リン酸鉄系ガラスセラミックスによるナトリウムイオン電池材料

長岡技術科学大学　工学部物質・材料系
本間　剛，小松　高行

Iron phosphate glass–ceramics for the sodium ion batteries

Honma Tsuyoshi, Komatsu Takayuki
Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology

1．はじめに

リチウムイオン電池における最近の開発は電気自動車などの大型・大容量電池用途に注目が集まっている。電気自動車には数十 kWh の容量を有する電池が搭載されつつある。このため消費する元素資源の安定供給が問題となってくる。電池の部材で必須のキャリアイオンであるリチウム資源は，日本ではチリからの輸入に依存している。レアメタルの定義は様々な議論があるが，少なからず需要と供給のバランス維持に何らかのリスクがあるということで指定されている。正極構成元素のうち，唯一レアメタルから除外されるのは鉄のみである。さらに負極では集電極である銅の消費に伴うこれらの供給不安定が懸念されている。そこで，近年リチウムをナトリウムに置き換えたナトリウムイオン電池が元素戦略的な観点から注目されている。

ナトリウム電池の研究にはそれなりに歴史がある[1]。しかしながら，ナトリウム電池には克服しなければならない課題が多すぎるため，エネルギー密度の高いリチウム電池に注目が集まっていった背景がある。一般消費者でさえもナトリウム金属は大変危険なものとしての認識がある。実際に消防法で危険物に指定されており，法規制の観点からも乗り越えるべきハードルはかなり高い。そういった観点から筆者らが見出したリン酸鉄ナトリウム（$Na_2FeP_2O_7$）正極[2]がどのような位置づけにあるのか紹介し，ガラス結晶化法という特異な合成法とその特徴について解説する。

2．既存の活物質の構造とその特徴

ナトリウムはリチウムと同じアルカリ金属であるため，材料開発は容易であると考えられるかも知れないが，そのような例は稀であり，単純に置換してもイオン半径比の影響で同じ結晶ができることは希である。歴史の古い順に Li

〒940–2188　新潟県長岡市上富岡町 1603–1
TEL　0258–47–9312
FAX　0258–47–9300
E–mail : honma@mst. nagaokaut. ac. jp

CoO_2 をはじめとする層状岩塩構造は電子伝導面とアルカリイオンの伝導面が交互に2次元的に広がっているため良好な伝導特性を示す活物質として実用化されている。まさに理想的な構造であるが，式量中 0.5 電子以上の脱離では構造の不安定性が著しい。$LiMn_2O_4$ をはじめとするスピネル系活物質は遷移金属酸化物からなるピラーが，3次元的に構築された材料で層状岩塩型よりは構造安定性に優位である。そしてオリビン型 $LiFePO_4$ をはじめとするリン酸遷移金属系材料があげられる。単結合強度の高いリン酸ユニットが遷移金属酸化物ユニットをつなぐ3次元的ピラーを形成するため，構造安定性は非常に良好である。また，酸性酸化物で取り囲まれるためインダクティブ効果として知られた高電圧を示し，$LiFePO_4$ は Fe^{2+} と Fe^{3+} の平衡であるにもかかわらず 3.4 V のプラトー電位を示す。このうちナトリウムイオン電池で注目されている構造は，α-$NaFeO_2$ を代表とする層状岩塩構造である。結晶中では Fe^{3+} と Fe^{4+} の平衡のため Na 負極に対する電位は 3 V 級の高電圧を示すが，やはり式量中 0.5 電子以上引き抜くと不可逆性が著しくなる。さて，残りのスピネル系や，オリビン構造はナトリウムイオン電池用活物質として見出されているかというと，電気化学的手法を除き通常の実用的な合成法においては著者の知る限りは見出されていない。その理由は前記の通りスピネル，オリビンが安定で存在できるイオン半径比から外れているためである。

3．ナトリウム電池におけるリン酸系活物質

表1にはナトリウムイオン電池用正極として評価されているリン酸遷移金属化合物を示す。

この他にも初期状態が酸化側から始まる活物質がいくつか提案されている。表1に示した活物質は遷移金属の初期価数状態が還元側であることから，正極にナトリウムイオンをプレドープした状態で利用できる。ナトリウム電池でもチタン酸リチウムのようなプレドープ型負極が見出されれば酸化側からの利用可能性が出てくるが，電子伝導性に乏しいリン酸系では導電助剤の被覆が必須となるため，初期状態が酸化側の活物質候補は利用困難と考えられる。これらのうち（1）レアメタルを含まず，（2）初期価数状態が還元側で，（3）炭素被覆の可能性がある酸化物材料となると著者らの見出した $Na_2FeP_2O_7$ か $Na_4Fe_3(PO_4)_2(P_2O_7)$ であるが，$Na_4Fe_3(PO_4)_2(P_2O_7)$ はマリサイトの組成に近く，合成された生成物は実際に $NaFePO_4$ との混相である。熱力学的には準安定な相であることを考えると良好な炭素被覆は難しいと考えられる。

