

2. 新しい電池技術の研究開発

電気・電子情報工学系 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・低コスト化・高安全化が望まれており、電池材料の改良と共にポスト・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、ポスト・リチウムイオン電池の一つ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に取り組んでいる。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、その開発が強く求められている。本年度は、結晶構造中に大きな空孔を有し、 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} の電気化学的挿入・脱離が可能である $\text{Mo}_{0.5-y}\text{VO}_{9+d}$ (MVO) に着目し、その合成・電気化学特性評価を行った。X線回折測定より、ほぼ単一相とみなせるMVOが得られたことを確認し、カルシウムイオン電池用正極としての特性を三電極セルにより評価した。その結果、図2-1-1に示すように、過電圧はやや大きいMVO電極は120 mAh/g程度の可逆容量を示すことが確認された。一方、充電(Ca^{2+} 脱離)容量よりも放電(Ca^{2+} 挿入)容量が大きく、低電位側での副反応が唆された。充放電試験後に電極の構造解析を行ったところ、MVOの粒子形態や結晶構造は保持されていたが、電極表面にて電解質の分解生成物の形成・堆積が確認された(図2-1-2の破線枠部分)。電極材料探索と並行して、電気化学的安定性の高い電解質の開発が今後の課題である。

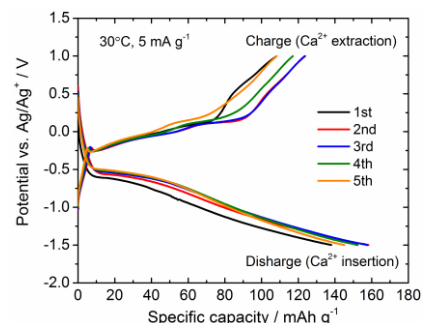


図2-1-1 MVO電極の充放電特性

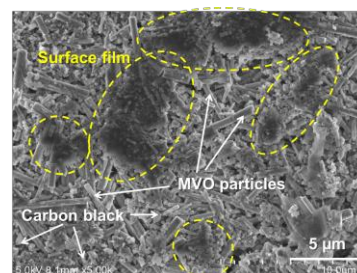


図2-1-2 充放電試験後のMVO電極表面のSEM観察結果

2-2 酸化物系全固体電池に関する研究開発

現行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に位置づけられている。また、リチウム(Li)と比較して資源的制約の少ないナトリウム(Na)をキャリアイオンとする全固体ナトリウムイオン電池は、低コスト化の観点で期待されている。本項では、本年度得られた成果のうち、全固体電池用酸化物固体電解質の性能改善と、電極材料・固体電解質の一体成型に関する検討結果について述べる。

(1) ガーネット型酸化物固体電解質の組織制御によるリチウム dendrite 耐性向上

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} – 10^{-3} S/cm の高いイオン伝導率を示し、卑な電極電位と高い理論容量(=3,860 mAh/g)を持つ金属Li負極に対しても電気化学的に安定である。一方、金属Li負極とLLZOとの接合界面で充放電を行った場合、界面での不均一なLi

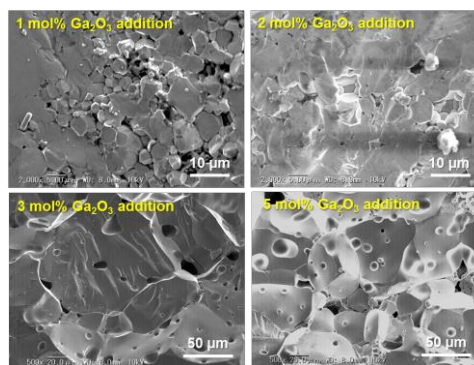


図2-2-1 Ga₂O₃添加LLZOのSEM観察結果

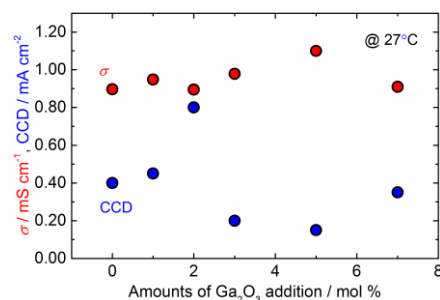


図2-2-2 LLZOのイオン伝導率 σ と限界電流密度CCDのGa₂O₃添加量依存性

の溶解・析出反応に伴い、作動条件によっては樹枝状Li（デンドライト）がLLZO中に析出・伝播し、最悪の場合短絡に至る課題がある。そこで、LLZO（ Zr^{4+} の一部を Ta^{5+} で置換）の焼結時に Ga_2O_3 を添加し、LLZOの組織（粒子径および密度）制御を行い、イオン伝導特性やデンドライト耐性への影響を調査した。 Ga_2O_3 添加量を3 mol%以上とした際に顕著な粒成長が見られた（図2-2-1）。室温イオン伝導率は5 mol% Ga_2O_3 添加試料で極大（ $=1.1 \times 10^{-3} S/cm$ ）を示したが、デンドライト耐性は粒成長が見られなかった2 mol% Ga_2O_3 添加試料が最も優れており、Li対称セルでデンドライト成長による短絡挙動が発生する限界電流密度（CCD）は $0.8 mA/cm^2$ に達した（図2-2-2）。デンドライトは粒界に沿って成長しやすく、大粒径試料の方が局所進展しやすいことが一因と推測される。粒成長を抑制しつつLLZO焼結体組織の均質化を図ることで、更なる耐性向上が図れる可能性がある。

