

無体積変化の 高容量正極材料開発 と全固体電池応用

Development of Dimensionally Invariable High-capacity Positive Electrode Materials and Their Application in All-solid-state Batteries

Key-words : Dimensionally invariable electrode material, Disordered rock-salt oxide, All-solid-state battery

藪内 直明・廣井 慧・
尾原 幸治・山川 幸雄・
幸 琢寛

Naoaki YABUCHI^{*1}, Satoshi HIROI^{*2}, Koji OHARA^{*2}, Yukio YAMAKAWA^{*3} and Takuhiro MIYUKI^{*3}
(*¹Yohohama National University, ²Shimane University, ³Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Research Center (LIBTEC))

1. はじめに

全固体電池は、高い安全性と高入出力特性を兼ね備えた次世代蓄電池として期待されている。しかし現状では、固体電解質と電極材料界面の安定化のため、高いセル拘束圧が必要であり、低拘束圧での作動実現が求められている。近年、そのような低拘束圧作動を可能とする方法論として、無体積変化正極材料が報告されている¹⁾。本稿では、無体積変化材料の一例としてバナジウム系リチウム過剰正極材料 $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ を紹介し、同材料を用いることで低拘束圧化でも安定作動する全固体電池の可能性について概説する。

2. バナジウム系岩塩型材料の合成

バナジウム系リチウム過剰正極材料である $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ は、層状材料 $\text{Li}_2\text{TiO}_3(\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2)$ と LiVO_2 の固溶体の一種である。固相焼成法によって合成した試料は層状材料となっているが、バナジウム系材料では充電に伴い、バナジウムイオンが固体中を移動するため、カチオン不規則配列岩塩型構造に相転移することが知られている²⁾。岩塩型構造ではリチウム層中にバナジウムイオンが存在し、リチウムイオンの固体中での移動を阻害するため、電池材料としての性能が低下する。この問題を解決する有効な手法として、材料のナノサイズ化と比表面積の増大が挙げられる。そこで、高結晶性の試料を原料とし、メカニカルミリングによってナノサイズ試料を調製した。得られた試

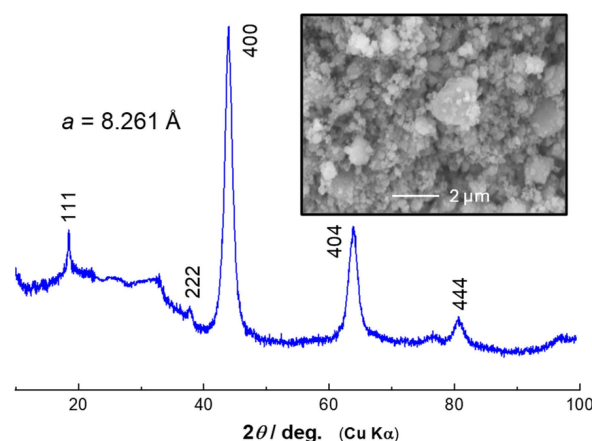


図1 ナノサイズ $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ の X 線回折図形と走査型電子顕微鏡像 Reproduced with the permission of Springer Nature from I. Konuma et al., *Nature Materials*, 22, 225 (2023). Copyright 2023 Springer Nature.

料の X 線回折図形と走査型電子顕微鏡像を図1に示す。得られた試料の回折線幅は大きく広がっており、低結晶性であることが確認できる。また、結晶構造も層状構造ではなく、岩塩型構造に近い状態となっていることも確認された。電子顕微鏡像からも、試料がナノサイズ化していることが観察された。メカニカルミリングは材料の大量合成には適さないものの、現在では液相合成によって高活性なナノサイズ試料を直接合成できることも報告されている³⁾。

