

Sn-Sb 硫化物ガラス負極材料の開発と電池特性及び安全性向上

五鈴精工硝子（株）¹⁾，（独）産業技術総合研究所²⁾

山下直人¹⁾，向井孝志²⁾，坂本太地²⁾，境 哲男²⁾

Development of Sn-Sb sulfide glass as anode material, Improvement of battery characteristic and safety.

Naoto Yamashita

Development department ISUZU GLASS CO., LTD.

1. はじめに

現行のLiイオン電池は、黒鉛系負極とコバルト酸リチウム正極、微多孔膜セパレータ、エチレンカーボネート系電解液、安全回路などから構成されている。現在、Liイオン電池の世界販売金額は、小型民生用分野を中心に1兆円以上になっていると推定され、2010年頃から電気自動車等（EV, HEV, PHEV）などでも商品化が進められている。また、2011年に発生した東北地方太平洋沖地震をきっかけに、家庭用バックアップ電源や、風力・太陽光発電等の自然エネルギーの電力蓄電用や負荷平準化用等としての用途も拡大している。しかし、現在の携帯機器用「Liイオン電池」では、大型用途で要求される耐熱性や安全性等を十分にクリアすることが困難である。

現行の電池は、5～45℃では安定に作動できるが、60℃以上では電解液の分解が促進され、急激なサイクル劣化が進行する。逆に、0℃以下では、黒鉛層間へのLi拡散が遅くなり充電効率が急激に低下するとともに、負極表面上にLiデンドライトが生成して短絡リスクが増大する。

電池の短絡時の安全性を確認するために、釘刺しによる内部短絡試験などが行われている。携帯電話用の1 Ah-classのラミネート電池では、短絡時、釘に大電流が流れ急激に電池温度が上昇し、発煙・発火に至るケースがある。黒鉛系負極は、電極面方向の導電性が高いので、短絡部分で大電流が流れて急激な発熱が起これ、これが電池熱暴走のトリガーとなりやすい。

このように黒鉛系負極を用いた従来型Liイオン電池では、使用温度が5～45℃、耐用年数は3～5年程度で、安全性に関しても限界がある。車載用等の大型電池では、これまで以上の優れた安全性が必要で、-30℃～80℃の温度範

〒598-0048 大阪府泉佐野市りんくう往来北1-53
TEL 072-458-6166
FAX 072-458-6661
E-mail: nyamahsita@isuzuglass.co.jp

間で使用でき、且つ10年以上の耐久性が要望されている。そのため、従来の黒鉛系負極に代わる新しい負極の開発が必要とされる。

スズやシリコン等の合金系負極であれば、従来の黒鉛系負極（理論容量：372 mAh/g）の数倍の高容量化が可能であるため、数多くの企業や大学等が次世代の負極材料として開発を進めている¹⁻⁵⁾。しかし、合金系負極は完全にLi化すると、体積変化は4倍以上にもなり、数サイクルで電極から脱落や剥離して急激に容量が低下する。

本稿では、従来の黒鉛系負極よりも高容量化が可能なSn-Sb系硫化物ガラス負極⁶⁻¹³⁾を開発したところ、高温サイクル寿命や出力特性、内部短絡時の安全性などで従来の限界を大きく超える特性が得られたので紹介する。

2. Sn-Sb系硫化物ガラス負極の特性

硫化物ガラスは、カルコゲナイドガラスとも呼ばれ^{14), 15)}、硫黄（S）を主成分としたガラスである。このうち、光学材料として利用されているSn-Sb系硫化物ガラスは、煮沸した純水中や硝酸溶液中（pH 2.2）で1時間保持しても分解することなく、優れた耐水性と耐酸性を有する硫化物であることが知られている。

Sn-Sb系硫化物ガラスをLiイオン電池の負極材料として利用するため、粉碎処理した粉末（1~20 μm ）に、ケッチェンブラック（KB）とポリイミド（PI）を、80：5：15 wt. %の比率で混練してペースト（リースラ）化した。このペーストを高強度の銅箔基材上に塗工し、250℃で約1時間、減圧加熱処理することで負極を作製した。この負極と、Li金属対極、1 mol/Lの $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ （50：50 vol. %）電解液を用いてセルを作製し、定電流充放電によりサイクル寿命特性を評価した。試験条件は、30℃環境下で電圧範囲を0-1 V（vs. Li^+/Li ）とした。