(2) ガーネット型酸化物固体電解質を用いた正極複合体の作製および電気化学特性評価

前述のLLZOと同様なガーネット型結晶構造を持つ $Li_6SrLa_2Bi_2O_{12}$ (LSLBO)は、伝導率はLLZOより一桁程度低いですが、 $800^\circ C$ 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。代表的なりチウムイオン電池用正極材料の一つである $LiCoO_2$ (LCO)とLSLBOの混合粉末を、 $700^\circ C$ 、10 MPaの条件で加圧焼結してLCO-LSLBO正極複合体（体積比1:1）を作製した。結晶相同定の結果、微量の反応生成物（ $La_2Li_5Co_5O_4$ ）が観測されたが、LCOとLSLBOが緻密に焼結した組織を有していた。本複合体は室温下で $10^4 S/cm$ オーダーの電子伝導率（ σ_e ）およびイオン伝導率（ σ_i ）を示し、通常の電気炉焼結で作製した複合体よりも優れた電気伝導特性が得られた（図2-2-3）。LCO-LSLBO正極複合体（厚さ0.2 mm）の電気化学特性を電解液中で測定した結果、室温下でLCOの理論容量に近い150–160 mAh/gが得られた（図2-2-4）。今後、電解質層も固体化して正極複合体の性能評価に取り組む予定である。

(3) 層状構造ナトリウムイオン電池用正極材料／固体電解質の一括焼結に関する基礎検討

層状構造ナトリウム含有酸化物 $Na_2Ni_2TeO_6$ (NNTO)は、Na基準で3.5–4 V程度と高電位で作動するナトリウムイオン電池用正極材料の一つとして知られている。NNTOは、室温下で $10^4 S/cm$ オーダーの高いイオン伝導率を示す固体電解質である $Na_2Zn_2TeO_6$ (NZTO)と構成元素・結晶構造が類似しており、一括焼結による全固体電池作製に適した材料の組合せと考えられる。本研究では、全固体電池作製に向けた基礎検討として、NNTOとNZTOとの熱処理時の反応性と一括焼結試料のイオン伝導特性を評価した。NNTO/NZTO混合粉末（モル比1:1）の熱処理後のX線回折測定（図2-2-5）より、 $800^\circ C$ でNNTOとNZTOの固溶体形成が示唆されたが、異相由来のピークは見られなかった。また、NNTO/NZTO混合粉末を $700^\circ C$ および $800^\circ C$ で焼結した試料のイオン伝導率は各々 $1.4 \times 10^{-4} S/cm$ 、 $3.6 \times 10^{-4} S/cm$ となり、NZTO単体焼結試料に近い特性を示した。この結果は、NNTOとNZTOを一括焼結した際に、良好なイオン伝導特性を示す電極／固体電解質界面が形成可能なことを示唆するものである。

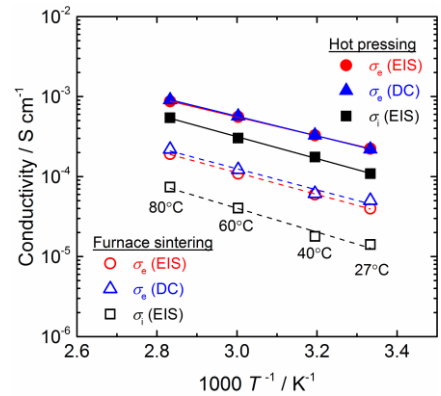


図2-2-3 一括焼結したLCO-LSLB正極複合体の電気伝導特性

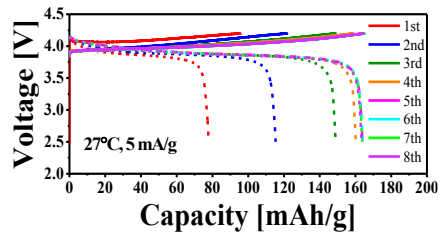


図2-2-4 一括焼結したLCO-LSLB正極複合体の充放電特性（電解液中）

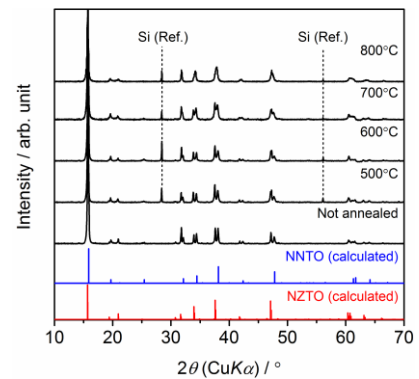


図2-2-5 NNTO/NZTO混合粉末の熱処理後のX線回折パターン