

格子体積が変化しないバナジウム系高容量電池材料~実用的な全固体電池実現に前進

Li 過剰 V 系岩塩型材料開発と超長寿命・実用的全固体電池に応用

本研究のポイント

- ・ 充放電時の格子体積が変化しない新しいバナジウム系高容量正極材料の発見
- ・ リチウム脱挿入に伴う格子歪みが生じないため長寿命電池実現の期待
- ・ 固体電解質と組み合わせて実際に長寿命作動電池を作製

【研究概要】

横浜国立大学 藪内直明教授、小沼樹博士課程大学院生、LIBTEC 幸琢寛主幹研究員、高輝度光科学研究センター 尾原幸治主幹研究員、茨城大学 石垣徹教授、豪州 ニューサウスウェールズ大学 Neeraj Sharma 准教授らの研究グループは、リチウム過剰型バナジウム系酸化物材料を開発し、本材料が高容量でありながら、充放電時の格子体積変化を生じないことを明らかにしました。また、本材料を硫化物系固体電解質と組み合わせることで 400 サイクルに渡り特性が劣化しないことを立証しました。全固体電池実用化の壁となっていた格子体積変化の抑制は実用的な超長寿命・高エネルギー密度の全固体リチウムイオン電池実現に繋がる研究成果です。

本研究成果は、英国の科学雑誌「Nature Materials 誌」に 2022 年 12 月 13 日（日本時間）にオンラインで掲載されます。論文 DOI: 10.1038/s41563-022-01421-z

【研究成果】

リチウムイオン蓄電池の市場が急拡大しており、電池のさらなる高エネルギー密度化を目指して、研究開発が行われている。また、リチウムイオン電池の電解液に固体電解質を用いる全固体電池実用化への期待が高まっている。全固体電池は急速充電可能・高エネルギー密度化・長寿命化など多くの利点が見られる夢の電池として期待されており、世界中で研究開発競争が行われている。しかし、一般的な電池材料は充放電時に酸化還元反応とリチウムの脱挿入が行われる結果、格子体積が大きく変化するため、固体である電池材料と固体電解質との安定な界面形成が困難であるという問題が知られていた。その解決のために、現状では電池に非常に大きな拘束圧を加える必要があり、電池の軽量化と実用的に動作する全固体電池開発に向けた課題であった。充放電時に格子体積を生じない材料は、このような問題を解決可能であることから、全固体電池実用化に必要とされていた。

本研究成果はグループが独自に開発した岩塩型構造を有するリチウム過剰バナジウム系正極材料 ($\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$) に関するものであり、従来のコバルト・ニッケル系材料と比較して高容量でありながら充放電時の格子体積を生じない、という特徴を有する。これは、二次元層状構造ではなく、三次元岩塩型構造を採用し、さらに、リチウム脱離による格子体積収縮と固体中のバナジウムイオンの移動による格子膨張がバランスを取ることで実現していることも大型放射光施設 SPring-8* の BL04B2 および BL19B2 にて明らかにしている。さらに、実際に硫化物固体電解質を用いた全固体電池を作製し、従来層状材料よりも優れたサ

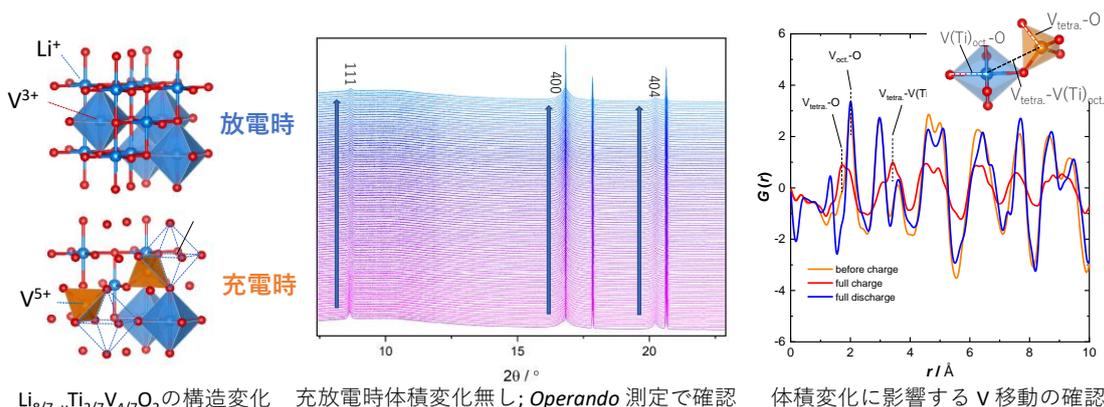
イクル寿命を実現可能であり、400 サイクル後でも電池特性が劣化しないことが確認された。今後の研究の進展により、実用的な全固体電池が誕生することが期待できる。本研究は横浜国立大学、LIBTEC、高輝度光科学研究センター、茨城大学、豪州ニューサウスウェールズ大学の共同研究成果である。また、科学研究費助成事業 新学術領域研究「蓄電固体界面科学」、NEDO「SOLiD-EV」の連携研究成果である。

【社会的な背景】

世界的に脱炭素社会実現への動きが加速している。そのためには、太陽光や風力といった自然エネルギーの活用と電気自動車の高性能化が不可欠であり、急速充電可能・高エネルギー密度化・超長寿命化が期待できる全固体電池の開発が求められている。その実現のキーマテリアルとなるのがイオン伝導性の高い固体電解質に加えて、充放電時の体積変化を生じない電極材料であり、リチウム過剰バナジウム系正極材料 ($\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$) の発見は実用的な全固体電池実現へと向けた大きな前進であるといえる。

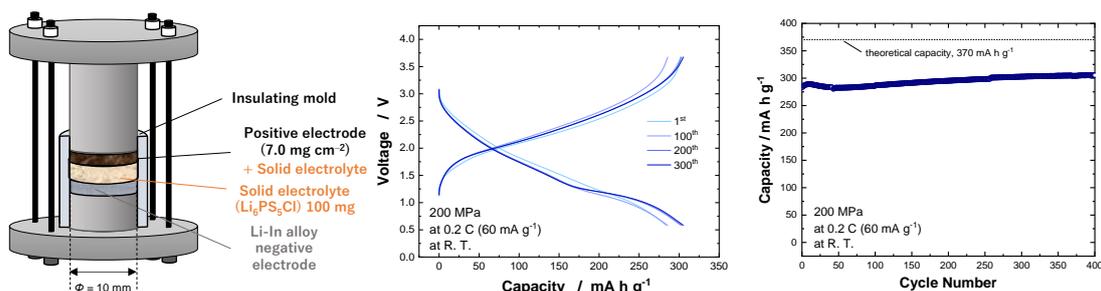
【今後の展開】

本研究成果では、不規則岩塩型リチウム過剰型バナジウム系材料を発見し、格子体積を抑制する新しい電池反応の基礎理論を確立した。この基礎理論の応用により、今後、さらなる材料開発と全固体電池を含めた次世代リチウムイオン蓄電池の実現が期待できる。



$\text{Li}_{8/7-y}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ の構造変化 充放電時体積変化無し; Operando 測定で確認

体積変化に影響する V 移動の確認



硫化物電解質を用いた全固体電池の図と電池の特性 拘束圧をかけない場合でも優れた特性が得られる

*大型放射光施設 SPring-8： 兵庫県の播磨科学公園都市にある理化学研究所が所有する世界でもトップクラスの放射光を生み出す大型放射光施設で、利用者支援等は高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っている。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV の略。放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。