

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は依然として少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、結晶中にカチオン吸蔵に適したトンネル構造を持つ $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$ (LMO) に着目し、カルシウム系電解液中での電気化学特性評価を通じて、カルシウムイオン電池用正極材料応用に向けた基礎検討を行った。溶融含浸法で合成した LMO の XRD 測定より、既報の回折パターンと一致し、LMO 単一相であることを確認した (図 2-1-1)。また、電気化学的手法によって Li^+ を一部脱離した LMO 電極の回折パターンより、LMO の基本構造は保持しつつ、格子定数が増えていることを確認した。このときの電気化学的 Li^+ 脱離容量 (=71 mAh/g) より、 Li^+ 脱離後の組成は $\text{Li}_{0.0934}\text{MnO}_2$ と見積もられた。

Ca 系電解液中での定電流充放電試験より、定比 LMO 電極では可逆容量およびサイクル安定性共に非常に低い結果となった。一方、 Li^+ を一部脱離した LMO 電極では、過電圧は大きいものの 90–100 mAh/g の可逆容量が得られ、サイクル劣化も少ないことが確認された (図 2-1-2)。LMO 内の残留 Li^+ の減少により Ca^{2+} 挿入が可能なサイトが増え、 Ca^{2+} の挿入/脱離反応が円滑に行われた可能性が示唆される。また、 Ca^{2+} 挿入/脱離後の LMO 電極の XRD 測定より、 Ca^{2+} 挿入/脱離に合わせて結晶格子の可逆的な伸縮が確認され (図 2-1-3)、 Li^+ 一部脱離 LMO の良好なサイクル特性を裏付ける結果を得た。

本材料の期待容量は 200–250 mAh/g であるため、今後 LMO のナノ粒子化や電極構造の最適化により、 Ca^{2+} 挿入/脱離時の過電圧低減と可逆容量の増大を目指す。

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 (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、全固体電池用ナトリウム系酸化物固体電解質の性能改善と、リチウム系酸化物固体電解質への低温成型プロセスの適用を検討した成果について述べる。

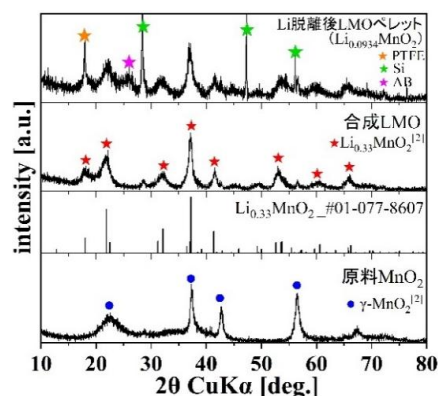


図 2-1-1 LMO の XRD パターン

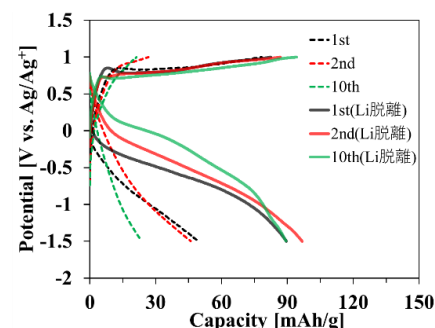


図 2-1-2 定比 LMO 及び Li^+ 部分脱離 LMO の Ca 電解液中での充放電特性

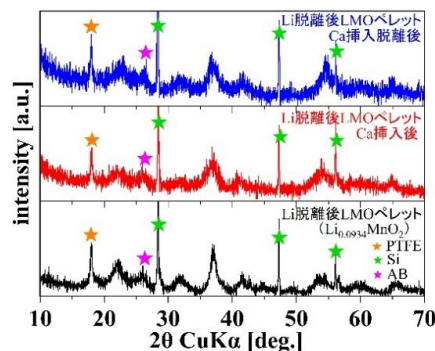


図 2-1-3 Li^+ 部分脱離 LMO 電極の Ca^{2+} 挿入・脱離後の XRD パターン

(1) 原料組成の不定比性を利用したナトリウム系酸化物固体電解質のイオン伝導特性向上

ナトリウムイオン伝導性酸化物固体電解質 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ (NYSO, N5) は、室温下で 1 mS/cm 以上の高いイオン伝導率を示し、金属 Na 負極に対しても優れた化学的安定性を示すため、全固体ナトリウムイオン電池部材への利用が検討されているが、難焼結性かつ粒界抵抗が大きいといった課題がある。本研究では、NYSO 焼結体を作製する際の原料中の Na 組成を不定比組成とした際の結晶相、微細組織およびナトリウムイオン伝導特性への影響を調査した。

