

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 粒子-集電体一体型電極を用いた電極材料の劣化解析

現在リチウムイオン電池の高安全負極材料として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が広く研究されているが、容量が低いといった欠点がある。そこで $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に代わる高安全・高容量負極材料として MoO_2 が注目されているが、充放電過程において発生する構造変化により、サイクル特性が悪いとする報告もある。しかしこれらの報告は、電極特性が組成・工法に依存することの多い合剤電極を用いた際の電気化学特性評価によるものであり、サイクル特性の劣化が MoO_2 自体の構造変化由来か否かを精査する必要がある。本研究では、合剤電極を用いた MoO_2 の電気化学特性評価による劣化状況調査を行うと共に、当研究室独自の工夫を施した単一粒子測定法を用いて MoO_2 の詳細な電気化学特性・劣化モードを解析した。

本研究では市販品 MoO_2 を負極活物質材料として使用し、従来工法による活物質・導電助剤・バインダーからなる合剤電極に加えて、図 2-1-1 に示す粒子-集電体一体型単一粒子電極を作製して、Li 金属を対極に用いて各々の電気化学特性を比較評価した。

MoO_2 は Li^+ イオン挿入・脱離に伴う結晶構造変化によって図 2-1-2 に示すような多段電位プロファイルを示し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極と同等な 1.5V 付近の電位で、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極を超える 210mAhg^{-1} の理論容量が実際に得られることを、合剤電極を用いた充放電試験により確認した。

MoO_2 の特徴的な電位プロファイルにおいて、図 2-1-2 の図中に示した高電位部分のみの領域①と低電位部分も含む領域②に大別し、各々の対応する電位範囲で充放電試験を行った。合剤電極及び単一粒子電極により得られた各領域の充放電試験結果をそれぞれ図 2-1-3, 図 2-1-4 に示す。

図 2-1-3 および図 2-1-4 より、高電位部分のみの電位範囲①で充放電を行った場合、合剤電極・単一粒子電極ともに充放電に伴う劣化は認められず、この高電位部分の可逆性は極めて高いことが分かる。放電下限電位を下げた電位範囲②の場合には、両者の充放電挙動に極めて大きな相違が認められ、合剤電極では低電位領域の容量が急減した一方で、単一粒子電極の測定結果からは、 MoO_2 粒子自体の劣化は本質的にかなり少ないものであることが明らかとなった。

MoO_2 に低電位領域まで Li^+ イオンが挿入されると、その結晶構造は単斜晶から斜方晶を経て最終的には約 13% の体積膨張を伴って別種の単斜晶に構造変化することが知られている。活物質・導電助剤がバインダーで結着された多孔性合剤電極においては、充放電に伴う大きな体積変化によって合剤電極内の導電マトリックスや空隙率に変化が生じて、充放電に伴う容量劣化が起きた可能性が考えられる。今回の検討により、 MoO_2 負極活物質自体は優れた充放電耐性を有していることが明らかになったことから、合剤電極の組成・工法など電極作製法の最適化により MoO_2 の実用電極としての特性を改善し得ることが示唆された。



図 2-1-1 MoO_2 単一粒子電極の SIM 像

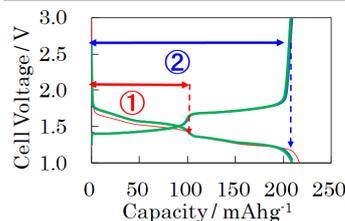


図 2-1-2 MoO_2 負極の定電流充放電曲線

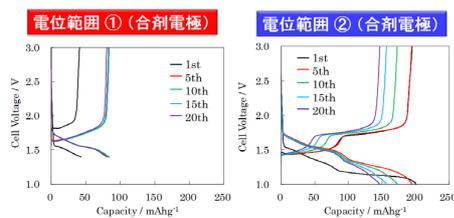


図 2-1-3 MoO_2 合剤電極の充放電特性

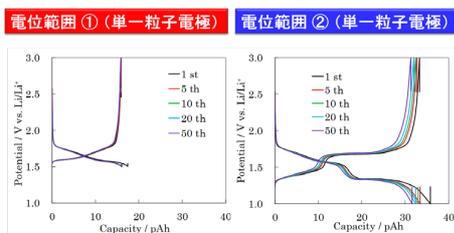


図 2-1-4 MoO_2 単一粒子電極の充放電特性

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、無機固体電解質で置き換えた全固体リチウムイオン電池は、高いエネルギー密度と安全性を両立し得る次世代型蓄電池として期待されている。1 mS cm⁻¹程度の高い室温イオン伝導率と広い電位窓を有するガーネット型酸化物固体電解質 Li_{6.55}La₃Zr_{1.55}Ta_{0.45}O₁₂ (LLZT) を用いた全固体電池の高性能化に向けて、主に正極及び負極材料との固体間界面形成に関する要素技術研究に注力した。

