

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, リチウムイオン電池(LIB)に代わる新型電池として, カルシウムイオン電池(CIB)が注目されている。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 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 は安価かつ, 高安全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いくつか存在する。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。現在までに, 我々の大学を含む研究機関において, 大きなイオン可動サイトを有する層状五酸化バナジウム(V_2O_5)を CIB 電池正極に用いることで, Ca^{2+} の挿入・脱離が確認されている。しかしながら, V_2O_5 の低電子伝導性により, 充放電時の過電圧が大きく, 大電流充放電(高速充放電)時における電池容量低下が顕著に現れる。そこで今年度の研究では, 充放電時の電子伝導を担う V を Mo で一部置換し, V の価数を制御することで, 電子伝導率の向上および, これによる充放電特性の改善を目指した。

斜方晶構造を有する V_2O_5 は, 1 個のバナジウム原子と 6 個の酸素原子によって構成される八面体の VO_6 が, 互いに酸素原子を共有した骨格から形成される。しかしながら, 一部の V-O 間距離が他に比べて長く, この V-O 結合が弱いため, 図 2-1-1 に示すように, 四角錐の VO_5 が酸素原子を稜および頂点共有した層状構造として表現される。このため, 充放電時において, ゲストイオンは層間に挿入または, 層間から脱離される。この際, 電荷補償は結晶構造中のバナジウム原子が担い, 多電子反応に対応してバナジウム原子の大きな価数変化が生じる。元々, 結晶構造中に V^{5+} で存在しているバナジウム原子は, 低価数に移行することで 3d 電子軌道の伝導電子が増え, 電子伝導率が向上する。そこで, V^{5+} を Mo^{6+} で一部置換し, V^{4+} の存在量を増加させることで電子伝導率の向上を目指した。

Mo で一部置換した V_2O_5 ($\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_5$) は, 固相法により合成し, Mo 置換量: $x = 0.02, 0.06, 0.1$ とした。合成試料はいずれも V_2O_5 骨格を有し, 単相であることが確認された。これらの試料を放電プラズマ焼結法によりペレット化し, 定電圧試験により電子伝導率を算出した結果, Mo 置換量増加に伴い, V_2O_5 (約 $9.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) に比べて, 1-2 桁の電子伝導率の向上が見られた。また, 各試料の構造解析により Mo 置換量増加に伴い, V^{4+} の存在量が増加したことが示された。リチウム系有機電解液中において, $\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_5$ 合剤電極の充放電反応の妥当性を評価した結果, いずれも V_2O_5 の反応曲線に類似し, $\text{V}_{1.94}\text{Mo}_{0.06}\text{O}_5$ 合剤電極において過電圧の低減が最も顕著に確認された。この組成の電極を用いて, カルシウム系有機電解液中で充放電特性を評価した結果, 図 2-1-2 に示すように, 充放電時の過電圧低減および可逆容量の増加が達成された。

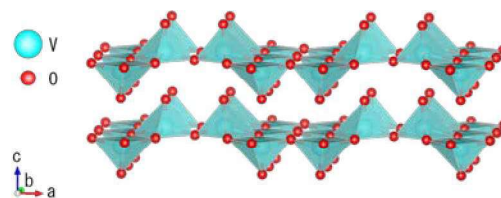


図 2-1-1 V_2O_5 の結晶構造

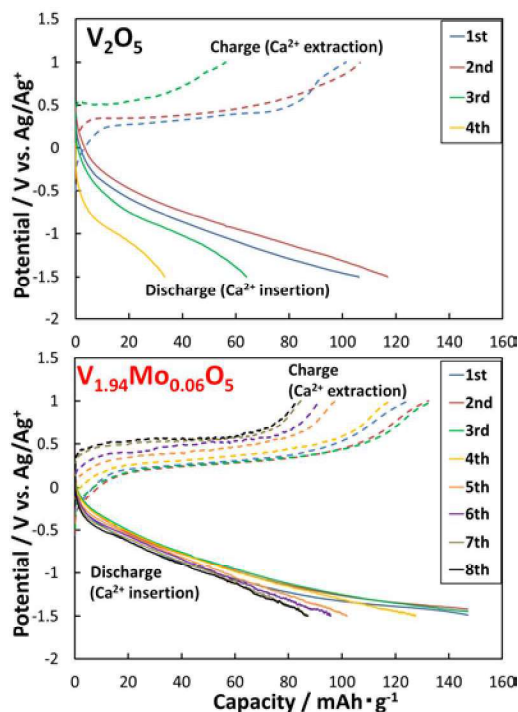


図 2-1-2 カルシウム系有機電解液中における V_2O_5 正極および $\text{V}_{1.94}\text{Mo}_{0.06}\text{O}_5$ 正極の充放電特性

