

2. 新しい電池技術の研究開発

電気・電子情報工学系 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車載電源やエネルギー貯蔵システム等の広範な用途で使用されるようになってきているが、高安全化や長寿命化、高入出力特性化が望まれている。現行の黒鉛負極に比して安全性・寿命特性に優れた負極材料としてチタン酸リチウム (LTO) が一部実用に至っているが、理論容量が 175 mAh/g と低く、安全かつ高容量な負極材料の開発に関するニーズは特に大型電源用途で近年高まっている。LTO と同様な安全性 (作動電位) を持ち、より高容量を示す負極材料としてタングステン-ニオブ複合酸化物 (WNO) が注目されている。WNO は W/Nb 組成の異なる多くの化合物があるが、本研究では $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ (W1) と $\text{W}_5\text{Nb}_{15}\text{O}_{55}$ (W5) に着目し、両者のリチウムイオン電池負極特性を調査・比較した。合成条件を精査し、W1 と W5 の粒子径がほぼ同等となるように調製した。両者を導電助剤・結着剤と混合して合剤電極とし、充放電時の可逆容量の電流依存性 (レート特性) を比較した結果、低電流では 210–220 mAh/g と同等の容量を示したが、電流増加時の容量保持率は W5 の方が高く、W1 よりも優れた入出力特性を示すことが分かった (図 2-1-1)。定電流間欠適定試験結果から算出した見かけのリチウム拡散係数 D_{Li} を比較した結果、遷移金属あたりで規格化した Li 挿入量が 1 を超えた際に W1 では D_{Li} が著しく低下するのに対し、W5 は Li 挿入量に対する D_{Li} の変化が少ないことが判明した (図 2-1-2)。これにより、組成によるレート特性に優劣が現れたものと考えられる。

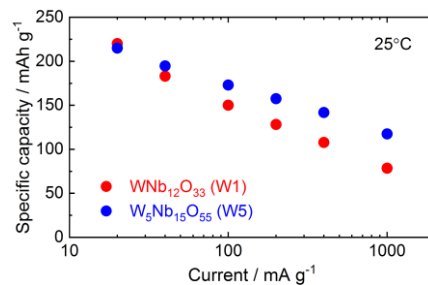


図 2-1-1 組成の異なる WNO 電極の可逆容量の充放電電流依存性

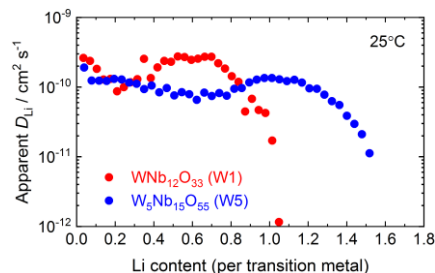


図 2-1-2 組成の異なる WNO 電極の見かけの拡散係数の比較

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、劣化した固体電解質材料の再利用検討に関する成果を概説する。

(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 $\text{Li}_7\text{La}_5\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (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が、金属 Li 負極と LLZO との接合界面での不均一な Li の溶解・析出反応に伴い、作動条

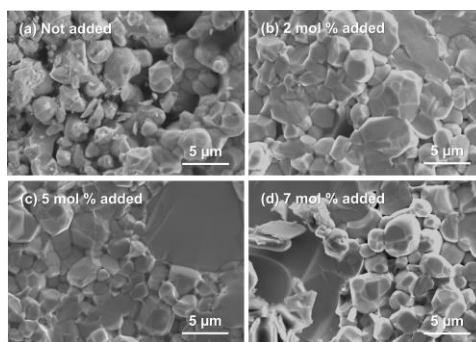


図 2-2-1 Ga_2O_3 添加 LLZO の SEM 観察結果

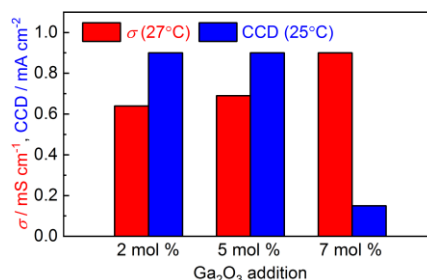


図 2-2-2 イオン伝導率 σ と限界電流密度 CCD の Ga_2O_3 添加量依存性

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。LLZO（ Zr^{4+} の一部を Ta^{5+} で置換）の焼結時に Ga_2O_3 を添加し、微細組織やイオン伝導率、リチウムデンドライト耐性に及ぼす影響を調査した。 Ga_2O_3 添加により、LLZO単体では緻密化が進まない焼結温度下でも緻密化することが判明した（図2-2-1）。2, 5 mol%の Ga_2O_3 添加試料では、室温イオン伝導率（ σ ）は若干低い、Li対称セルでデンドライト成長による短絡が発生する限界電流密度（CCD）は室温下で 0.9 mA/cm^2 に達した（図2-2-2）。一方、伝導率が最も高かった7 mol%添加試料は粗大化した粒子が占める領域が多く、Li対称セルにおいて他試料と比べて非常に低い電流密度で短絡した。小粒径で高密度かつ均質性の高い組織が、デンドライト耐性の向上には有効と考えられる。

