

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

2-1 次世代型電池実現に向けた研究開発

リチウムイオン電池が広範な用途で使用されるようになって久しいが、更なる高性能化・高安全化が望まれており、電池材料の改良とともにポスト・リチウムイオン電池の研究開発が盛んに行われている。当研究室では、電極材料の本質的な電気化学特性を明らかにして実際の電極・電池特性向上につなげる研究や、ポスト・リチウムイオン電池として期待されているカルシウムイオン電池の材料開発など、幅広い研究開発を行っている。本項では、本年度得られた成果の内、単一粒子測定技術の高度化ならびにカルシウムイオン電池用新規電極材料開発に関して得られた結果について述べる。

(1) 単一粒子測定技術の高度化

これまで、集束イオンビーム加工装置 (FIB) の Pt デポジション機能を利用して粒子-集電体一体型微小電極を作製してきたが、Pt は高電位下で電解液の酸化分解を起こし易く、高電位材料の電気化学特性評価が困難であった。また、一つの電極材料粒子を固着する毎にチャンバーを開放する必要があり、タクトタイムが長くなるという課題があった。そこで、Pt よりも高電位下における酸化分解活性が低い Au を固着剤に用い、大気圧下で電極材料粒子を集電極に容易に固着できる新しい電極作製プロセスの開発に着手した。今期は初期検討として、Ti プローブ開口部に滴下した Au ナノインクにチタン酸リチウム (LTO) 粒子を付着・焼結して、電極を作製した。この新規プロセスで作製した LTO 単一粒子微小電極 (図 2-1-1) により測定したサイクリックボルタモグラムの、図 2-1-2 に示す。従来のプロセスで作製した LTO 粒子-集電体一体型微小電極と同様な可逆性の良い電気化学特性が確認されており、今後多種多様な電極材料評価が迅速に行える可能性が示された。

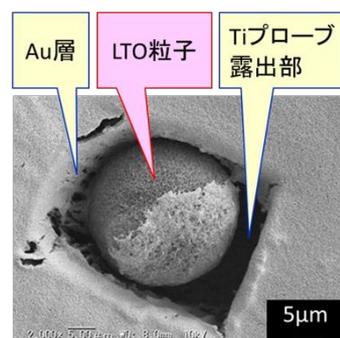


図 2-1-1 LTO 単一粒子電極の SIM 像

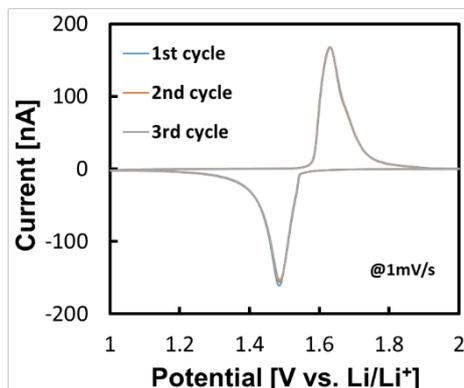


図 2-1-2 LTO 単一粒子電極のサイクリックボルタモグラム

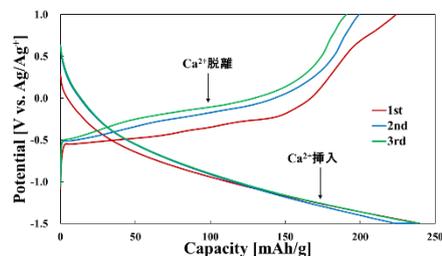


図 2-1-3 V_6O_{13} 正極の充放電特性

(2) カルシウムイオン電池用新規電極材料開発

カルシウムイオン電池は、リチウムイオン電池を超える高エネルギー密度電池として期待されているが、現時点でこの電池に期待されている所期性能を見通せる電極材料がないのが現状であり、その開発が焦眉の急とされている。そこで今期は、高容量・長寿命が結晶構造的に期待できる V_6O_{13} に着目し、その合成・電気化学特性評価を行った。X 線回折により不純物を含まない単相試料であることが確認された V_6O_{13} 粉末を正極材料に用い、3 電極セルによってその電極特性を評価した。その結果、図 2-1-3 に示すように、当研究室でこれまで開発してきた材料群の中で最も高い 200mAh/g を超える充放電容量が得られた。また、充放電過程において電極の ex-situ 測定を行ったところ、X 線回折による結晶構造解析および EDX による元素分析結果から、充放電に伴う V_6O_{13} 結晶格子中への Ca^{2+} イオンの挿入・脱離も確認できた。電解液の還元分解の影響もあって充放電効率は未だ 95%程度に止まっているが、本電池系に適した電解液の開発によって更なる特性向上が期待される。

2-2 酸化物系全固体電池に関する研究開発

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。また、希少元素であるリチウム (Li) の代わりに資源的制約の少ないナトリウム (Na) を電荷担体とすることにより、全固体電池の低コスト化に繋がる可能性がある。本年度は、全固体電池用酸化物固体電解質の高特性化と、電極層との一体化プロセスに関する研究に注力した。