図1に、Sn-Sb系硫化物ガラス負極と黒鉛負極の充放電特性を比較して示す。Sn-Sb系

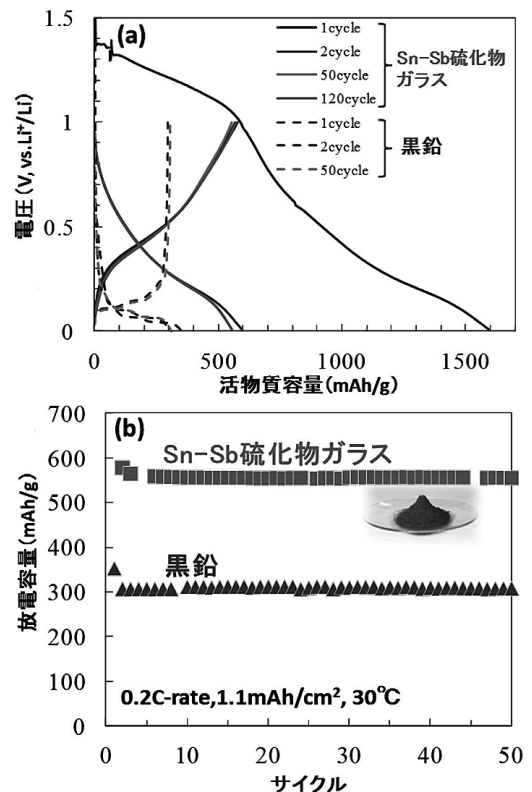


図1 Sn-Sb 硫化物ガラス負極および黒鉛負極の電極特性
(a：充放電曲線，b：サイクル寿命特性)

硫化物ガラス負極では、初期の充電過程（Liとの合金化過程）において約1000 mAh/gの大きな不可逆容量を示すが、その後、約550 mAh/g（黒鉛負極の1.8倍の放電容量）の安定した可逆容量が得られた。

この硫化物ガラスは、初期の充電過程でリチウム還元されることで、 Li_2S 相中にSnとSbのナノ粒子が分散した構造となり、 Li_2S はLiイオン導電性を有し、かつ、SnとSbの体積変化のバッファー層として機能するためサイクル寿命と出力特性が向上したものと思われた。

Sn-Sb系硫化物ガラス負極（1.1 mAh/cm²）の低温特性としては、-5℃の環境で約440 mAh/g、-20℃で約200 mAh/gの容量を示し、低温でも動作することを確認した。現行の黒鉛系負極では、0℃以下の低温時に動作しにくく、また、-5℃以下での充電は、負極表面

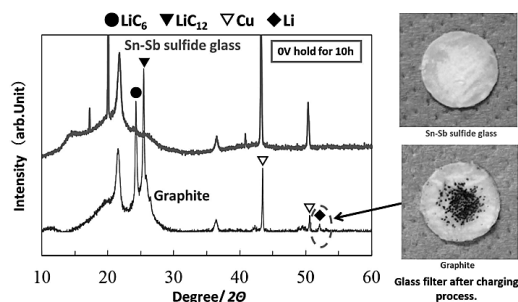


図2 満充電時におけるSn-Sb硫化物ガラス負極と黒鉛負極のXRDパターン
(充電: CCCV 0 V vs. Li^+/Li , 10 h)

上にLiデンドライトが生成しやすい。そこで、硫化物ガラス負極と黒鉛系負極を -5°C で満充電し、X線回折パターンの変化から負極の状態を調べた(図2)。黒鉛系負極は、Li金属由来する回折ピークが確認されたが、硫化物ガラス負極ではそのような回折ピークは確認されなかった。さらに、黒鉛系負極側のセパレータに