(1) LLZT 上への全固体電池用正極層の常温形成

酸化物固体電解質を用いて全固体電池を作製する際には、電極層との一体焼結プロセスが有効と考えられるが、高いイオン伝導率を示す LLZT の緻密成形体を得るには、一般に 1000~1200°C での高温焼結が必要であり、LLZT との副反応に伴う電極層の変質や異相生成といった問題が懸念される。LLZT 上に高密度な電極層を形成するプロセスとして、セラミックス微粒子の衝撃固化現象を利用したエアロゾルデポジション (AD) 法を採用し、常温下にて LiV₃O₈ (LVO) 正極層の形成を試みた。ボールミル処理により粒度調整した LVO 粉末を用いて、AD 法による LLZT 焼結体上に高密度 LVO 正極層 (膜厚 5 μm) の常温形成に成功した (図 2-2-1)。LVO を成膜していない端面に金属 Li を圧接して構成した LVO/LLZT/Li 全固体セルに対し、室温~100 °C での定電流充放電試験を行った結果、温度上昇と共に過電圧の低下と充放電容量の大幅増加が確認され (図 2-2-2)、特に 100 °C において、平均セル電圧 2.7 V 及び LVO の理論容量に近い 290 mAhg⁻¹ の可逆容量が得られた。

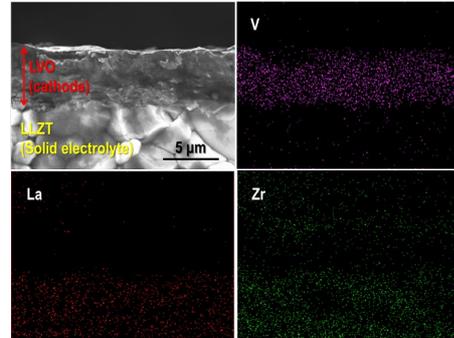


図 2-2-1 LLZT 上に常温形成した LVO 正極層の破断面 SEM 像と元素マッピング結果

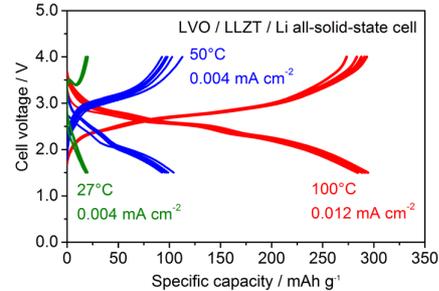
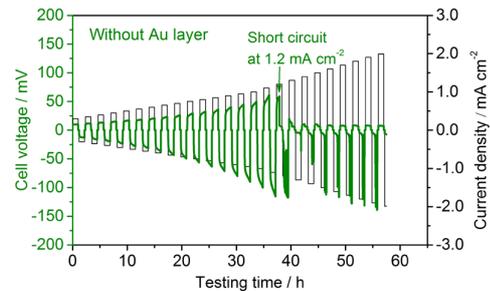


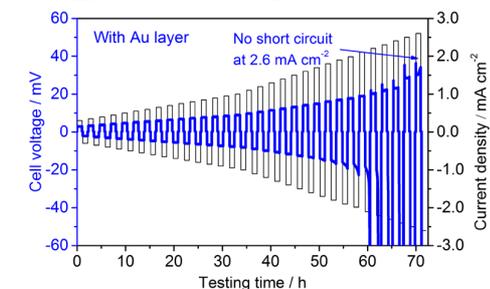
図 2-2-2 LVO/LLZT/Li 全固体セルの充放電特性 (各温度で 5 サイクルずつ測定)

(2) LLZT/金属リチウム負極間界面形成手法の検討

最も卑な電極電位と大きな理論容量 (=3,860 mAhg⁻¹) を有する金属 Li を負極に用いることできれば、高いエネルギー密度を持つ全固体電池の構成が可能となるが、Li/LLZT 界面での電荷移動抵抗 (界面抵抗) R_{int} の低減と、充放電の際の Li の溶解・析出量に対する許容性向上が必須である。Li と容易に合金化する Au 中間層を LLZT/Li 界面に導入し、その効果を検証した。Au 層 (膜厚 100 nm 程度) を成膜した LLZT と成膜していない LLZT 焼結体の両端面に金属 Li を圧接した対称セルを構成し、175°C×5 時間の熱処理を施した後、室温下で電気化学インピーダンスを測定した。Au 層なしの場合、 $R_{int}=25 \Omega\text{cm}^2$ であったのに対し、界面への Au 層の導入により、 $R_{int}<5 \Omega\text{cm}^2$ と更なる R_{int} 低減を達成した。各対称セルを用いて、100°C にて直流ステップ通電試験を行った結果、界面への Au 層の導入により、LLZT 中に成長・伝播した金属 Li により局所短絡が生じる電流密度は 2 倍以上に増大し、LLZT/Li 界面の Li 溶解・析出量に対する許容性向上を確認できた。



(a) 金中間層無し (R_{int} (RT) = 25 Ωcm^2)



(b) 金中間層有り (R_{int} (RT) < 5 Ωcm^2)

図 2-2-3 Li/LLZT/Li 対称セルのステップ通電試験結果 (測定温度 100°C)