

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酸化バナジウムを 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, 酸化バナジウムの低電子伝導性および低イオン拡散性により, 充放電の繰り返しによって容量低下が顕著に現れる。今年度の研究では, イオン拡散経路短縮による電気化学特性向上を目指し, ファイバー形状を有するブロンズ型二酸化バナジウム; $\text{VO}_2(\text{B})$ の構造に着目した。

単斜晶構造を有する $\text{VO}_2(\text{B})$ 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, 互いに酸素原子を稜および頂点共有した構造として表現される(図 2-1-1)。隣接する VO_6 八面体内のバナジウム原子は僅かに中心からシフトしていることにより, c 軸方向(Front view)には最密充填構造を有するため, c 軸方向に結晶成長しやすいことが知られている。このような構造的特徴により, 合成した $\text{VO}_2(\text{B})$ はファイバー形状を取りやすい。また VO_6 八面体同士の結合位置の僅な違いにより, b 軸方向(Top view)および c 軸方向(Front view)に約 4\AA の広い格子空間を有するため, この空間へのゲストイオンの挿入・脱離が期待される。

$\text{VO}_2(\text{B})$ は V_2O_5 をエタノール中で還元反応(ソルボサーマル反応)させることで合成を行った。X 線回折パターンの解析より合成試料は単相の $\text{VO}_2(\text{B})$ であり, 走査型電子顕微鏡(SEM)像観察より, 長辺: 約 $5\ \mu\text{m}$, 短辺: 約 $200\ \text{nm}$ のファイバー形状であることが確認された。この試料を導電助剤, 結着剤と混合し電極に成型後, カルシウム系有機電解液中で定電流充放電試験を行った結果, 図 2-1-2 に示すように可逆的な充放電曲線が得られた。1 電子反応の理論容量は $322\ \text{mAh/g}$ であるが, 今回の実容量はその半分以下の $140\ \text{mAh/g}$ 程度となった。 $\text{VO}_2(\text{B})$ の反応性向上による実容量増加を目指し, $\text{VO}_2(\text{B})$ の微粒子化を行った。その結果, $200\text{-}400\ \text{nm}$ まで粒径が低下した。この試料に対し, 同様の充放電試験を行った結果, 放電容量は理論容量まで到達したが, 充電容量は $165\ \text{mAh/g}$ 程度となった。これは反応比表面積増加による電解液の還元分解容量の増加が原因であると考えられる。この分解量を制限するために, 0.5 電子反応相当で充放電試験を行ったところ, 可逆的な充放電反応が達成され(図 2-1-3), $\text{VO}_2(\text{B})$ の可逆的な構造変化も観測された。

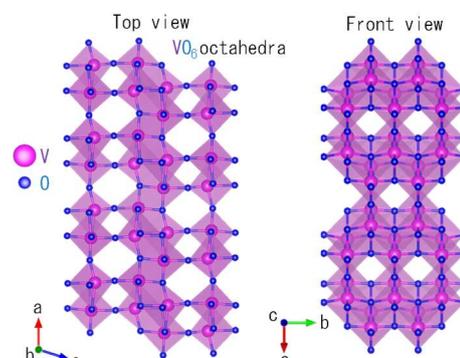


図 2-1-1 $\text{VO}_2(\text{B})$ の結晶構造

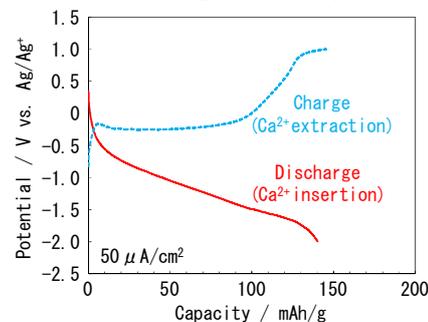


図 2-1-2 カルシウム系有機電解液中における $\text{VO}_2(\text{B})$ 正極の定電流充放電曲線

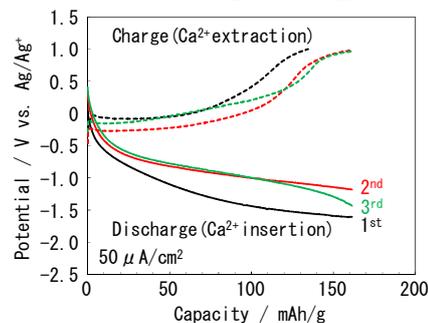


図 2-1-3 $\text{VO}_2(\text{B})$ 微粒子正極の充放電曲線 (0.5 電子反応相当)

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（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固体電解質を用いた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) ガーネット型固体電解質/金属リチウム間界面形成条件の検討