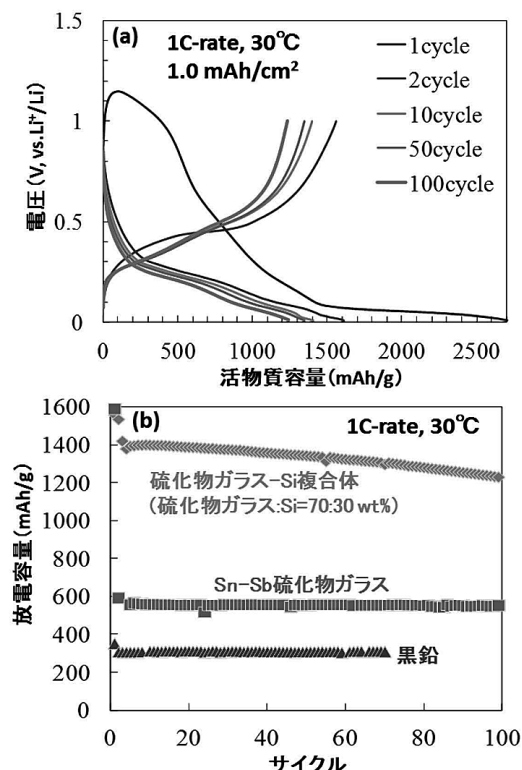


図3 硫化物ガラス-Si複合体負極の電極特性 (1 C-rate, 1.0 mAh/cm^2 , 1 C-rate)
(a: 充放電曲線, b: サイクル寿命特性)

は、Liデンドライトが付着していることが確認されたが、硫化物ガラス負極側のセパレータに変化は見られなかった。以上の結果から、Sn-Sb系硫化物ガラスはLiイオン電池の負極材料として有望であることが分かった^(6-8), 13)。

3. 硫化物ガラス-シリコン複合体負極の特性

Sn-Sb系硫化物ガラスとSiを複合化することにより、寿命特性を維持しつつ高容量化を図った。この複合体は、硫化物ガラスとSiを所定の質量比(硫化物ガラス:Si=70:30 wt.%)に秤量し、メカニカルミリング処理することにより合成された¹⁶⁾。

図3に、硫化物ガラス-Si複合体負極 (1 mAh/cm^2)の充放電特性を示す。この複合体負極では、約 1000 mAh/g の不可逆容量はあるものの、約 1400 mAh/g の高い可逆容量が

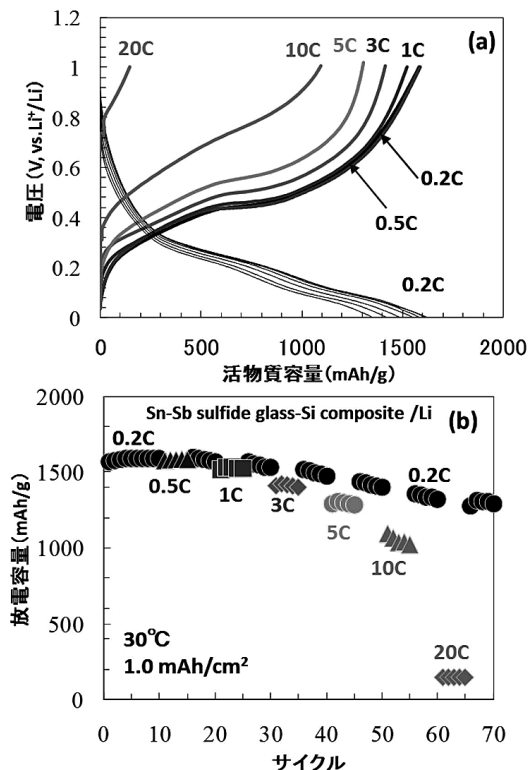


図4 硫化物ガラス-Si複合体負極の高率放電特性 (硫化物ガラス:Si=70:30 wt.%)
(a: 高率放電曲線, b: 高率サイクル特性)

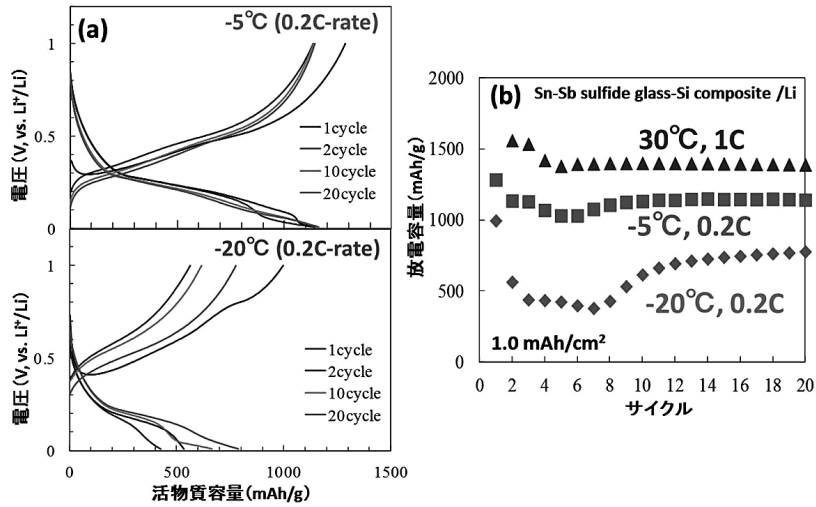


図5 硫化物ガラス-si 複合体負極の低温特性 (-5°C , -20°C)
(a: 充放電曲線, b: サイクル特性)