焼結体試料の結晶相同定の結果、原料中の Na 組成を 4.9 とした際に目的材料である N5 相がほぼ単一相で得られた (図 2-2-1)。一方、Na 組成を定比の 5.0 とした場合は $\text{Na}_9\text{YSi}_6\text{O}_{18}$ (N9) 相、Na 組成を 4.7, 4.8 とした場合は $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ (N3) 相の残存が見られた。SEM 観察の結果、N9 相の残存が見られなかった試料では、焼結性が向上し粒成長と空隙が減少している様子が観測された。これより、N3 相の残存が NYSO の焼結性に及ぼす影響は小さいことが示唆される。

インピーダンス測定結果より各焼結体のイオン伝導抵抗の解析を行った結果、原料中の Na 量を欠損させ N9 相の残存がない試料において粒界抵抗 R_g の大幅な減少が見られた (図 2-2-2)。粒界抵抗の影響を加味した全イオン伝導率 σ_{total} は、Na 量を欠損組成とした全ての焼結体が定比組成とした焼結体よりも高い値を示し、中でも Na 組成を 4.9 として異相の残存が殆どなかった焼結体において、室温下で 2.83 mS/cm と最も高い σ_{total} を達成することができた。

(2) コールドシンタリングによるリチウム系酸化物固体電解質の低温緻密成型

水溶液等の溶媒共存下で加圧加熱を行うコールドシンタリング (CS) 法を用いて、リチウムイオン伝導性固体電解質の一つである $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) の低温成型を試みた。添加溶媒として脱イオン水及び LiOH 水溶液を採用し、LATP と所定の重量比で混合してステンレス製金型に充填し、600–700 MPa の加圧下で 250°C で 30 分加熱して成型体を得た。通常焼結の場合、LATP の高密度化には $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ のプロセス温度が必要となるが、CS の適用により LATP 粒子がサブミクロンサイズの微細な析出物で接合された組織が得られ、LiOH 水溶液添加の方が脱イオン水添加よりもより高密度化する結果を得た (図 2-2-3)。結晶相同定の結果、LATP 以外のピークは見られず、成型体中に含まれる析出物は非晶質と考えられる。インピーダンス測定結果より、LiOH 水溶液添加成型体が脱イオン水添加成型体よりも高いイオン伝導率を示した。通常焼結体の特性 ($0.2\text{--}0.3 \text{ mS/cm}$) には及ばないものの、700 MPa で成型した LATP 成型体にて 0.14 mS/cm の室温イオン伝導率が得られた (図 2-2-4)。

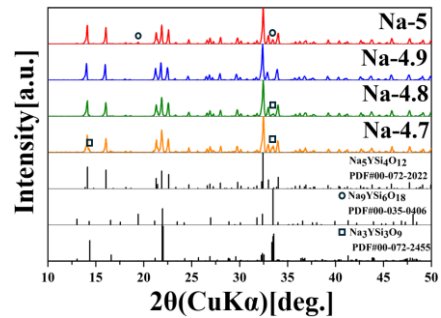


図 2-2-1 原料中の Na 量を変化させた NYSO 焼結体の XRD パターン

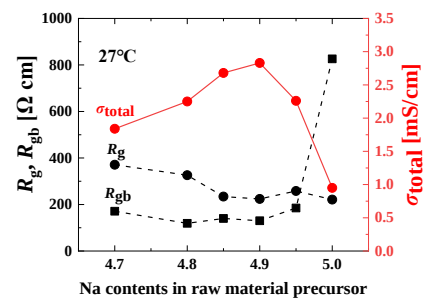
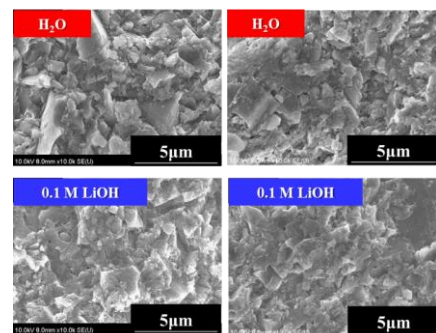


図 2-2-2 原料中の Na 量を変化させた NYSO 焼結体の粒内抵抗 R_g 、粒界抵抗 R_{gb} 及び全イオン伝導率 σ_{total}



(a) 600 MPa (b) 700 MPa

図 2-2-3 脱イオン水及び LiOH 水溶液添加 LATP 成型体の SEM 像

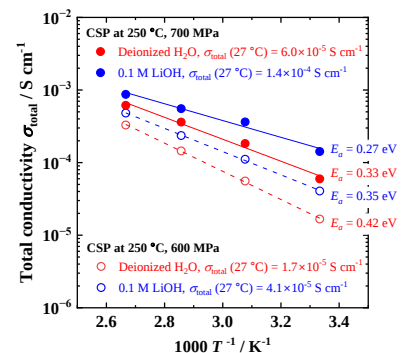


図 2-2-4 脱イオン水及び LiOH 水溶液添加 LATP 成型体のイオン伝導率 (アレニウスプロット)