

次世代蓄電池の開発に向けたレアメタルフリー正極

先進科学・イノベーション研究センター 准教授 喜多條 鮎子



低炭素社会の実現に向けた我が国の対策の一つとして、ガソリン車からハイブリッド自動車や電気自動車への移行が国策として進められています。その中

で、Liイオン二次電池は、実用化されている二次電池の中で最大のエネルギー密度を有しており、その需要の拡大は著しい。そのため、次世代蓄電池には、エネルギー密度の増大だけでなく、電極材料コストと環境負荷低減が大きな課題となっています。このことから、現在の研究対象は、負極はLiからNaやMgへ、正極はCoから鉄やマンガン系材料へ研究対象がシフトしつつあります。

鉄系正極材料としては、LiFePO₄が最も有望なレアメタルフリー正極として注目されています。特に、LiFePO₄は、ポリアニオンのインダクティブ効果により、Fe²⁺/Fe³⁺のレドックスで3.3Vの作動電圧を示します。近年では、ポリアニオンであるPO₄をSO₄に変えた硫酸

塩系正極が高電圧系正極として注目されています。特に、Li₂Fe(SO₄)₂正極は、Fe²⁺/Fe³⁺のレドックスでありながら、3.8V vs. Li⁺/Liの作動電圧を示しますが、分子量が大きいSO₄が1分子中に2つ含まれており、その理論容量は120mAh/g程度に留まっています。一方、SO₄と同様に高いインダクティブ効果を有するフッ素に置き換えたLiFeSO₄Fは、理論容量(150mAh/g)の増加だけでなく高電圧の発現が報告されています。また、この材料はTriplite型とTavorite型の異なる結晶構造を有しており、それぞれ3.9V、3.6Vの作動電圧を示します。一方、NaFeSO₄FについてもLi系と同様に3.5Vと高い作動電圧が報告されていますが、実用量はほとんど得られていません。このようにLiFeSO₄F及び、NaFeSO₄Fは、高電圧系正極として魅力的な材料であるものの、これらの合成には加圧合成やイオン液体など利用するため、合成手法にコストがかかるため、簡便な合成方法の確立が必要不可欠です。この問題に対し、LiFeSO₄F及び、NaFeSO₄Fと同じ組成を有する、非晶質

