

# 新しい電池材料をめざして

三重大学工学部分子素材工学科教授

中部電力(株)電力技術研究会 新技術専門部会 委員 武田保雄

Yasuo Takeda Dr. Sci.  
Department of Chemistry  
Faculty of Engineering  
Mie University



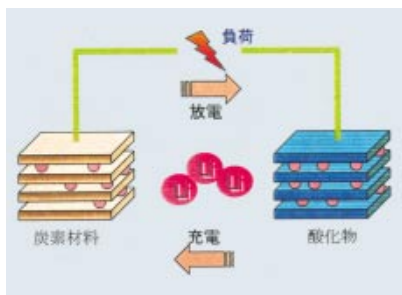
## はじめに

1800年、ボルタが銅と亜鉛の二種の金属を組み合わせたいわゆるボルタ電池を発明してから200年以上がたった。この間、電池は産業の発展を支える要素技術として、使用される機器とともに大きく進歩してきた。現在、電気エネルギー貯蔵と有効利用のための大型高性能電池の開発が活発に続けられている。このような大型電池は、地球環境保護の観点からも重要な社会性を備えており、強く実現が望まれるものである。

筆者らの研究室では、次世代電池の新規材料の探索を大きなテーマとして研究を進めている。本稿では、高性能リチウム二次電池のための材料研究の一端を紹介したい。

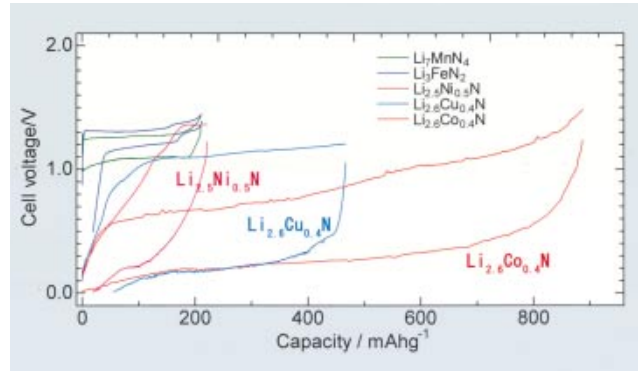
## 新しい負極材料—リチウム窒化物

現在生産されているリチウムイオン二次電池の原理図を第1図に示す。負極として層状構造の黒鉛、正極としてやはり層状構造の $\text{LiCoO}_2$ 、電解質としてリチウム塩



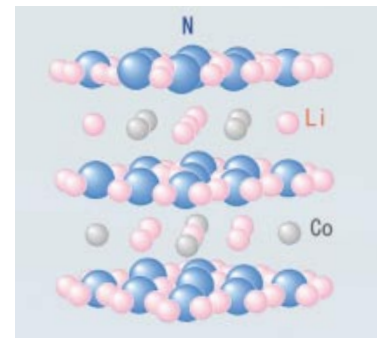
第1図 リチウムイオン二次電池の原理図

を溶解させた有機電解液が使用されている。その電極反応機構は、リチウムの層間への出入りとそれに伴う母体の酸化還元を絡ませた、層状構造の特長が生かされたスマートなものである。欠点は、正極、負極とも取り出せる電気量が小さいことである。負極にリチウム金属が使えれば理想的であるが、グラファイトの理論容量 $372\text{mAh/g}$ に対し、 $3860\text{mAh/g}$ 二次電池では充電に伴い活性なリチウムデンドライトが生成するため危険で使用できない。筆者らは、リチウムと窒素の化合物の中に高いリチウムイオン導電性を示すものがあるのに注目した(例えば $\text{Li}_3\text{N}$ や $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ など)一部を遷移元素で置き換えれば、スムーズなリチウムの挿入脱離と遷移元素の酸化還元が起こり、電極としてうまく作用するのではないかと考えた。 $\text{Li}_2\text{MnN}_4$ や $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 等を合成しその電池特性を調べた。第2図は充放電に伴うそれらの電気容量を示してい



