

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高まっている。

黒鉛と LTO の中間の作動電位 (0.7 V vs. Li/Li⁺) を持ち、LTO よりも高容量を示す負極材料として、不規則岩塩型 Li₃V₂O₅ (LVO) が注目されている。LVO は V₂O₅ に所定量の Li を化学的あるいは電気化学的に挿入して得られるが、原料となる V₂O₅ の粒子径は、LVO の電気化学特性を左右する要因の一つと考えられる。本研究では、市販 V₂O₅ および水熱合成により微粒化した V₂O₅ を原料として作製した LVO 電極の電気化学特性を比較検討した。各 V₂O₅ を導電助剤・結着剤と混合して合剤電極とし、Li 金属を対極とする二極式セル内で所定量の電気化学的 Li 挿入によって LVO を形成し (図 2-1-1)、室温下にて充放電試験を行った。充放電レート試験の結果、低電流下では 230–240 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水熱合成 V₂O₅ を用いた LVO の方が高く、優れた入出力特性を示した (図 2-1-2)。微粒化によって LVO 内での Li 拡散長が減少し、過電圧が低下したためと考えられる。また、どちらの LVO 電極も優れたサイクル安定性を示し (図 2-1-3)、原料粒子径の調整により、LVO 本来の耐久性を保持したまま入出力特性を向上させることが確認できた。

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蓄電デバイスに位置づけられている。また、リチウムと比較して資源的制約の少ないナトリウム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、全固体電池用リチウム系酸化物固体電解質の性能改善と、焼結型全固体電池への応用を念頭に置いたナトリウムイオン電池用電極材料の特性評価に関して述べる。

(1) 他元素置換ガーネット型酸化物固体電解質の開発と性能評価

ガーネット型リチウムイオン伝導性酸化物固体電解質 Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZ) 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 (-3.04 V vs. NHE) 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。Li⁺ サイトへの Al³⁺、Ga³⁺ 置換や、Zr⁴⁺ サイトへの Nb⁵⁺、Ta⁵⁺ 置換が LLZ のリチウムイオン伝導率向上に有効であることが知られているが、本研究では、Ga³⁺、Ta⁵⁺ を共置換した LLZ (Li_{6.55-3x}Ga_xLa₃Zr_{1.55}Ta_{0.45}O₁₂, LGLZT) を合成し、Ga³⁺ 置換量による焼結体の微細組織やリチウムイオン伝導特性への影響を精査した。

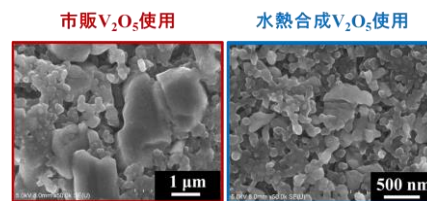


図 2-1-1 市販 V₂O₅ および水熱合成 V₂O₅ から得た LVO 電極の微細構造

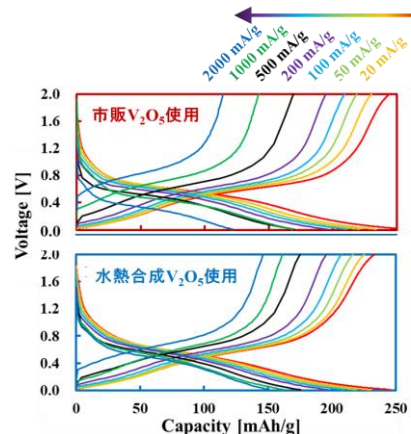


図 2-1-2 異なる V₂O₅ を原料とする LVO 電極の充放電レート特性

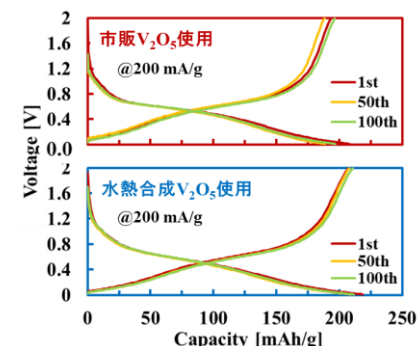


図 2-1-3 異なる V₂O₅ を原料とする LVO 電極の充放電サイクル特性

X線回折(XRD)による各焼結体試料の結晶相同定の結果、単一相の立方晶ガーネットが主相であり、異相に由来する回折ピークは見られなかった(図2-2-1)。また、Ga置換量の増加に伴い、回折ピークが高角度側に単調にシフトしており、ガーネットの結晶骨格中へのGaの固溶置換を示唆する結果を得た。走査型電子顕微鏡(SEM)による微細組織観察の結果、Ga置換量と共に粒成長が促進されていることを確認した(図2-2-2)。また、Ga置換量の多い試料では、液相析出の痕跡も見られた。更に、SEM観察と並行して実施したエネルギー分散型X線分光分析の結果から、粒界近傍にGaとOの偏析が確認された。以上より、LGLZTの焼結時に生成する微量のLi-Ga酸化物が液相となり、これがLGLZTの粒成長に寄与していると推察される。

