

スズリン酸系ガラスの構造と二次電池への応用

(日本電気硝子) ○坂本明彦

Structure of Tin-Phosphate Glass and its Application to Rechargeable Battery /Akihiko Sakamoto (Nippon Electric Glass) / Tin-phosphate glass is attracting attention in the fields of optic and energy storage because of its interesting optical and electrochemical properties. In this paper, the author presents the interaction between the tin-phosphate glass and lithium in relation to the glass structure. This glass acts as a lithium reservoir based on the inter-cation reactions that occur in the glass. A potential application of the tin-phosphate glass as the anode material used in rechargeable batteries is also introduced
問合先 : asakamoto@neg.co.jp

はじめに

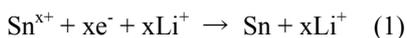
スズリン酸系ガラスは、低融点性を活かした封止材料として用いられてきた。近年では、透明性や新たな発光機構に基づく光学デバイスへの応用や、蓄電デバイスへの適用も検討されている[1,2]。著者らは、スズリン酸二成分ガラスについて、スズイオンの状態と異種カチオンとの相互作用に着目して材料研究を行ってきた。本講演では、ガラス中でのスズイオンとリチウムイオンの相互作用、および複合カチオン材料としてのスズリン酸ガラスのリチウムイオン二次電池への適用について述べる。

ガラス構造

図 1 (a)はスズリン酸二成分ガラスの典型的な X線回折(XRD)パターンである。図から明らかなように、このガラスはリン酸系と酸化スズ系の二つのハローを示す。両ハローの強度はリン酸成分と酸化スズ成分の比率によって変化する。すなわちこの系のガラスは、二つの異なる構造単位から成る複合構造ガラスと言える。それぞれの構造単位の結合状態はガラス組成によって変化する。リン酸系の構造単位には、図 2 のラマンスペクトルに示すように、主に Q_0 、 Q_1 および Q_2 の三種の結合状態が存在し、ガラス組成によってその比率が変化する。酸化スズ系の構造は明らかではないが、X線光電子分光によれば、スズイオンの平均酸化数はガラス中のスズ濃度の上昇とともに低下し、SnO 含有量 70mol%以上で+2 に収束する。

リチウムとの相互作用

本系ガラスの構造はリチウムとの接触によって大きく変化する。図 1 (b)は、(a)と同組成のガラスを有機液体中で金属リチウムと混合した後の XRD パターンである。図に示すように、酸化スズ系の構造単位が消滅し、代わって金属スズとリチウム-スズ合金に帰属される構造が現れる。このことは、ガラス中のスズイオンはリチウムとの物理的な接触によって還元され、さらにリチウムとの合金を形成することを示している。一連の反応は、下記の三つの反応で表される。反応(1), (2)は不可逆反応、(3)は可逆反応である。



二次電池電極としての応用

上述のスズリン酸系ガラスとリチウムとの相互作用は、リチウムイオン二次電池 (LiB) の負極に応用することが可能である。リチウムと物理的に混合する

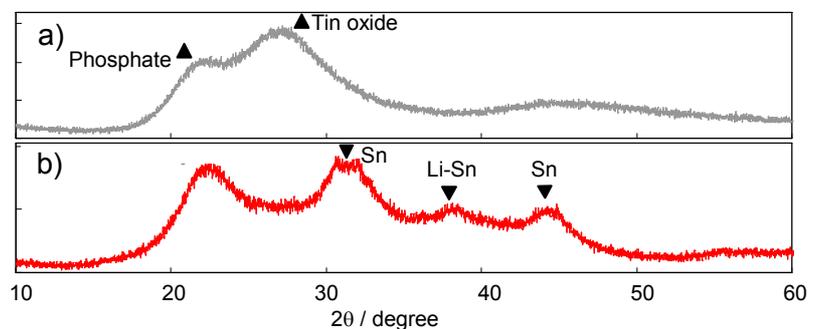


Fig. 1 XRD patterns of a tin-phosphate glass (a) and the same glass after contact with metallic lithium.