第2図 リチウム窒化物のリチウム金属に対する充電と放電の曲線。

る。縦軸はLi金属に対する電圧で、横軸はリチウム挿入脱離に伴う電気量の変化である。グラファイトは実質 $330\text{mAh/g}$ 程度である。これらの中、特に $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ が大きな容量を示し、リチウムに近い平均電位で何回も充放電できる優れたサイクル性を示すので、各電池メーカーが実用化に向けて研究している。その結晶構造を第3図に示す。層状の特異な結晶で、信じられないが最高で全体の $2/3$ のリチウムが脱離される。



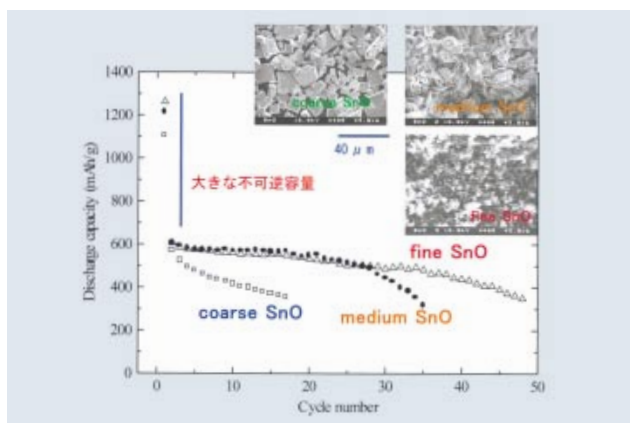
第3図  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の結晶構造

## リチウム合金—リチウム二次電池負極としての復活

電池反応でリチウムがある金属と合金を作るという現象は古くから知られていた。この合金(LiとAl、Snなど)をリチウム二次電池の負極に使う試みがなされてきたが結局実用にはならなかった。それら金属がリチウムと合金を形成する際、数倍の体積膨張を示し、剥離、接触不良など多くの不都合が電極に生じるためである。ところが1997年、富士フィルムがスズ(2価)をベースにした非晶質酸化物が $600\text{mAh/g}$ 以上の容量で優れたサイクル性を示すことを報告した。ガラスマトリックス中に分散したSnOがLiと反応し、その結果分散した微細なSnが生じ、それがLiと可逆的に $(\text{Sn}+x\text{Li})\text{Li}_x\text{Sn}$ 反応する。ナノサイズのSn粒子が不活性なガラスマト

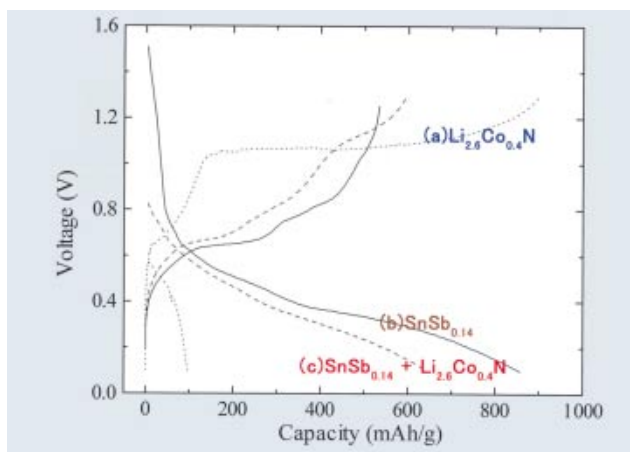
リックスに分散しているの、その体積膨張の影響が緩和されサイクル性が向上する。この研究は電池研究者に大きなインパクトを与え、その後、合金系負極のリバイバルとなる。確かに電極活物質の粒子サイズを小さくするとサイクル性は向上する。第4図に我々が行ったサイズの異なる3種類のSnOに関するサイクル特性の測定結果を示す。小さい粒子を均一に分散させることで、合金系負極の性能向上するのが明らかである。

しかし、結局、富士フィルムの電極は実用化されなかった。その大きな理由は、第4図を見ても分るとおり、初期の大きな不可逆容量の存在である。第4図では初期放電容量(リチウム挿入)が1200mAh/g近くあるのに、二回目以降600mAh/gになっている。これはSnO+Li<sub>2</sub>Sn+Li<sub>2</sub>Oに消費されるLiが戻らないからで、避けることの出来ない現象である。金属粒子でも径を小さくすると相対的に表面積が大きくなり、表面に生じた酸化物層が大きな不可逆容量の原因となる。