3. バナジウム系岩塩型材料の反応機構

得られたナノサイズ $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ の電気化学特性を、通常の液体電解質を用いたセルにより評価した結果、 300 mA h g^{-1} という非常に大きな可逆容量が得られることが確認された。さらに、岩塩型構造であるにもかかわらず優れたレート特性を示すことが明らかとなっている¹⁾。ナノサイズ $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ の充放電反応機構を詳細に調べた結果を図2-図3に示す。図2に示した *operando* X 線回折測定の結果より、本材料は固体中から多量のリチウムイオンを脱挿入する高容量材料であるにもかかわらず、その充放電過程において回折線位置のシフトが認められないことがわかった。回折線の強度には変化は見られるものの、その位置が変化しないことは、充放電時の体積変化を生じない、“無体積変化材料”であることを示す結果である。

図3には充放電過程における反応機構を X 線全散乱法により解析した結果を示す。 $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ では、バナジウムイオンの初期酸化数は +3 であり、充電時には $\text{V}^{3+}/\text{V}^{5+}$ の二電子固相酸化還元反応が進行することで、反応が進行する。 V^{3+} イオンは六配位サイトを

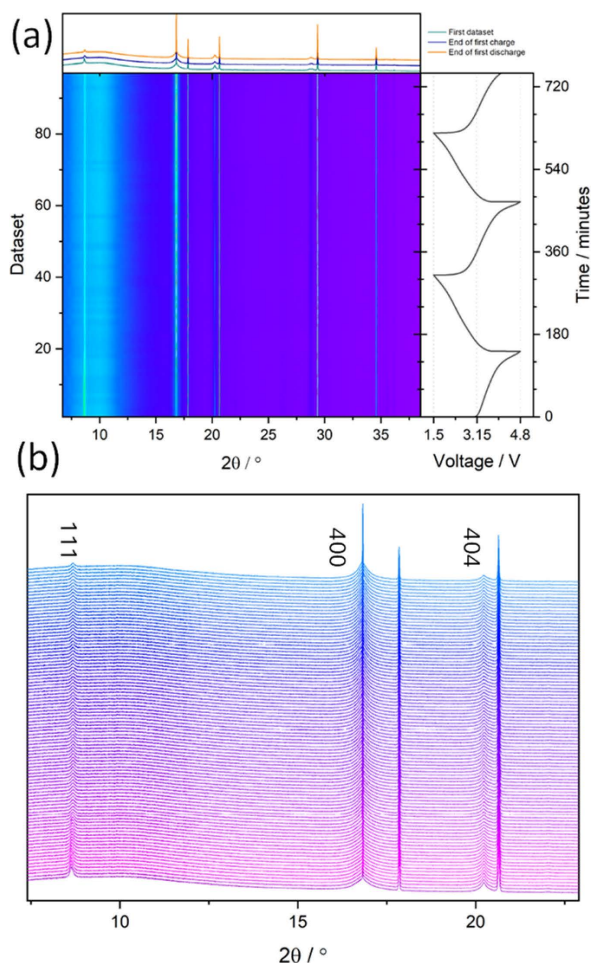


図2 ナノサイズ $\text{Li}_{8/7-x}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ の充放電時における *operando* X線回折図形(a)対応する充放電曲線と広範囲における測定結果, (b)X線回折図形の拡大図
Reproduced with the permission of Springer Nature from I. Konuma et al., *Nature Materials*, 22, 225 (2023). Copyright 2023 Springer Nature.