4．$Na_2FeP_2O_7$ 結晶の構造と特徴

では，著者らの見出した $Na_2FeP_2O_7$ はどのような材料に位置づけられるのか。図1には $Na_2FeP_2O_7$ の結晶構造を示す。三斜晶系（空間群 $P\bar{1}$）に属し $(P_2O_7)^{2-}$ と FeO_6 ユニットが頂点共有したピラーが特徴的で，鉄の価数は2価で

表1　ナトリウム電池におけるリン酸遷移金属酸化物系正極と電気化学特性

	電位 (V)	容量 (mAh/g)	文献
$Na_3V_2(PO_4)_3$	1.5 - 3.5	115	[3]
Na_2FePO_4F	3	125	[4]
$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$	3 - 4	125	[5]
$Na_2FeP_2O_7$	2.5 - 3.2	88	[2]
$Na_4Fe_3(PO_4)_2(P_2O_7)$	3.2-3.4	129	[6]

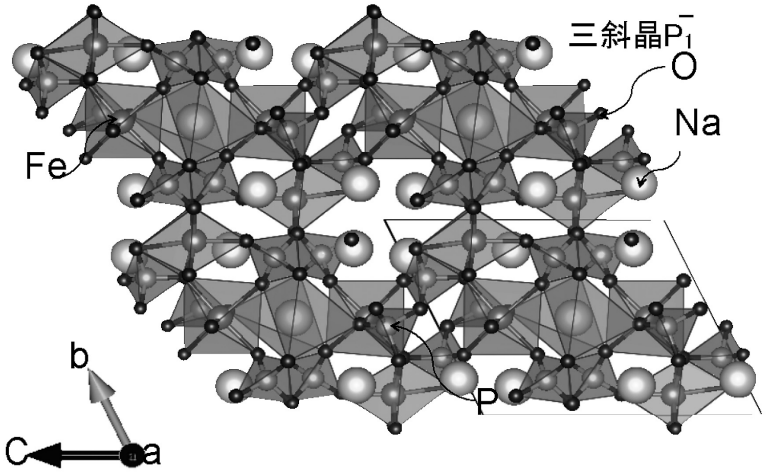

図1　$Na_2FeP_2O_7$ 結晶の構造

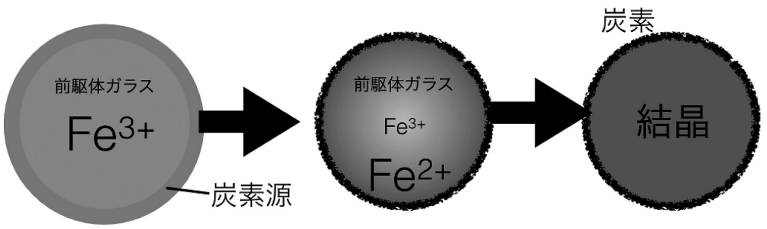

図2　ガラス結晶化法による前駆体ガラスの結晶化過程

ある。著者らはガラス結晶化法という手法で $Na_2FeP_2O_7$ を合成している。

その合成過程の概略を図2に示す。溶融法により極めて均一な組成分布をもつガラス体を前駆体として作製した後に炭素源となるグルコース等を添加して，約600℃にて還元熱処理を施す。この間に，大気中で溶融した Fe^{3+} 豊富な前駆体ガラスは完全に Fe^{2+} へ還元され，目的の $Na_2FeP_2O_7$ 相と表面に炭素皮膜が同時に被覆される仕組みである。

図3には合成した $Na_2FeP_2O_7$ 粒子の透過電子顕微鏡像を示す。表面に10 nm程度の非晶質相が被覆されているのが明らかである。著者らはこの手法で $LiFePO_4$, $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$ 等のリチウム電池活物質を合成しており，他の手法で得られる材料より優位な点とし

