

2. 新しい電池技術の研究開発

電気・電子情報工学系 教授 櫻井 庸司, 准教授 稲田 亮史, 助教 東城 友都

2-1 多価イオン電池用電極材料の研究開発

現在, 新型電池として注目されているものに, カルシウムイオン電池(CIB)がある。この電池の駆動イオンには二価のカルシウムイオン(Ca^{2+})が用いられ, 一価のリチウムイオン(Li^+)で駆動させるリチウムイオン電池(LIB)に比して, CIB は倍の容量を得ることが原理的に可能である。また LIB に比して, CIB は豊富な資源量, 高い安全性等の利点を有するため, 将来的に実用化が期待されている。しかしながら, CIB の可逆的動作の実現には, 解決すべき課題点が多々存在する。とりわけ, この電池の潜在的な性能を引き出すための電極材料・電解質材料が見つかっておらず, 既存の電池材料に代わる新規電池材料の創出が求められている。そこで我々の研究では, カルシウムイオンと同等径のナトリウムイオンで電気化学的挿入・脱離が報告されている酸化モリブデン(MoO_3)の多様な結晶構造に着目し, CIB の新規正極材料の設計および創製を目指した。

(1) $\alpha\text{-MoO}_3$ の結晶構造とその電気化学特性

層状斜方晶構造の $\alpha\text{-MoO}_3$ (図 2-1-1 の挿入図) は, ゲストイオンの挿入・脱離サイトが広く, ホスト構造とゲストイオンの静電相互作用の抑制が期待される。これにより, 様々なゲストイオンの挿入・脱離が確認されている。今回, カルシウム系有機電解液中で $\alpha\text{-MoO}_3$ 正極の定電流充放電試験を行なった結果, Ca^{2+} の挿入・脱離反応に伴う電位平坦部が確認された (図 2-1-1)。また $\alpha\text{-MoO}_3$ 原料に粉碎処理(Milled)を施すことで, Ca^{2+} の反応表面積の拡大および固相内拡散距離の短縮につながり, Ca^{2+} の脱離容量の向上が達成された。さらに, X 線回折パターンの解析から, Ca^{2+} の挿入・脱離反応時に, $\alpha\text{-MoO}_3$ の層間に対応する(0k0)面の可逆的なピークシフトが観測され, $\alpha\text{-MoO}_3$ の結晶構造は可逆的に変化することが明らかとなった (図 2-1-2)。

(2) h-MoO_3 の結晶構造とその電気化学特性

六方晶構造の h-MoO_3 (図 2-1-3 の挿入図) は, MoO_6 八面体同士が稜・頂点を3次元的に共有し, オープンフレームワーク(OFW)構造を有する。これにより, $\alpha\text{-MoO}_3$ よりもゲストイオンの挿入・脱離サイトが多く存在し, Ca^{2+} の挿入・脱離容量の向上が期待できる。しかしながら, h-MoO_3 合成時に用いる硝酸の濃度によって, OFW 構造内に残存する水酸化物やアンモニア等の量が増加し, ゲストイオンの挿入・脱離サイトの占有率も変化することが報告されている。そこで, h-MoO_3 合成時の硝酸濃度の最適化を行ない, 残留物の低減を達成した。これにより, Ca^{2+} の挿入・脱離反応に伴う電位平坦部が明瞭に観測された。また Ca^{2+} の挿入・脱離反応時に, $\alpha\text{-MoO}_3$ と同様に可逆的な結晶構造の変化が確認され, Ca^{2+} の挿入・脱離反応の可逆性(クーロン効率)も高いことが明らかとなった (図 2-1-3)。

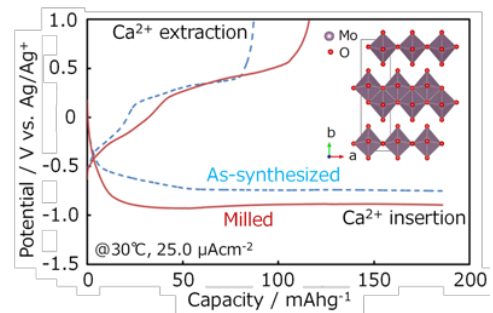


図 2-1-1 カルシウム系有機電解液を用いた $\alpha\text{-MoO}_3$ 正極の充放電特性

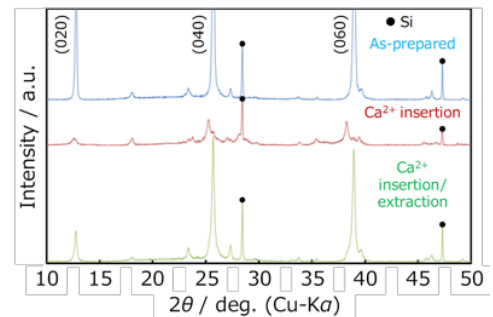


図 2-1-2 カルシウムイオン挿入/脱離反応前後の $\alpha\text{-MoO}_3$ 正極の X 線回折パターン

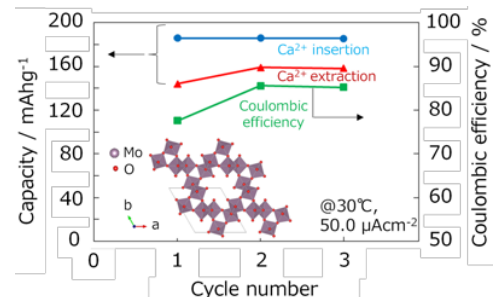


図 2-1-3 h-MoO_3 正極の充放電容量とクーロン効率

いずれの正極も Ca^{2+} の挿入・脱離反応に伴う結晶構造変化は可逆的であることが示されたが、電解液の還元分解反応が示唆されたため、今後は広い電位窓を有する電解液の創製を目指す。