ガーネット型固体電解質 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ (LLZT) は、室温下で 10^3 Scm^{-1} 程度の高いイオン伝導率と広い電位窓を有し、金属 Li に対しても高い化学的安定性を示す。金属 Li を直接負極材料に用いることできれば、高いエネルギー密度を有する全固体電池の構成が可能となるが、Li と LLZT 間の界面抵抗 $R_{\text{Li-LLZT}}$ の低減が必要である。図 2-2-1 に示すように、LLZT 焼結体 ($x=0.45$, 充填率~90%) の両端面に金属 Li を圧接した Li/LLZT/Li 対称セルを Ar 雰囲気下にて構成し、熱処理条件が $R_{\text{Li-LLZT}}$ に及ぼす影響を調査した。処理時間を 1 時間に固定し、50~175°C に処理温度を増加させた場合、 $R_{\text{Li-LLZT}}$ は処理温度の増加と共に単調に減少する傾向が見られた。Li の融点近傍の 175°C で 1~5 時間熱処理した後、室温下にて対称セルの交流インピーダンスを測定した結果を図 2-2-2 に示す。熱処理前の $R_{\text{Li-LLZT}}$ は $10^3 \Omega\text{cm}^2$ であったが、1 時間の熱処理後に $100 \Omega\text{cm}^2$ 、3 時間の熱処理後に $28 \Omega\text{cm}^2$ まで低減した。一方、5 時間の熱処理後は $25 \Omega\text{cm}^2$ であり、 $R_{\text{Li-LLZT}}$ の低減は処理時間 3 時間で概ね飽和することが明らかになった。

(2) リチウムの析出・溶解に対するガーネット型固体電解質/金属リチウム界面の安定性評価

金属 Li を負極に用いた電池では、充放電の際に Li 負極上で Li の析出・溶解反応が繰り返し行われる。Li/LLZT/Li 対称セルに対して、直流電流値を徐々に増加させながら双方向通電を繰り返すステップ通電試験を行い、Li の析出・溶解に対する Li/LLZT 界面の安定性を評価した。図 2-2-3 に測定結果を示す。 $R_{\text{Li-LLZT}} = 100 \Omega\text{cm}^2$ のセルでは、低電流密度において Li の析出・溶解に伴う過電圧の急激な増大が見られ、 0.11 mAcm^{-2} にて短絡が生じセル電圧が急激に低下した。一方、 $R_{\text{Li-LLZT}} = 25 \Omega\text{cm}^2$ のセルでは、 0.38 mAcm^{-2} まで短絡は発生しなかった。試験後の LLZT 劈開面の微細組織観察より、セルの短絡は LLZT 内に局所的に進展した Li デンドライトによるものであることを確認した。 $R_{\text{Li-LLZT}}$ の低減は Li デンドライト耐性の向上に一定の効果はあるが、更なる耐性向上に向けて、LLZT 焼結体の密度や粒子径の影響を精査する必要がある。

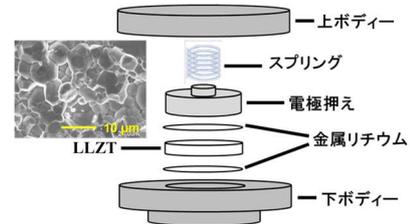


図 2-2-1 Li/LLZT/Li 対称セルの構成

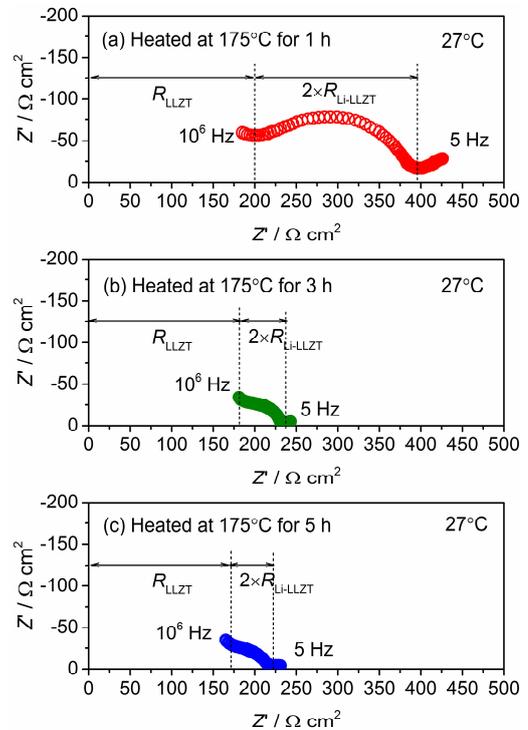


図 2-2-2 Li/LLZT/Li 対称セルの交流インピーダンス測定結果 (測定温度 27°C)

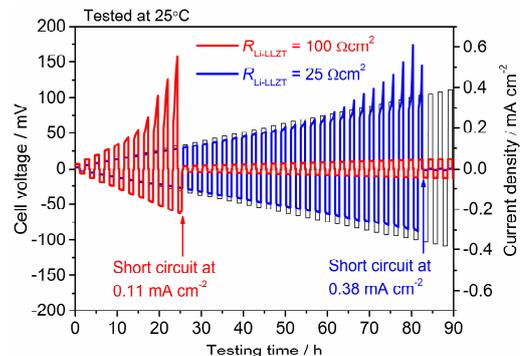


図 2-2-3 Li/LLZT/Li 対称セルの直流ステップ通電試験結果 (測定温度 25°C)