(1) Li, Na イオン伝導性酸化物固体電解質の開発

立方晶ガーネット構造を持つリチウムイオン伝導性酸化物固体電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) は、置換元素種および置換量制御により 10^{-4} – 10^{-3} S/cm 程度の高い室温イオン伝導率を示す。Li⁺サイトの一部を Ga³⁺で置換した Ga 置換 LLZO ($\text{Li}_{7-3y}\text{Ga}_y\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) を合成し、置換量の適正化を試みた結果、置換量 $y \geq 0.3$ で立方晶相が単相化し、 $y = 0.30$ で最も高い伝導率 $\sigma = 1.67 \times 10^{-3}$ S/cm (室温) と低い活性化エネルギー $E_a = 0.25$ eV を得た (図 2-2-1)。本特性は、これまで検討してきた Ta 置換 LLZO ($\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$, $x = 0.45$) の特性 ($\sigma = 1.0 \times 10^{-3}$ S/cm (室温), $E_a = 0.40$ eV) よりも遥かに優れているが、金属 Li 負極に対する化学的安定性は、Ta 置換 LLZO の方が優れていることが別実験により示唆された。

また、低コスト化が期待できるナトリウム系全固体電池への応用を念頭に置き、2018 年に新規に発見されたナトリウムイオン伝導性酸化物固体電解質 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ (NZTO) の合成条件と電気伝導特性の関係を精査した。焼結時の Na の揮発を考慮して、出発原料に使用する Na 源 (Na_2CO_3) の過剰量を適切に調整することによって、 $\sigma = 0.38 \times 10^{-3}$ S/cm (室温) を達成した (図 2-2-2)。現状の NZTO 焼結体密度は 80%程度と低く、焼結手法の工夫等により高密度化できれば、更に高い伝導率を達成できると考えられる。

(2) 酸化物固体電解質上への合金系負極薄膜形成

Ta 置換 LLZO を全固体電池用固体電解質とすることで、大きな理論容量 (=3,860 mAh/g) と卑な電極電位を持つ金属 Li を負極に使用できる可能性があるが、電極/固体電解質界面での充放電 (Li の溶解・析出) 反応の安定性に難があり、特に高電流密度下では、固体電解質内を樹枝状に析出した金属 Li が伝播し、短絡に至る懸念がある。高容量を示す合金系負極の全固体電池への適用に向けて、エアロゾルデポジション (AD) 法により、Ta 置換 LLZO 焼結体上に Sn_4P_3 負極 (理論容量 = 1,255 mAh/g) 薄膜を形成し、全固体セル (対極: 金属 Li) にて電気化学特性を評価した。集電層に用いた Au と Li の合金化反応に伴う不可逆容量が含まれるが、900 mAh/g の初期放電 (Li⁺脱離) 容量が得られた (図 2-2-3)。

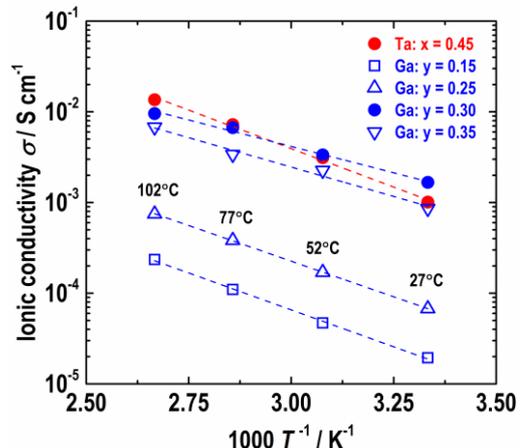


図 2-2-1 Ga 置換 LLZO の Li イオン伝導率の温度依存性

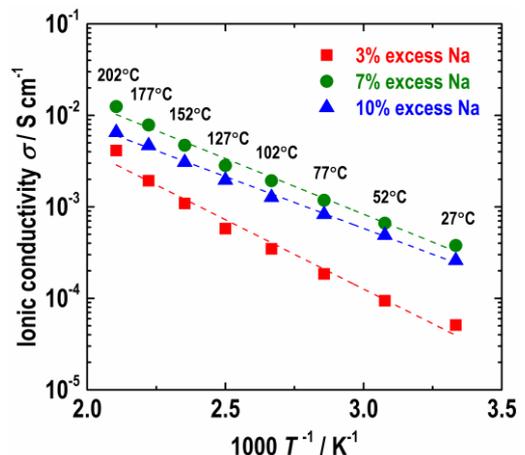


図 2-2-2 NZTO の Na イオン伝導率の温度依存性

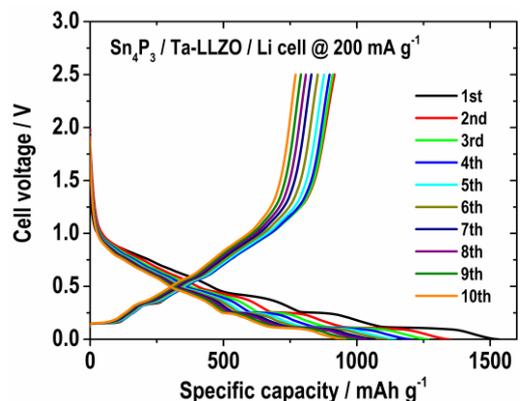


図 2-2-3 Sn_4P_3 /Ta 置換 LLZO/Li 全固体セルの定電流充放電特性 (測定温度 100°C)