect (MECAME2015)*, Zadar (Croatia) (2015).

(国内学会発表)

1. N. Oka, H. Miyamoto, Y. Fujita, S. Masuda, M. Yuasa, S. Kubuki and T. Nishida, Substitutional Effect of Metal Oxides on Conductive Vanadate Glass and its Application to Metal-Air Rechargeable Battery. *第19回メスバウアー分光研究会*, 首都大学東京南大沢キャンパス (東京都八王子市) (2018).
2. S. Shiba, K. Osouda, S. Kubuki, K. Nomura, K. Akiyama, A. Kitajou, S. Okada and T. Nishida, Local Structure and Electrical Properties of Sodium Phosphovanadate Glass. *第19回メスバウアー分光研究会*, 首都大学東京南大沢キャンパス (東京都八王子市) (2018).
3. Y. Kobayashi, S. Shiba, K. Akiyama and S. Kubuki, Structural Analysis and Electrical Conductivity of Tin Phosphate-containing Vanadate Glass. *第19回メスバウアー分光研究会*, 首都大学東京南大沢キャンパス (東京都八王子市) (2018).
4. S. Shiba, S. Kubuki, K. Osouda, K. Akiyama, A. Kitajou, S. Okada, E. Kuzmann, Z. Homonnay, N. Oka and T. Nishida, Local Structure and Electrical Property of Sodium Vanadate Glass. *第54回アイソトープ放射線研究発表会*, 東京大学農学部 (東京都文京区) (2017).
5. 西田哲明・古本功・藤田裕樹・岡伸人・久富木志郎, 酸化モリブデンを含む導電性バナジン酸塩ガラスのメスバウアースペクトルと電気伝導度. *第54回アイソトープ放射線研究発表会*, 東京大学農学部 (東京都文京区) (2017).
6. 久富木志郎・襲田圭人・柴祥矢, Na イオン二次電池としてのバナジン酸塩ガラスの開発. *ダイナミックアライアンスG2分科会*, 北海道大学 電子科学研究所 (北海道札幌市北区) (2017).
7. 藤田裕樹・岡伸人・久富木志郎・西田哲明, 酸化スズを含む高導電性バナジン酸塩ガラスのメスバウアースペクトルと電気伝導度. *第18回メスバウアー分光研究会*, 東京理科大学 (東京都新宿区) (2017).
8. 柴祥矢・久富木志郎・秋山和彦・西田哲明, ナトリウムを含むバナジン酸塩ガラスの局所構造と電気的特性. *第18回メスバウアー分光研究会*, 東京理科大学 (東京都新宿

区) (2017).

9. 西田哲明・井筒有紀美・藤村美菜・大塚祐希・久富木志郎, 金属並みに電気を通す酸化ガラスの導電機構とメスパウアースペクトル. 第53回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京大学農学部 (東京都文京区) (2016).
10. 襲田圭人・久富木志郎・秋山和彦・Z. Homonnay・E. Kuzmann・西田哲明, アルミニウムを含むバナジン酸塩ガラスの電気物性と局所構造. 第53回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京大学農学部 (東京都文京区) (2016).
11. 襲田圭人・久富木志郎・秋山和彦・西田哲明, アルミニウムを含むバナジン酸塩ガラスの物性と構造解析. 第17回メスパワー分光研究会, 首都大学東京南大沢キャンパス (東京都八王子市) (2016).
12. 久富木志郎, メスパワー分光法を用いた機能性ガラスセラミックスのキャラクタリゼーション ~ 導電性ガラスから酸化鉄ナノ材料まで ~. 日本セラミックス協会 表面分析技術研究会, 日本セラミックス協会 (東京都新宿区) (2016).
13. 久富木志郎, メスパワー分光法を用いた機能性ガラスセラミックスのキャラクタリゼーション ~ 導電性ガラスから光触媒ガラスまで ~. 九州大学先導物質化学研究所セミナー, 九州大学先導物質化学研究所 (福岡県春日市) (2015).
14. 西田哲明・藤村美菜・井筒有紀美・大塚祐希・久富木志郎, 導電性バナジン酸塩ガラスの構造緩和と導電機構. 第52回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京大学農学部 (東京都文京区) (2015).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

取得状況 (計0件)

名称 :  
発明者 :

権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕  
ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

久富木 志郎 (KUBUKI, Shiro)  
首都大学東京・大学院理工学研究科・  
准教授  
研究者番号 : 90321489

### (2) 研究分担者

岡田 重人 (OKADA, Shigeto)  
九州大学・先導物質化学研究所・教授  
研究者番号 : 10304841

吉岡 聡 (YOSHIOKA, Satoru)  
九州大学・工学研究院・助教  
研究者番号 : 50452818

### (3) 連携研究者

西田 哲明 (NISHIDA, Tetsuaki)  
近畿大学・工学部・教授  
研究者番号 : 10112286