

## 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

従来、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電極活物質粒子 1 個を集電体プローブに固着した粒子-集電体一体型微小電極を作製してきたが、真空チャンバー内でのマニピュレーションを要することが作製プロセス上の課題であった。そこで昨年度は、Au ナノインクを固着剤に用い、大気圧下で電極材料粒子を Ti プローブ開口部に容易に固着できるプロセス技術を開発してその有効性を確認したが、依然として時間を要するプロセスであった。そこで今期は、PEEK 板にスパッタ形成した Au パターン上に Au ナノインクを滴下し、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を、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。

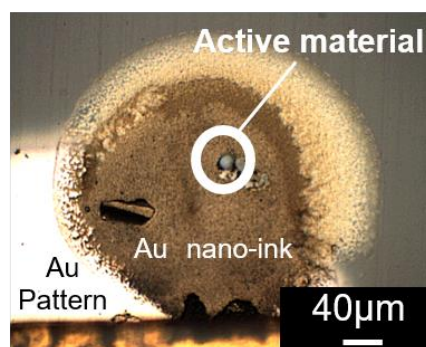


図 2-1-1 LTO 単一粒子電極の SIM 像

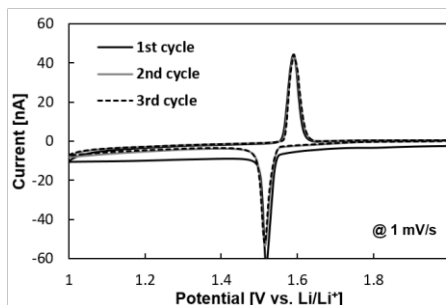


図 2-1-2 LTO 単一粒子電極のサイクリックボルタモグラム

#### (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、高容量および長寿命が結晶構造的に期待できる  $MV_3O_8$  ( $M = Li, Na, K, NH_4$ ) に着目し、その合成・電気化学特性評価を行った。X 線回折によりほぼ単相とみなせる試料であることが確認された。これらの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、構成元素・結晶構造の違いに起因して充放電容量が異なり、それらの中で  $LiV_3O_8$  が  $200\text{mAh/g}$  を超える大きな充放電容量を示すことがわかった。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  $LiV_3O_8$  結晶格子中への  $Ca^{2+}$  イオンの挿入も確認できた。

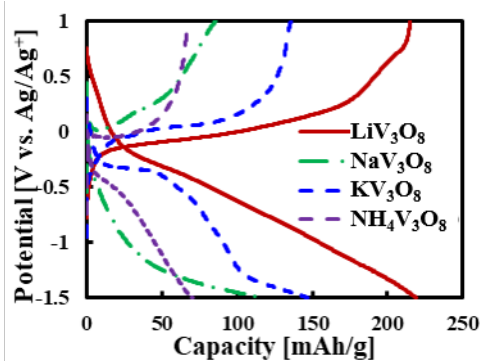


図 2-1-3  $MV_3O_8$  ( $M = Li, Na, K, NH_4$ ) 正極の充放電特性

## 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、高エネルギー密度と安全性を両立し得る次世代型二次電池として期待されている。また、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で、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性能化と、電極・固体電解質間界面形成に関する研究に注力した。主な成果を以下に述べる。

### (1) Na イオン伝導性酸化物固体電解質の開発

低コスト化が期待できる全固体ナトリウム電池への応用を念頭に置き、近年新規に報告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。焼成時の Na 揮発を考慮して、出発原料に含まれる Na 源 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) の過剰量を調整した上で、焼結温度を  $700\text{--}850^\circ\text{C}$  の範囲で変化させた。全ての焼結体で単一相の NZTO が形成されていることを確認し、室温下でのイオン伝導率 ( $\sigma$ ) は  $750^\circ\text{C}$  で極大 ( $=0.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ) を示すことを見出した (図 2-2-1)。本条件は、先行研究で採用されている焼結温度よりも  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  程度低く、電池化の際に必要な電極材料との一括焼結を考えた際に有意な結果である。なお、焼結体の相対密度は  $83\text{--}85\%$  程度と低く、粒界抵抗の寄与が大きい (図 2-2-2)、加圧焼結や通電焼結の適用による高密度成型を試みている。

