

## 非晶質構造を含むリチウムイオン二次電池電極材料

(日本電気硝子) ○坂本明彦・山内英郎・永金知浩・應治雅彦

Electrode materials with non-crystalline phase for lithium-ion rechargeable batteries.

○ A.Sakamoto, H. Yamauchi, T. Nagakane, M. Ohji (Nippon Electric Glass)

e-mail: asakamoto@neg.co.jp

### 【緒言】

リチウムイオン二次電池 (LiB) の電極材料としては、主として正極に  $\text{LiCoO}_2$ 、負極にグラファイトが用いられてきた。 $\text{LiCoO}_2$  は高温安定性に乏しく、また稀少元素の Co を含む。一方、グラファイトにはデンドライト析出による短絡のリスクや、低温での容量低下という問題がある。著者らは、ガラス系材料を用いてより優れた電極材料の開発に取り組んできた。本講演では、非晶質構造を含む正極用  $\text{LiFePO}_4$  結晶化ガラス (GC-LFP) および負極用 Sn ナノコンポジット (SNP) について、材料構造と電池特性の関係について述べる。

### 【実験】

GC-LFP は、メタリン酸リチウム、酸化第二鉄、五酸化ニオブを原料とし、大気中で熔融して得たガラス粉末を、有機物と混合して窒素中で焼成することによって作製した。SNP の前駆体である  $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$  ガラスは、酸化第一錫、液体リン酸の混合物を窒素中で熔融することによって作製した。前駆体ガラスは LiB に組み込まれた後、初回充電時に Sn ナノ粒子が析出したコンポジットへと変化する。LiB は対極に Li 金属を用い、濃度 1 M の  $\text{LiPF}_6$  溶液 (EC:DEC=1:1) を電解液として作製した。

### 【結果と考察】

Fig. 1 に GC-LFP を正極とする LiB の放電容量の放電速度依存性を示す。比較として既存の固相反応法で作製されたセラミック  $\text{LiFePO}_4$  による結果も示した。図から、GC-LFP を用いた場合、高速放電時の容量低下が大幅に抑制されることが分かる<sup>[1]</sup>。Fig. 2 は GC-LFP 粒子の表面付近の断面構造を示しており、粒子表面が非晶質層で覆われていることが分かる。この非晶質層は含炭素リン酸リチウム系の組成を有し、固相反応による  $\text{LiFePO}_4$  には見られなかった。この層は、Li イオンとの親和力に富み電解液と結晶間の Li イオン伝達速度を高める効果を有すると考えられる。Fig. 3 は負極に SNP を使用した LiB の放電容量のサイクル特性、およびその温度依存性を示している。SNP を用いた LiB の容量は  $-5^\circ\text{C}$  でも室温のグラファイトの理論容量を上回り、 $-20^\circ\text{C}$  においても 200mAh/g 近い容量と安定したサイクル特性を示すことが確認された。これは、非晶質中に Sn ナノ粒子が高密度に分散析出した構造によって、機械的な柔軟性と高い電子伝導性が両立された結果と考えられる。

[1] T. Nagakane et al., *Solid State Ionics* 206 (2012) 78-83.

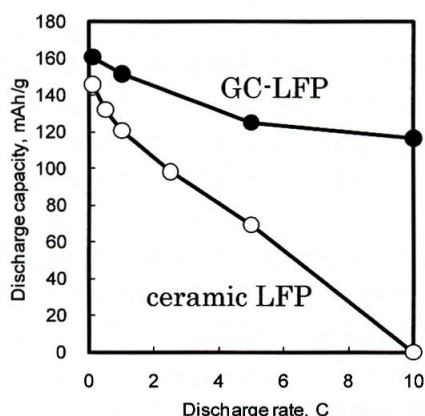


Fig. 1 Discharge capacity change of LiBs fabricated with GC-LFP and ceramic LFP.

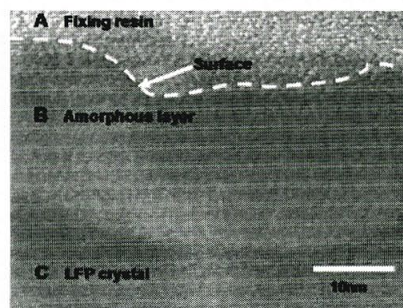


Fig. 2 Cross-section of GC-LFP surface.

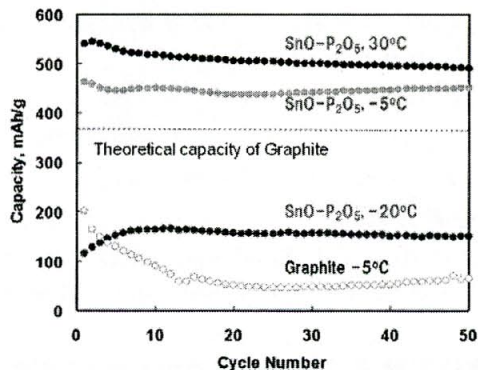


Fig. 3 Discharge capacity change of LiBs fabricated with SNP and graphite.