得られた。これは黒鉛系負極と比較して、4倍以上の高容量となる。図4に、硫化物ガラス-Si 複合体負極 (1 mAh/cm^2) の高率放電特性を示す。10C率放電では、約1100 mAh/gもの容量を示した。図5に、低温環境下 ($-5^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$) における寿命特性を示す。低温時においても、 -5°C で約1000 mAh/gの放電容量を示した。

4. 硫化物ガラス-シリコン複合体負極を用いた電池特性

図6に、 LiFePO_4 /硫化物ガラス-Si 複合体系電池 (正極: $1.0 \sim 1.2\text{ mAh/cm}^2$, 負極: 1.7 mAh/cm^2) の高率放電特性を示す。充電率を0.5C率に固定し、放電率を0.5C率から20C率まで変化させたとこ、3C率で約75%の放電利用率を得た。高率放電を行った後に0.5C率で充放電すると初期の容量に回復した。また、高率充電においては、3C率充電で90%の利用率が得られた。

図7に、 60°C の高温環境下での高率放電特性を示す。1C率の利用率は、 30°C では96%であったものが 60°C では99%に向上した。3C率の利用率は、75%だったものが95%にま

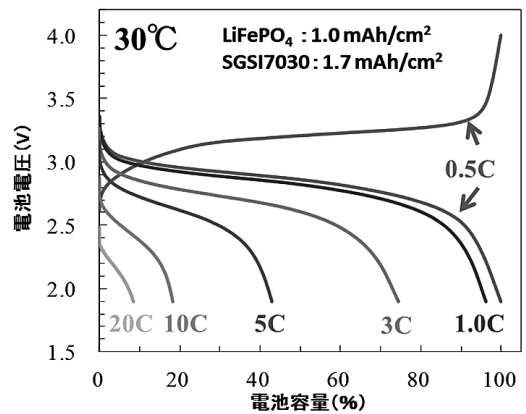


図6 LiFePO_4 /硫化物ガラス-si 複合体系の高率放電曲線 (30°C)

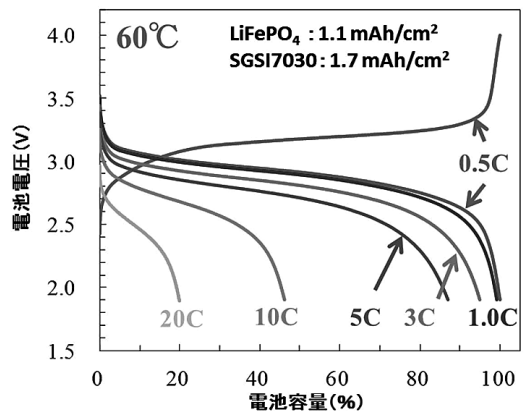


図7 LiFePO_4 /硫化物ガラス-si 複合体系の高率放電曲線 (60°C)

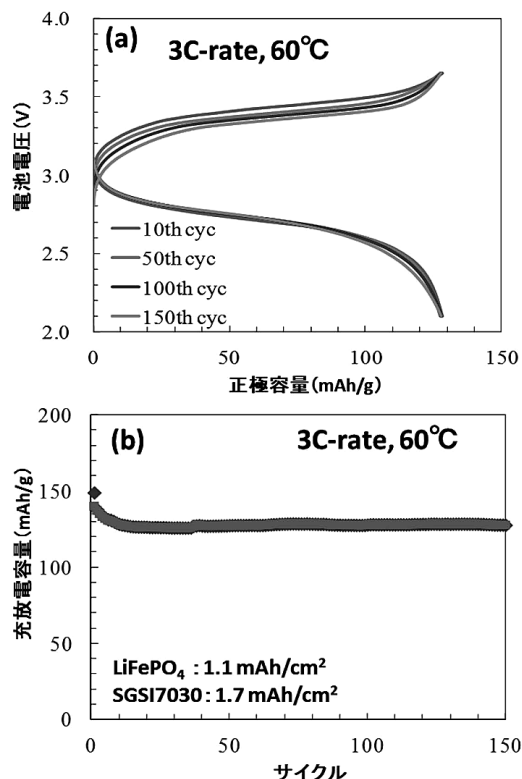


図8 LiFePO_4 /硫化物ガラス-si 複合体系の電池特性 (3C-rate, 60°C)
(a: 充放電曲線, b: サイクル寿命特性)