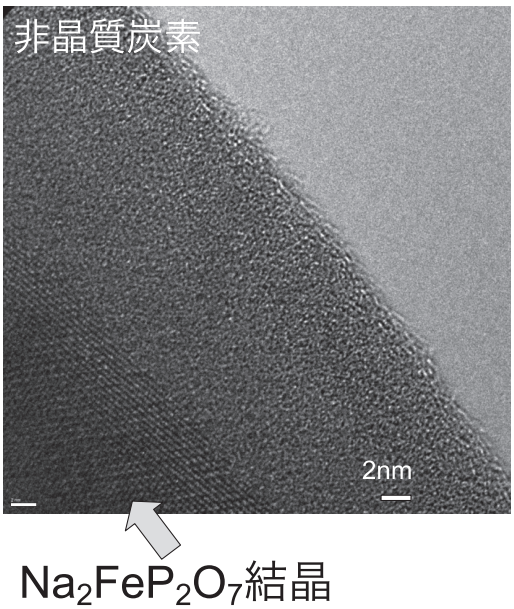

図3　炭素被覆 $Na_2FeP_2O_7$ 粒子の電子顕微鏡写真

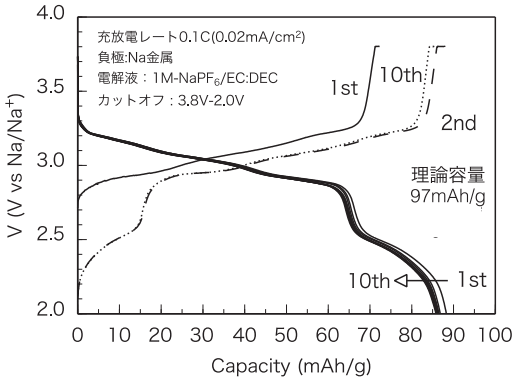

図 4　$Na_2FeP_2O_7$ 電極の充放電特性

て，サイクル特性に悪影響をおよぼすリン化物のような磁性不純物が少ない[7–10]。これが意味するものは前駆体が極めて均一な組成分布であること。合成過程で脱ガス等の心配がないことを暗示している。

図 4 には金属ナトリウム負極に対する初回から 10 までの充放電プロファイルを示す。$Na_2FeP_2O_7$ の電池反応は次式で示される。

$$Na_2Fe(II)P_2O_7 \leftrightarrow NaFe(III)P_2O_7 + e^- + Na^+ \quad (1)$$

式量中 1 電子反応とした場合の理論容量は 97 mAh/g となる。図 4 で初回放電容量が 88 mAh/g を示している。粒子表面に残存するガラス相等を考慮するとほぼ完全に（1）式の通り可逆的に反応が進行している。放電電位は 2.5–3.2 V を示し，活物質換算で 250 Wh/kg のエネルギー密度であり，これはオリビン型 $LiFePO_4$ の約 6 割程度に相当する。

さらに $Na_2FeP_2O_7$ の特筆すべき重要な特徴を示す。表 2 には前駆体ガラス粉末と合成し正極活物質，参照試料として α–$NaFeO_2$ を各 1 g はかり取り，100 ml の蒸留水に 1000 分（約 17 時間）室温で静置した後の pH を測定した結果である。固相法で作製した α–$NaFeO_2$ を浸漬した上澄み液は褐色透明な強アルカリ性溶液となっており完全に分解してアルカリが解離している。対して $Na_2FeP_2O_7$ は前駆体ガラス，結晶共に pH が 9 前後で落ち着いており溶液が無色透明であることから鉄が溶け出す兆候はなく

表 2　前駆体ガラス，$Na_2FeP_2O_7$/C 複合体および層状岩塩型 $NaFeO_2$ を各 1 g 秤り，蒸留水 100 ml に 17 時間浸漬後の pH の変化

	前駆体ガラス	$Na_2FeP_2O_7$/C	α-$NaFeO_2$
17時間浸漬後のpH	9.17	9.93	13.17

構造安定性に優れていることを特に強調しておきたい。リチウム電池開発で先行しているリン酸鉄系材料の安全性試験の結果[12–13]を見ると，他の材料系より極めて高い安全性が期待できそうである。

5．おわりに

著者らの見出した $Na_2FeP_2O_7$ を通してリン酸系活物質の特徴について紹介してきたが，元素戦略的な立場からナトリウム電池開発に再び注目が集まりつつある昨今，研究の目的をリチウム電池開発と同等と捉えエネルギー密度の向上，サイクル特性向上も重要ではある。しかしながらナトリウム電池材料開発に課せられた課題，それはリチウム電池よりも遥かに安全な材料開発を達成することが重要で，その点でリン酸鉄系材料は非常に有望な材料である。

参考文献

[1] Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano, R. Kanno, Mat. Res. Bull., 29659–666（1994）.
[2] T. Honma, N. Ito, T. Togashi, T. Komatsu, J. Ceram Soc. Jpn., 120, 344（2012）.
[3] Gopalakrishnan *et al.*, Chem. Mater., 4745（1992）.
[4] Kawabe *et al.*, Electrochem., Comm., 131225(2011).
[5] Gover *et al.*, Solid State Ionics, 1771495（2006）.
[6] H. Kim *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 13410369（2012）.
[7] T. Nagakane *et al.*, Solid State Ionics, 20678 (2012).
[8] K. Nagamine *et al.*, J. Power Sources, 1969618(2011).
[9] T. Honma *et al.*, J. Non–Cryst. Solids, 3563032(2010).
[10] T. Honma *et al.*, Ceramics International 361137（2010）.
[11] A. Yamada *et al.*, Chem Mater., 242598（2012）.
[12] 永金ら，第 53 回電池討論会予稿集 3B09（2012）.
[13] 山野ら，第 53 回電池討論会予稿集 1A18（2012）.