第4図 粒径の異なる酸化スズ (SnO) のサイクル特性。

当研究室で行ったことは、Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>Nとこれら合金系負極を電極作成時に混合することである。Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>NははじめからLiを含んでいるので、適当な比で混合すると、合金の不可逆容量をLi<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>NのLiが相殺することになり、はじめから100%の充放電サイクルが得られる(第5図)。一見他愛もない発想と思われるかも知れないが効果はてきめんである。

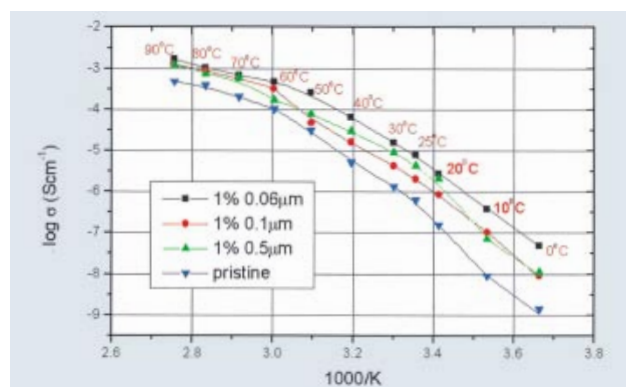


第5図 三種類の電極：(a) Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N (b) SnSb<sub>0.14</sub> (c) Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>Nと60% SnSb<sub>0.14</sub>のコンポジットの最初の充放電曲線。(c)は放電と充電が同じ容量になっている。

## 固体リチウムイオン導電性ポリマー

現在のリチウムイオン二次電池は、燃えやすい有機電解液が使われている。しかし、自動車用や大型化した電池には、より不燃性の電解質の使用が望まれる。無機固体電解質や固体ポリマー電解質が研究されている所以である。

リチウムイオン導電性ポリマーは一般に室温近くでの導電性は低く、ガラス転移温度以上で初めて電池用電解質として使用可能な導電率(>10<sup>-3</sup>S/cm)となる。当研究室では、出来るだけ低い温度で10<sup>-3</sup>S/cm以上の導電率を示し、機械的強度にも優れたポリマーリチウムイオン導電体の研究を進めてきた。第6図はポリエチレンオキサライド(PEO)主体の電解質に、強誘電体であるBaTiO<sub>3</sub>粒子を添加したときの導電率向上の効果を示したものである。PEOではLiイオンがPEOの酸素に配位し、ポリマーセグメントの動きでLiイオンが移動する。強誘電体のBaTiO<sub>3</sub>はPEO鎖の双極子モーメントを増加させリチウム塩の解離を促進するとともに、BaTiO<sub>3</sub>粒子表面の表面電荷とリチウム塩との相互座用によりイオン解離を促進する効果もある。室温で10<sup>-3</sup>S/cm以上の導電率にはまだほど遠いが、それを目指す一つのプロセスとして期待される。



第6図 PEO/BETI=12:1の電解質の導電率に及ぼす強誘電体BaTiO<sub>3</sub>の粒径の影響(BETI:LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)

## おわりに

筆者の研究室で行っているリチウム二次電池材料開発の一端を紹介した。上記の材料を用いて全固体の薄膜リチウム二次電池の開発を目指している。固体であるゆえの解決すべき多くの問題はあがるが、近い将来、安全で大容量のリチウム二次電池が実現すると信じている。

## 筆者略歴

昭和45年4月より昭和49年9月まで、大阪大学大学院理学研究科無機および物理化学専攻修士・博士課程学生。大阪大学理学博士。昭和49年10月から昭和54年10月まで名古屋大学工学部人工結晶研究施設助手。昭和54年11月から現在まで、三重大学工学部分子素材工学科助教授・教授として高原子価酸化物や高イオン導電体の合成や物性研究など基礎的な固体化学の分野から、燃料電池、リチウム二次電池などの新規なエネルギー変換材料の開発などの応用面にわたって広く研究を行う。この間、昭和51年と昭和57年に、それぞれ1年間、フランス、マルセイユ大学結晶成長研究所、ポルドー大学固体化学研究所に客員研究員として留学。