で向上した。このように、より高温での使用は高出力化に有利であることが分かる。

図8に、60°C、3C率での充放電サイクル特性を示すが、60°C環境下であっても容量劣化はほとんどないことが分かる。

5. 電池の安全性試験

電池容量が860 mAhの LiFePO_4 /硫化物ガラス-Si複合体系(正極1.9 mAh/cm², 負極2.4 mAh/cm²)捲回式ラミネートセルを試作し、動作確認後、12V(1C率, CCCV 10h)までの過充電試験を行った。試験開始から約1000秒後にセルの表面温度が50°C近くまで上昇したが、その後は徐々に低下して、熱暴走には至らなかった。

次に、1 Ah-classの LiFePO_4 /硫化物ガラス系捲回式アルミラミネート電池(正極2.0 mAh

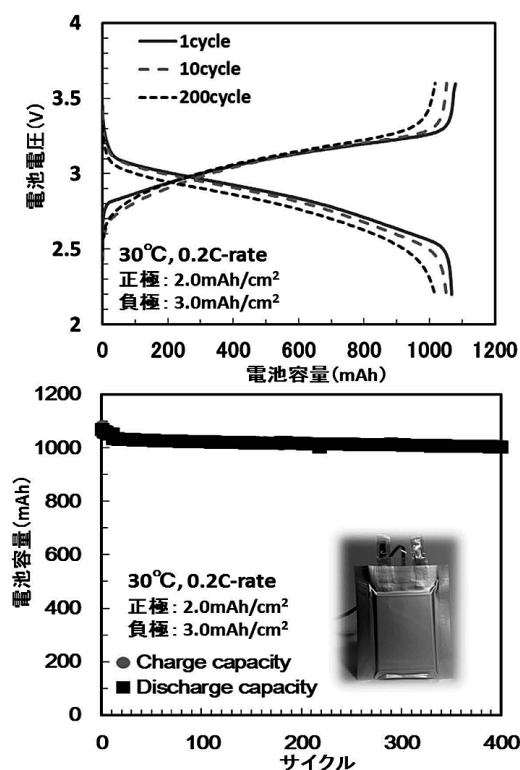


図9 1 Ah級Liイオン電池の寿命特性 (30°C, 0.2C-rate)
(a: 充放電曲線, b: サイクル寿命特性)

/cm², 負極3.0 mAh/cm²)を試作した。正極は、 LiFePO_4 とVGCF, KB, PVdF系バインダなどからなるスラリーをカーボンコートAl箔(20 μm)に塗工し、150~170°Cで乾燥することで作製された。負極は、硫化物ガラスと、KB, PI系バインダからなるペーストを、ステンレス鋼箔(10 μm)に塗工し、250°Cで熱処理することで作製された。セパレータには、セラミックコート不織布を用いた。試作した電池は、図9に示すように、400サイクルでも安定した寿命特性を示し、0.2C率放電時の平均電圧は2.9Vであった。

図10に、1 Ah電池の釘刺し試験における電池電圧と電池内部温度を示す¹⁷⁾。従来の黒鉛系負極を用いた電池は、完全短絡して電圧低下するとともに、電池の内部温度が600°Cを超えた。一方、硫化物ガラス負極を用いた開発電池