（2）リチウムデンドライトで短絡劣化したガーネット型酸化物固体電解質の再利用に向けた検討

リチウムデンドライトで短絡・劣化したLLZOを再利用できれば、材料資源の有効利用に繋がる。短絡挙動を示したLLZO（ Zr^{4+} の一部を Ta^{5+} で置換）に後熱処理を施し、別の電池用部材として再利用するための基礎検討を行った。Li対称セル中で短絡したLLZOの端面には、リチウムデンドライトの侵入痕と見られる変色領域が見られたが、熱処理後に変色領域は消失した。また、後熱処理条件を調整することで、短絡・劣化領域が狭い場合には、合成直後のLLZOとほぼ同等のイオン伝導特性を示す状態に復帰することが分かった（図2-2-3）。短絡後に後熱処理を施したLLZOの片端面に金属Li負極を接合し、対向する端面に微量の電解液を含浸した $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ （NMC811）合剤正極を圧接して電池を構成した。室温下での充放電試験の結果、 $150\text{--}160\text{ mAh/g}$ （NMC811あたり）の可逆容量と安定したサイクル特性を示した（図2-2-4）。以上の結果は、リチウムデンドライトで短絡・劣化したLLZO固体電解質に適切な後処理を行うことで、別の電池用部材として再利用できる可能性を示唆する結果と言える。

（3）加圧焼結の援用による層状構造ナトリウム系酸化物固体電解質の性能向上

層状構造ナトリウム系固体電解質 $Na_2Zn_2TeO_6$ （NZTO）の性能向上に向けて加圧焼結の適用を試みた。焼結温度を 700°C として、 20 MPa および 60 MPa の一軸加圧下で1時間焼結した結果、 60 MPa で加圧した場合に90%以上の相対密度を持つ試料が再現性良く得られた。しかし、加圧焼結試料の室温伝導率は 0.26 mS/cm に留まり、 800°C で通常の電気炉焼結で作製した試料の伝導率（ 0.40 mS/cm ）よりも低かった。交流インピーダンス測定結果より、加圧焼結試料の粒界抵抗成分が通常焼結試料よりも大きいことが確認された。加圧焼結試料を 700°C 及び 800°C で後熱処理した結果、粒界抵抗が大きく低減し伝導率はそれぞれ 0.42 mS/cm 、 0.56 mS/cm に向上した（図2-2-5）。X線光電子分光分析の結果、加圧焼結に用いた黒鉛型から混入した炭素由来のピークが、後熱処理後に大きく低減していることが分かった。これにより、粒界抵抗が低減し、伝導率が向上したと考えられる。

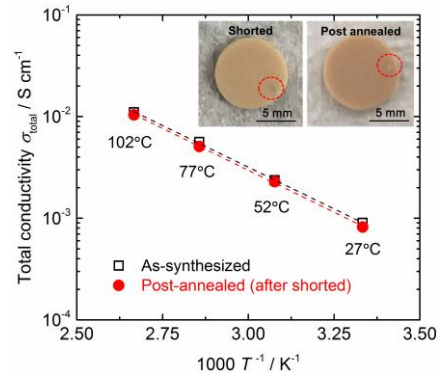


図 2-2-3 合成直後および短絡後に後熱処理したLLZOのイオン伝導率（挿入図：短絡後及び後熱処理後のLLZOの外観）

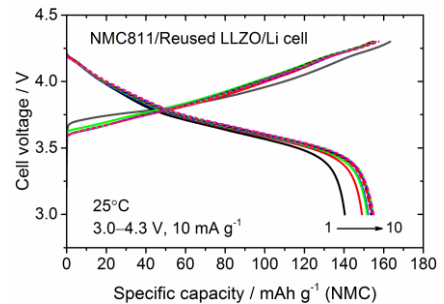


図 2-2-4 短絡後に後熱処理したLLZOを用いて構成した電池の充放電特性

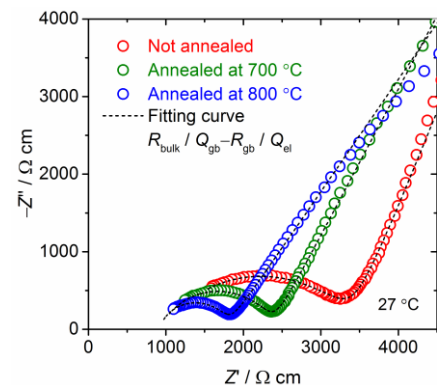


図 2-2-5 加圧焼結後に熱処理したNZTOのインピーダンス測定結果