LGLZT焼結体の相対密度と室温イオン伝導率を測定した結果(図2-2-3)。全ての焼結体で90%以上の相対密度が得られ、 $x=0.10$ のときに最も高いイオン伝導率 0.84 mS/cm を得た。Ga置換量の増加と共に粒成長が促進されたことに伴い、粒界抵抗が減少したためと考えられる。

(2) 焼結型全固体電池に適用可能なナトリウムイオン電池用電極材料の特性評価

$\text{Na}_2\text{NiTi}_2\text{O}_6$ (NNTO) や $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ (NNSO) は、Niの酸化還元を通じて $3\text{--}4\text{ V vs. Na/Na}^+$ で作動するナトリウムイオン電池用正極として、さらに前者は、Tiの酸化還元を通じて 0.7 V vs. Na/Na^+ で作動する負極としても機能する。これらは、固体電解質材料の一つである $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ (NZTO) と類似の層状結晶構造を持ち、両者を焼結により一体化して全固体電池を作製できる可能性がある。

本研究では、上記電極材料の焼結型全固体電池への適用に向けて、電極性能の指標となる電解液中での電気化学特性評価を行った。この際、対極として通常使用されるNa金属は活性が非常に高く、安全性担保のために相応の実験設備・環境とハンドリング技術が必要となる。そこで、対極材料に要求される平坦な充放電電位プロファイルとサイクル安定性を兼ね備えている $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTPO) を代替材料として使用した。NTPOを対極とした二極式セルにおいて、NNTOおよびNNSO由来の特徴的な充放電プロファイルが観察され(図2-2-4)、NTPO対極の作動電位(2.1 V vs. Na/Na^+)から見積もった各電極の作動電位(Na基準)は、既報値とよく一致することを確認できた。

また、NZTOと一体化した全固体電池作製に向けた基礎検討として、焼成時によるNNTOとNZTOの熱処理時の反応性を評価した。700°C以下では両者の反応は少なかったが、800°Cでは多量の異相生成が見られた(図2-2-5)。この結果より、NNTOとNZTOの一体化には、材料間反応が少ない700°C程度での焼結が望ましいことが分かった。

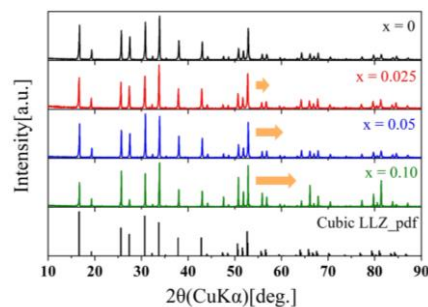


図2-2-1 LGLZTのXRD測定結果

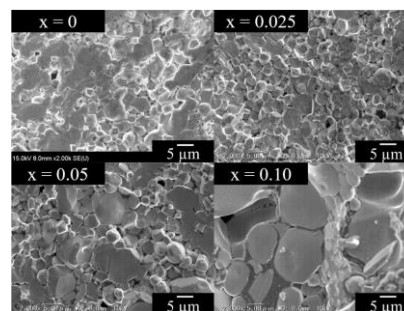


図2-2-2 LGLZTのSEM観察結果

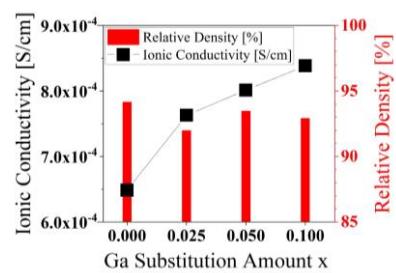


図2-2-3 LGLZTの相対密度と室温イオン伝導率のGa置換量依存性

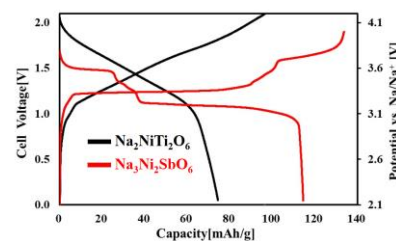


図2-2-4 NNTO及びNNSO正極の充放電曲線の比較 (NTPO対極使用)

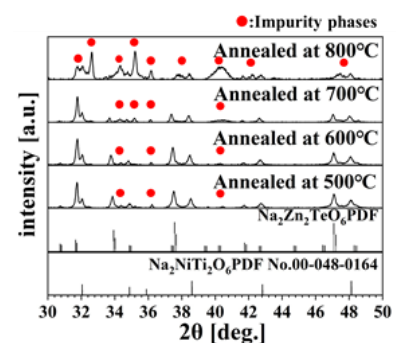


図2-2-5 NNTO/NZTO混合粉末の熱処理後のXRD測定結果