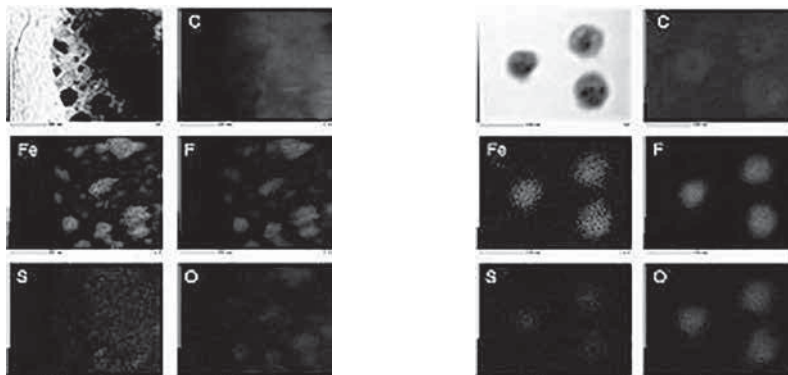


図1 得られた非晶質(左) LiF-FeSO₄及び、(右) NaF-FeSO₄のTEM-EDS分析結果

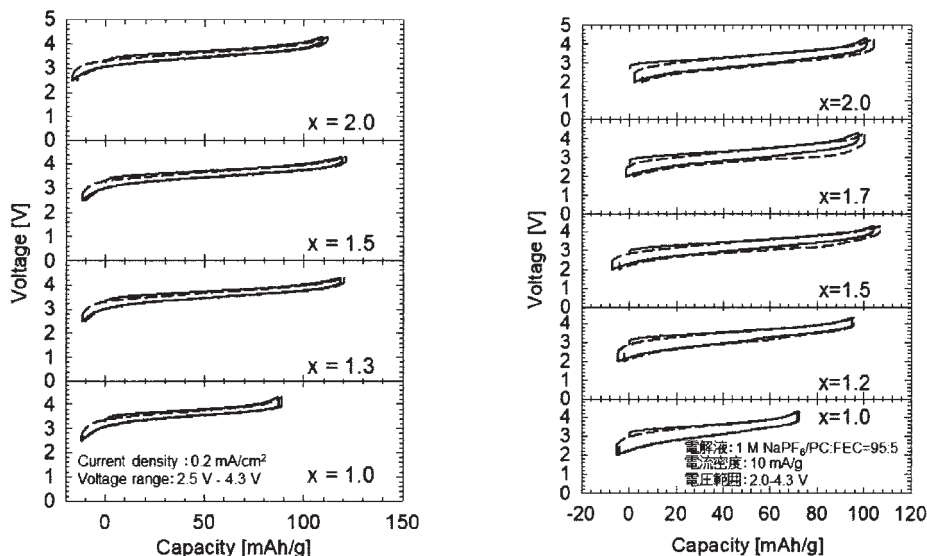


図2 得られた非晶質 (左) $x\text{LiF}\cdot\text{SO}_4$ 及び、(右) $x\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$ の充放電曲線

$\text{LiF}\cdot\text{FeSO}_4$ や $\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$ がメカニカルミリング法を用いて調製可能であることを見出しました (図1)。加えて、 LiF や NaF の過剰添加効果について明らかとするため、非晶質 $x\text{LiF}\cdot\text{FeSO}_4$ 、 $x\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$ についても調製し、その正極特性や充放電反応機構について明らかとしてきました。その結果、 Li 系、 Na 系いずれの場合も、 LiF や NaF を過剰添加することにより、正極特性が改善することが見出されました (図2)。その要因の一つとして、非晶質固体電解質内では、 Li や Na の濃度が増加することにより、イオン拡散特性が下記のように改善することが知られています。

$$D = en\mu \quad (\text{式1})$$

ここで、 D はイオン伝導率、 e は電気素量、 n は単位体積当たりのキャリア濃度、 μ は移動度となります。すなわち、イオン電導率は、単位体積当たりのキャリア濃度が増加することに直接依存します。そのため、得られた非晶質正極においても添加した LiF や NaF が増加することにより、即ち、材料内の単位体積当たりの $\text{Li}\cdot\text{Na}$ 濃度が増加するために、イオン伝導率が改善し、正極特性改善につながったものと考えられます。特に、非晶質

$1.5\text{NaF}\cdot\text{FeSO}_4$ の初回放電容量は 110mAh/g であったのに対し、結晶質 NaFeSO_4F (図3) では、 60mAh/g と非晶質材料の方が大きく正極特性が改善されることが見出されました。この要因としては、イオン半径の大きな Na イオンの挿入脱離に密度が低く、結晶のように秩序的な構造ではないため、空隙が多く Na イオンが移動しやすいためである考えています。現在は、結晶試料への LiF や NaF 過剰添加効果についても検討を進めており、キャリア濃度をコントロールした材料が容易に調製可能となるメカニカルミリング法などを駆使した正極材料合成及び、その電気化学特性や X 線分析を利用した充放電反応機構の解明などを行い、次世代蓄電池の構築を目指した研究を進めています。

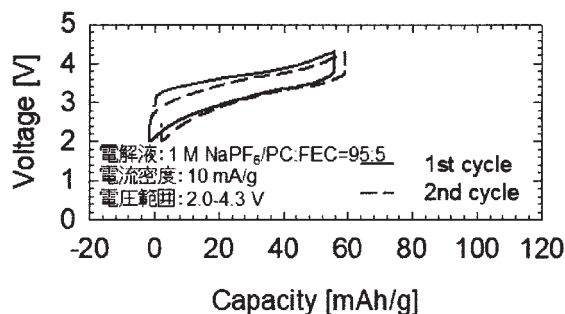


図3 得られた結晶質 NaFeSO_4F の充放電曲線