占有しているが、酸化により生成する V^{5+} イオンはイオン半径が小さく、六配位サイトでは不安定となる。そのため、面共有する隣接した四配位サイトに移動することで安定化される。

図3にX線全散乱データをフーリエ変換することで得られる二体分布関数も示しているが、このバナジウムイオンの移動と配位環境の変化が明確に観察されている。約 2.0 \AA 付近に明確なピークが観測されており、これはバナジウムおよびチタンイオンが六配位サイトを占有し、酸化物イオンとの相関を示していることに対応している。充電時にはこのピーク強度が減少し、より短い距離側に新たにピークが出現する。これはバナジウムイオンが四配位サイトに移動したことを示す結果である。また、約 3.5 \AA 付近にも新たなピークの出現が確認されており、これは六配位のバナジウムおよびチタンイオンと、四配位サイトに移動したバ

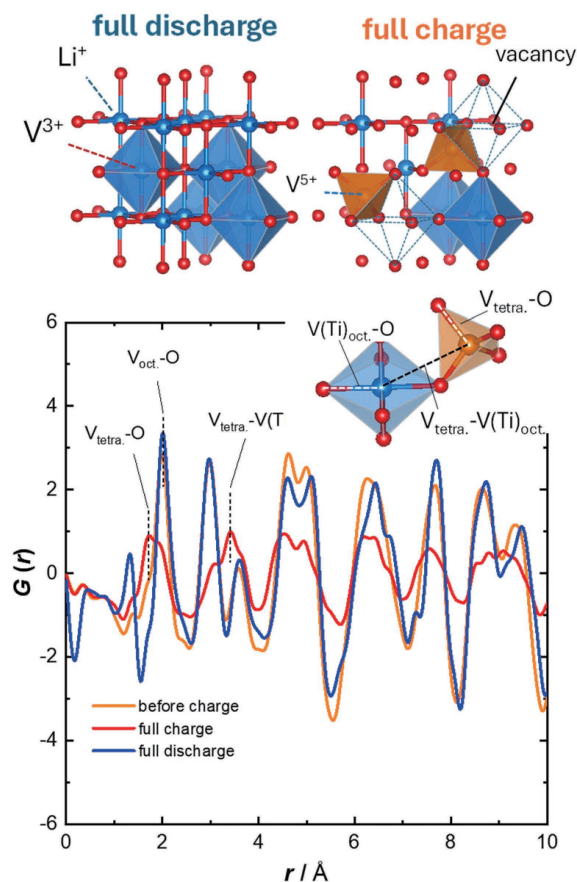


図3 ナノサイズ $\text{Li}_{8/7-x}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ の充放電時の局所構造変化の模式図とX線全散乱測定により得られた二体分布関数 (PDF) Reproduced with the permission of Springer Nature from I. Konuma et al., *Nature Materials*, 22, 225 (2023). Copyright 2023 Springer Nature.

ナジウムイオンとの相関に対応するものであると考えられる。このようなバナジウムイオンの移動は可逆的であり、放電時には再び六配位サイトに戻ることが確認されている。

このような充電時に生じるバナジウムイオンの酸化およびそれに伴うサイト移動は、 $\text{Li}_{8/7-x}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ が特異的に無体積変化の材料となりえる主要因である。充電時に伴うバナジウムイオンの酸化およびリチウムイオンの脱離が進行することで、イオン半径の減少と自由体積の増加が生じ、これは体積収縮を引き起こす。この現象は、岩塩型 LiVO_2 において充電時に約2%の体積収縮が観測されることから確認されている。一方で、リチウム過剰岩塩型 $\text{Li}_2\text{VO}_3 (\text{Li}_{1.33}\text{V}_{0.67}\text{O}_2)$ では、充電時に約3%の体積膨張が生じることが報告されている。これは、充電時に生成するイオン半径が小さい V^{5+} イオンが、元々の六配位サイトから隣接する四配位サイトに移動することによって、近接イオンとの反発的な静電相互作用が増大し、結果として体積膨張を