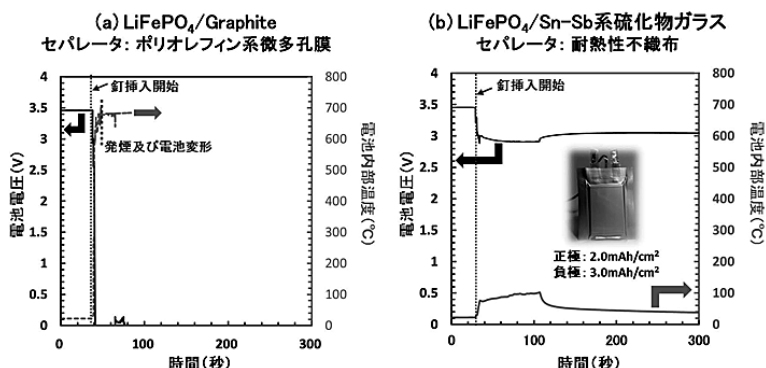


図10 1 Ah 級捲回式 Li イオン電池の釘刺し安全性試験
 (釘径: ϕ 3 mm, 速度: 1 mm/sec, 恒温槽 25°C, 大気雰囲気)
 (a): LiFePO₄/Graphite, ポリオレフィン系微多孔膜
 (b): LiFePO₄/Sn-Sb 系硫化物ガラス, 耐熱性不織布

では、釘挿入と同時に 3.46 V から 2.9 V まで電圧降下するものの、100 秒後には電池電圧が 3 V 以上まで回復し、内部温度も 106°C (温度差 81°C) で、釘を刺した状態にもかかわらず高い電圧を維持した。硫化物ガラス負極では、短絡部分で完全放電 (Li 放出) すると高い抵抗を示すガラス状態に戻って、電流をシャットダウンする機能があるため、温度上昇を抑制できたものと思われた。さらに耐熱性不織布セパレータの使用により完全短絡のリスクが低減できた。このように、硫化物ガラス負極は、高容量・長寿命で、耐熱性や安全性に優れた新型リチウムイオン電池の負極材料として期待できる。

6. おわり

Sn-Sb 系硫化物ガラスの電極特性と電池特性、安全性について述べた。硫化物ガラス負極は、黒鉛系負極に比べ 550 mAh/g もの高容量が得られるだけでなく、従来 Li イオン電池の使用温度を限界突破することができる。さらに、電池の釘刺しや過充電に対しても高い安全性を実現することができる。

参考文献

- 境哲男, “電池ハンドブック”, 電気化学会電池技術委員会編, 2 章 5 節, p. 388, オーム社 (2010)
- T. Morita and N. Takami, J. Electrochem. Soc., 153, A 425 (2006)
- 長井龍, 喜多房次, 山田将之, 片山英昭, 日立評論, 92, 38 (2010)
- 幸琢寛, 境哲男, “粉体技術と次世代電池開発”, 第 7 章 2 節, p. 162, シーエムシー出版 (2011)
- 森下正典, 向井孝志, 江田祐介, 坂本太地, 境哲男, “レアメタルフリー二次電池の最新技術動向”, 第 3 章 1 節, p. 125, シーエムシー出版 (2013)
- 山下, 谷, 池田, 向井, 坂本, 境, 第 52 回電池討論会予稿集, 1C04, p. 108 (2011)
- 山下, 向井, 坂本, 池内, 池田, 境, 第 53 回電池討論会講演予稿集, 1D29, p. 227, (2012)
- 山下, 向井, 坂本, 池内, 池田, 境, 第 53 回ガラスおよびフットニクス材料討論会講演予稿集, P 1-1, p. 44-45, (2012)
- 向井, 坂本, 池内, 山下, 池田, 境, 第 79 回電気化学会講演予稿集, 3D32, p. 138 (2012)
- 向井, 片岡, 中谷, 吉澤, 境, 第 79 回電気化学会講演予稿集, 3D30, p. 137 (2012)
- 片岡理樹, 向井孝志, 境哲男, “レアメタルフリー二次電池の最新技術動向”, p. 26-37, シーエムシー出版 (2013)
- 境哲男, 向井孝志, 片岡理樹, 幸琢寛, “リチウムに依存しない革新型二次電池”, p. 43-51, エヌ・ティー・エス出版 (2013)
- 池田幸一郎, 境哲男, “次世代電池 2014”, p. 172-179, 日経エレクトロニクス (2013)
- 角野広平, “赤外光機能性カルコゲン化合物ガラス”, 光学, 35 (3), 150-155 (2006)
- IIR-SF 1 (赤外線透過ガラス), <http://www.isuzu-glass.co.jp>
- 境哲男, 幸琢寛, 向井孝志, 電池技術, 25, p. 65-74 (2013)
- 境, 向井, 第 52 回機能紙研究会研究発表・講演会予稿集, p 16 (2013)