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、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に注力した。

（1）ガーネット型酸化物固体電解質の高特性化

立方晶ガーネット型構造を持つ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、広い電位窓を有し Li 金属に対しても高い化学的安定性を示すため、全固体電池用固体電解質材料の一つとして期待されている。特に、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) において、Ta 置換量 $x=0.5$ (Li 量 6.5) 近傍で σ_i は極大を示す。これを踏まえ、Li 量を 6.5 とした LLZT において、 La^{3+} サイトへの Ba^{2+} 置換の影響を調査した。 Ba^{2+} 置換による電荷補償に伴い、試料組成は $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{3-y}\text{Ba}_y\text{Zr}_{1.5-y}\text{Ta}_{0.5+y}\text{O}_{12}$ (LLBZT) となる。 Ba^{2+} , Ta^{5+} 共置換の影響により、格子定数は Ba 置換量 $y=0.1$ で最小となったが、本組成において最も高い室温伝導率 $\sigma_i = 0.83 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ を得た。一方、イオン伝導の活性化エネルギー E_a は Ba 置換量増加に伴い減少傾向を示した (図 2-2-2)。この結果は、LLBZT の電気伝導に関与するキャリア (Li^+) 量とその移動度が Ba^{2+} 置換により変化することを示唆しており、今後詳細な解析が必要と考えている。

（2）ガーネット型酸化物固体電解質/金属リチウム負極の接合界面形成

ガーネット型酸化物固体電解質を用いて Li 金属を負極とする全固体電池を構成する際、金属リチウム—固体電解質間において、大きな接合界面抵抗が生じてしまう。Li と合金化反応を示す金 (Au) 薄膜層を Li 金属と固体電解質 (LLZT) 間に導入し、界面抵抗への影響を評価した。

Li/LLZT/Li 対称セルの交流インピーダンスをセル構成直後及び 150°C で 1 時間熱処理後に 27°C で測定した。セル構成後の界面抵抗は $4000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であったが、熱処理後には $1800 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に減少した (図 2-2-3(a))。Li の融点近傍で熱処理することで LLZT 端面と馴染み、界面抵抗が減少したと考えられる。また、熱処理前後で LLZT 自身の抵抗に変化は殆どなく安定であった。一方、Au 薄膜層を導入した Li/Au/LLZT/Au/Li 対称セルにおいては、熱処理前後での界面抵抗は $700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 及び $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ となり、Au 薄膜層の導入により一桁程度低減された (図 2-2-3(b))。LLZT 端面に密着性の良い Au 薄膜層を導入することで、良好な接合界面が形成されたと推察される。

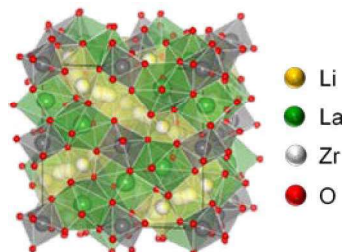


図 2-2-1 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) の結晶構造

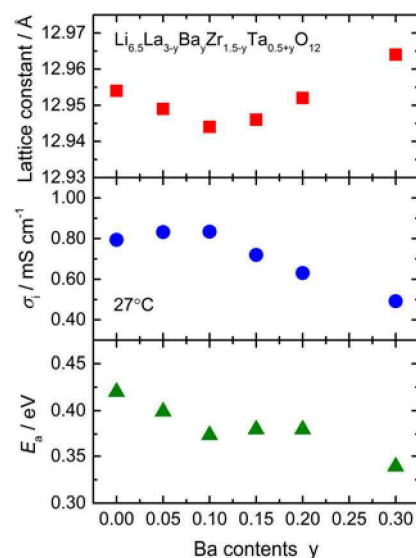


図 2-2-2 LLBZT の格子定数、 σ_i 及び E_a の Ba 置換量依存性

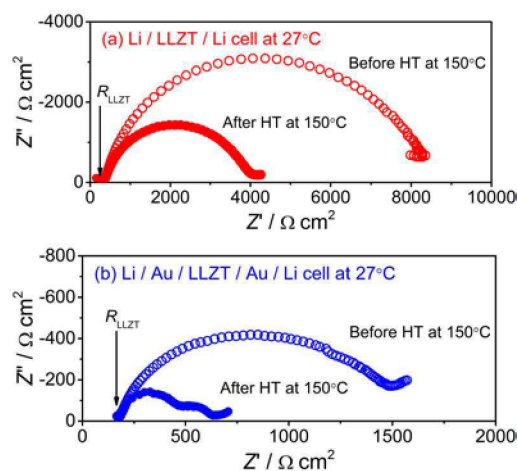


図 2-2-3 Li/LLZT/Li 及び Li/Au/LLZT/Au/Li 対称セルのインピーダンス測定結果