### (2) 一括焼結による電極材料・固体電解質複合体の作製および電気伝導特性評価

ガーネット型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、室温下で  $10^{-4}\text{--}10^{-3} \text{ S/cm}$  の高いイオン伝導率を示し、電気化学的安定性も高いため広く研究されているが、高密度成型には  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$  での焼結が必要である。一方、LLZO と類似の結晶構造を持つ  $\text{Li}_6\text{SrLa}_2\text{Bi}_2\text{O}_{12}$  (LSLBO) は、伝導率は LLZO より一桁程度低いが、 $800^\circ\text{C}$  程度と LLZO よりも低温で焼結できるため、焼結を介した電極材料との一体化に適していると考えられる。全固体電池の充放電時には、電極層内で電子・イオン双方が移動する必要があるため、代表的なリチウムイオン電池用正極材料の一つである  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) と LSLBO の混合粉末をペレット成形し、 $800^\circ\text{C}$  で一括焼結して LCO-LSLBO 複合体 (体積比 1:1) を作製した。複合体の結晶相同定の結果、微量の反応生成物

( $\text{La}_2\text{Li}_5\text{Co}_5\text{O}_4$ ) が観測されたが、主相は LCO と LSLBO が緻密に焼結した組織を有していた (図 2-2-3)。電子伝導率 ( $\sigma_e$ ) は、複合体両端面にイオンブロッキング電極となる Au 膜を形成して対称セルを構成し、直流分極法により評価した。一方、イオン伝導率 ( $\sigma_i$ ) は、複合体両端面に電子ブロッキング電極となるポリマー電解質を圧接後、2 枚のステンレス板で挟んだ対称セルを構成し、交流インピーダンス法により評価した。LCO が電子伝導性を持つことに起因して、LCO/LSLBO 複合体は電子・イオン混合伝導体として振る舞い、 $\sigma_e$ ,  $\sigma_i$  共に室温下で  $10^{-5} \text{ S/cm}$  オーダーの値を示すことを確認した。

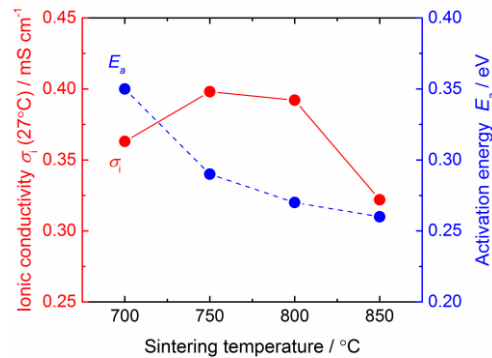


図 2-2-1 NZTO の室温イオン伝導率と活性化エネルギーの焼結温度依存性

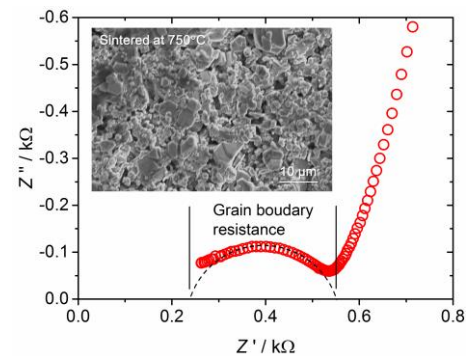


図 2-2-2 NZTO 焼結体の微細組織 (挿入図) とインピーダンス測定結果 ( $27^\circ\text{C}$ )

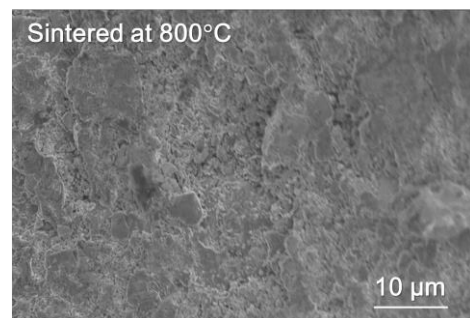


図 2-2-3 LCO-LSLBO 複合体の微細組織