引き起こすためと考えられる。

これらの充放電に伴う体積収縮と膨張の傾向は、酸化物材料中のリチウムイオンの量と相関があることが知られている¹⁾。固体中のリチウムイオン含有量が多く、同時に遷移金属イオンの含有量が少ない場合、結合のイオン結合性が強まり、体積膨張の傾向が顕著となる。一方で、リチウムイオンの含有量が少なく、同時に遷移金属イオンが多い組成では、結合の共有結合性が高くなり、体積収縮の傾向が支配的になる。このような傾向は材料の熱膨張挙動にも共通しており、共有結合性の高い物質に比べて、イオン結合性の高い物質は一般に大きな熱膨張係数を示す。その結果、適切なリチウム過剰量を有する $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ では、収縮と膨張という相反する現象の均衡によって、特異的に無体積変化の材料となっている。このような特異的な相変化挙動は、等方的な三次元骨格を持った不規則配列岩塩型構造においてのみ観測される現象であるといえる。

4. 無体積変化材料を用いた全固体電池

このような無体積変化という特徴が特に有効に発揮される重要な応用例が、電解質として無機固体電解質を用いる全固体電池である。一般的ナリチウムインサージョン材料は、充放電に伴って体積変化を生じるため、固体電解質との安定な界面を維持するには高いセル拘束圧が必要となる。一方で、 $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ のように充放電時に体積変化を示さない材料であれば、こうした高拘束圧も必要としない運用が可能になると期待される。実際に $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ を正極材料として、硫化物系固体電解質である $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ を用いて作製した全固体電池では、図4に示すように、初回サイクルにおいて 300 mA h g^{-1} の可逆容量が得られ、700 サイクル後も容量劣化が全く見られないという、極めて優れたサイクル特性が確認されている¹⁾。これらの結果は予備的な検討段階のものであり、測定時には 200 MPa という高拘束圧を印加しているが、拘束圧を 1 MPa 以下に低減した条件においても、 $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ を正極材料に用いた全固体電池は可逆的にサイクル可能であることが確認されている¹⁾。

さらに、硫化物固体電解質は酸化されやすいため、 Ni/Co 系層状材料を用いる場合には LiNbO_3 などで表面被覆が不可欠である。しかし、 $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ では特にそのような被覆も必要としないという利点を有している^{1),3)}。また、負極材料でも従来から知られていたチタン系酸化物に加え⁴⁾、比較的低電圧で作動する無体積変化材料の存在が報告されている⁵⁾。これらの

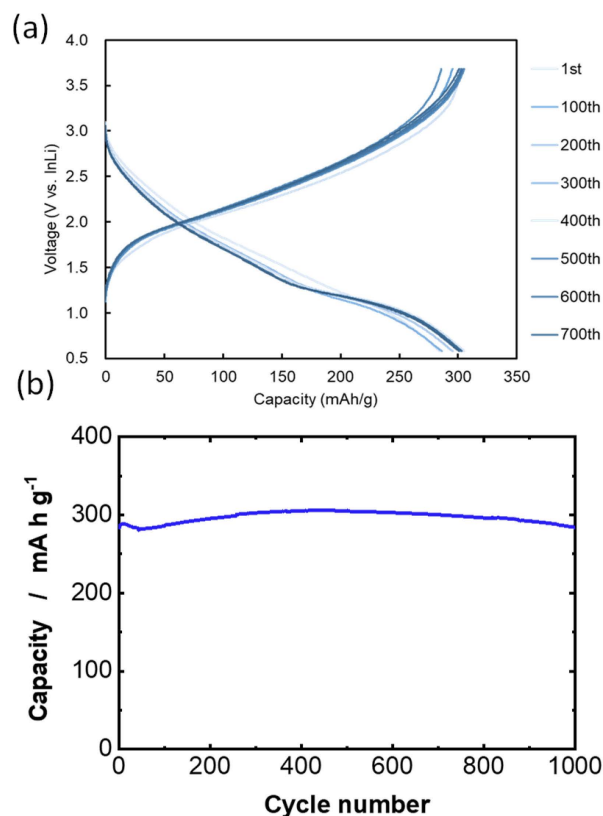


図4 ナノサイズ $\text{Li}_{8/7-x}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ の全固体電池評価結果。硫化物固体電解質 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ と Li_xIn 負極を用いて評価を行っている。電流密度は 60 mA g^{-1} 、(a)充放電曲線と(b)容量維持率 Reproduced with the permission of Springer Nature from I. Konuma et al., *Nature Materials*, 22, 225 (2023). Copyright 2023 Springer Nature.