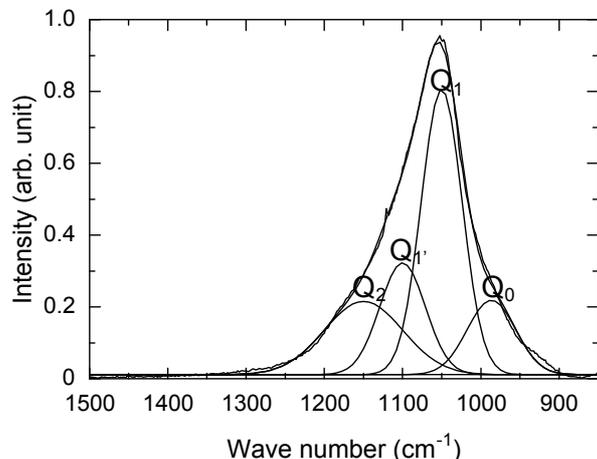


Fig. 2 Raman spectrum of a tin-phosphate glass.

代わりに、電解質を介して本ガラスをリチウム源（正極）と接触させ、電圧を印加することによってリチウムイオンと電子をガラスに供給し、(1)~(3)の反応を進行させることができる。電圧を除くと(3)の合金化反応は左に進行する。すなわち、反応(3)の可逆性を利用してスズリン酸系ガラスによるリチウムの吸蔵・放出が可能であり、これによって充放電を行うことができる。反応(1), (2)は不可逆過程であるため、これらの反応に関与したリチウムはガラス中から取り出すことができない。このような不活性リチウム種を少なくして反応(3)にあずかる活性種を多くするには、ガラス中の酸化スズ濃度を高めること、スズイオンの酸化数を小さくすること、さらにリン酸構造の重合度を高く保つことが有効と考えられる。

上述のことを考慮してガラス組成を設計し、得られたガラスを粉末化して集電板に塗布することでLiB用スズリン酸ガラス負極を作製した。この負極の放電容量を図3に示す[3]。ガラス負極は広い温度域において既存のグラファイト負極よりも高い放電容量を示し、特にグラファイトが機能しない-20℃においても実用的な容量を維持している。本ガラスは、リチウムとの接触後は金属スズがリン酸リチウムマトリックス中に分散析出した構造を有している。このため金属粒子とLiB中の電解質の直接的接触が防止され、電解質の分解による金属表面での抵抗層の形成が抑制される結果、低温での導電性に優れるものと推測される。

まとめ

スズリン酸系ガラスは酸化スズ系とリン酸系の構造単位からなる複合構造を有する。酸化スズ系構造はリチウムによって還元されガラス中に金属スズを生じ、リン酸系構造はリチウムイオンを吸収して非晶質リン酸リチウム相を形成する。金属スズはリチウムとの可逆的な合金化反応を起こすため、本ガラスはリチウムの吸蔵・放出機能を有する。この機能はLiBの負極として応用が可能であり、本ガラス製負極は、グラファイト負極に勝る容量を示す。以上述べたようにスズリン酸系ガラスは、イオン間の相互作用により有用な電気化学効果をもたらす複合カチオン材料としての機能を有する。

引用文献

- [1] 谷本他、第53回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 講演要旨集 p. 130.
- [2] 朴 他、第52回電池討論会 講演要旨集, p. 179.
- [3] 辰巳砂昌弘 監修 (2011)『全固体電池開発の最前線』シーエムシー出版, 236-237 頁.

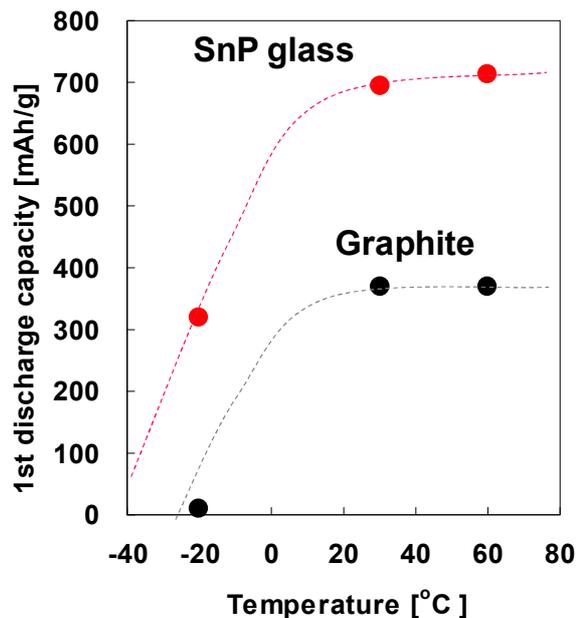


Fig. 3 Discharge capacity of tin-phosphate glass and graphite anodes [3].