2-2 全固体リチウムイオン電池の研究開発

現行のリチウムイオン電池に使用されている可燃性の有機電解液を、不燃で流動性を持たない無機固体電解質（無機固体リチウムイオン伝導体）で置き換えた全固体リチウムイオン電池は、高エネルギー密度と高安全性を同時に達成し得る次世代型蓄電池に位置づけられているが、高いリチウムイオン伝導率と化学的安定性を備えた固体電解質材料の開発と共に、円滑な電池反応を発現可能な電極-固体電解質間界面の構築が克服すべき課題とされている。大気中での化学的安定性が高く取り扱いが容易な酸化物系材料から成る全固体電池の高性能化に向けて、以下の要素技術研究を推進した。

(1) 高リチウムイオン伝導性酸化物固体電解質の開発

ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ, 図 2-2-1) は、金属 Li に対して高い安定性を有するため、全固体電池用固体電解質材料の一つとして有望視されている。LLZ には立方晶系と正方晶系があり、前者において室温下にて $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高いリチウムイオン伝導率 σ_i を発現する。立方晶構造の安定化と σ_i 向上に向けて、LLZ の Zr^{4+} サイトの一部を高価数の Ta^{5+} で置換した $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ (LLZT, $x = 0.125-1.0$) を固相反応法により合成し、構造解析および電気伝導特性評価を行った。その結果、Ta 置換量 $x \geq 0.5$ において立方晶構造が安定化し、 $x = 0.5$ (Li 量 6.5) において σ_i が極大を示すことを見出した (図 2-2-2)。更に、LLZT が LLZ と同様に優れた電気化学的安定性を有しており、全固体電池を構成する際に多様な正極・負極材料との組み合わせが可能な固体電解質材料であることを示した。

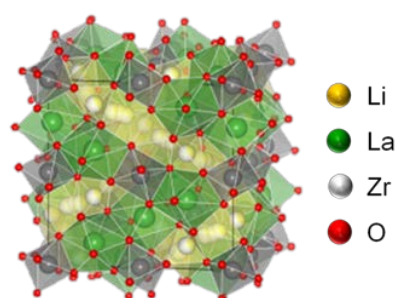


図 2-2-1 立方晶 LLZ の結晶構造

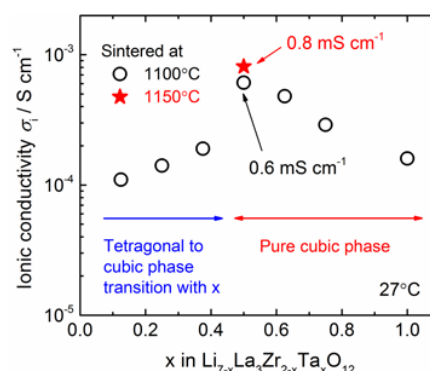


図 2-2-2 LLZT の σ_i の組成依存性

(2) 全固体電池用新規電極形成プロセスの開発

酸化物固体電解質を用いた全固体電池において、充放電を担う電極活物質と固体電解質間での低抵抗界面接合を実現するには、両者の一体成型後の高温焼結が一般に必要なとなるが、選択材料や焼結条件によっては、材料間反応に伴う異相生成や構成元素の相互拡散等が生じる懸念がある。これを解決し得る新規電極形成プロセスとして、セラミックス微粒子の衝撃固化現象を介した常温成膜技術であるエアロゾルデポジション (AD) 法に着目した。 LiMn_2O_4 (LMO) や TiNb_2O_7 (TNO) 等のリチウムイオン電池用電極活物質を原料として、原料粒子サイズや成膜条件の適正化により、金属基板上にて緻密性の高い厚膜電極を作製することに成功した。更に、活物質粒子と Li_3BO_3 (LBO) や $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_0.5\text{Ge}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 等の固体電解質粒子に混合・複合化したものを成膜原料として作製したコンポジット電極において、電解液中での充放電特性を大きく向上できることを見出した (図 2-2-3)。

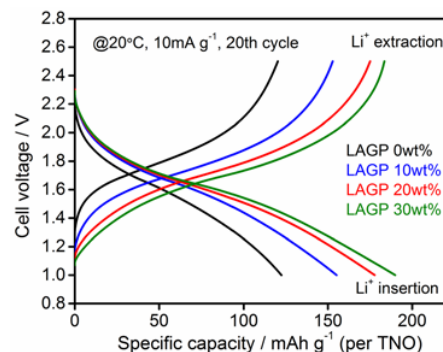


図 2-2-3 AD 法で作製した TNO-LAGP 複合電極の充放電特性

この結果を踏まえて、AD法によるLLZT固体電解質上への直接電極形成を試みた。LLZT上に形成した電極を作用極、LLZTの別端面に金属Liを対極として圧接して全固体電池を構成し、その電気化学特性を評価した結果、環境温度60°Cにて可逆的な充放電反応を確認できた。今後は、室温下での充放電反応の実証に向けて、電池内部抵抗の支配要因の分析とその低減方策の検討を進める。