無体積変化材料と高イオン伝導性を有する固体電解質を組み合わせることで、低拘束圧化で作動可能でありながら、従来のリチウムイオン電池よりも急速に充放電可能で、安全性にも優れた新しい全固体電池の実現が期待される。

謝辞 Operando X線回折測定はUNSWのNeeraj Sharma氏により行われたものであり、感謝の意を表す。

文献

- 1) I. Konuma, D. Goonetilleke, N. Sharma, T. Miyuki, S. Hiroi, K. Ohara, Y. Yamakawa, Y. Morino, H. B. Rajendra, T. Ishigaki and N. Yabuuchi, *Nat. Mater.*, 22, 225 (2023).
- 2) L. A. de Picciotto, M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 19, 1497 (1984).
- 3) H. Nagata and K. Kataoka, *Inorganic Chemistry Communications*, 176, 114299 (2025).
- 4) T. Ohzuku, A. Ueda and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1431 (1995).
- 5) K. Kawai, H. Lee, Y. Nomura, M. Fujita, H. Kitaura, E. Hosono, H. Nakajima, H. Tsukasaki, S. Mori, A. Sakuda, A. Hayashi, N. Yabuuchi, Y. M. Lee and M. Okubo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16, 57377 (2024).

筆者紹介

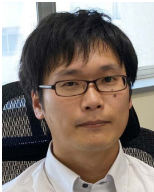


藪内 直明（やぶうち なおあき）

大阪市立大学（現・大阪公立大学）で学位取得後、マサチューセッツ工科大学で博士研究員、東京理科大学で助教、東京電機大学で准教授を務めたのち、2018年4月より現職。

〔連絡先〕 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5 横浜国立大学 大学院工学研究院 教授

E-mail: yabuuchi-naoaki-pw@ynu.ac.jp



廣井 慧（ひろい さとし）

新潟大学で学位取得後、豊田工業大学、物質・材料研究機構、高輝度光科学研究センターでそれぞれ博士研究員を務めたのち、2023年4月より現職。

〔連絡先〕 〒690-8504 島根県松江市西川津町1060 島根大学 材料エネルギー学部 助教

E-mail: s_hiroi@mat.shimane-u.ac.jp



尾原 幸治（おはら こうじ）

九州大学で学位取得後、高輝度光科学研究センターで博士研究員、京都大学で特定助教、高輝度光科学研究センターで研究員と主幹研究員を務めたのち、2023年4月より現職。

〔連絡先〕 〒690-8504 島根県松江市西川津町1060 島根大学 材料エネルギー学部 教授

E-mail: ohara@mat.shimane-u.ac.jp

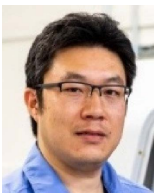


山川 幸雄（やまかわ ゆきお）

本城金属(株)で金属リチウムの製造、金属リチウム薄膜の開発後、LIBTECで組合員企業の材料評価、市販電池ベンチマーク評価、国家蓄電プロジェクトに従事。

〔連絡先〕 〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）チームリーダー

E-mail: yukio.yamakawa@gmail.com



幸 琢寛（みゆき たくひろ）

液晶パネルの製造プロセス開発を経て、産総研関西センターにて硫黄系正極、Si系負極、耐熱電池、新規評価法の研究開発を行い、2013年よりLIBTECにて先進・革新LIB開発に従事。神戸大院 博士（工学）。

〔連絡先〕 〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）フェロー（理事待遇）兼 NEDO 委託「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発（SOLiD-Next）」プロジェクトリーダー

E-mail: miyuki.takuhiro@libtec.or.jp