

論文の内容の要旨

論文題目 電池用負極材料 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ の開発と応用展開

氏名 大木 栄幹

高出入力かつ高エネルギー密度特性を有する高性能蓄電デバイスは、持続可能な社会を構築するために必要不可欠である。本研究では、そのデバイスを実現しうる新規負極活物質 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (YTOS) を発見した。YTOS の優れた電気および Li イオン輸送特性により、YTOS を負極に用いたデバイスは高出入力密度を実現できるだけでなく、高密度に活物質を電極に充填できるために高エネルギー密度も両立できることを、Li イオンキャパシタおよび Li イオン電池を作製し実証した。

1. 背景

蓄電デバイスを有効に利用することで、化石燃料の使用量を減らすだけでなく二酸化炭素の排出量も減らすことができる。蓄電デバイス導入のインパクトはハイブリッド自動車などで実証され、さらなる高効率化および普及に向け、市場から体積当たりの高エネルギー密度かつ高出入力密度の蓄電デバイスが求められている。しかし、両特性を両立するのは難しいのが現状である。代表的な蓄電デバイスである Li イオン電池のエネルギー密度は、使用する活物質とその充填率で決まる。電極中に活物質を高密度に詰め込めば大容量を実現できるが、活物質自体の電子や Li イオンの輸送能力が低いために、高い出力特性を得るのが難しくなる。

これまでの活物質開発により、活物質自体の放出・蓄積できる電荷量の増大は実現されてきた。さらなるデバイスの高エネルギーかつ高出入力密度化のためには、イオンや電子の輸送特性の高い活物質開発が必要である。しかし、その開発指針はそれほど多くないのが現状である。とくに、負極においては高入力で使用した際の金属 Li の析出が問題となっており、高エネルギー密度を維持したまま

高出入力を実現できる材料開発が急務である。

我々は、すでに実用化されている高出入力用負極活物質 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) より低電位かつ高電気伝導の活物質を開発することで高エネルギー密度化を実現し、さらに高イオン伝導度 (大きな拡散係数) を有することで高出入力を実現することを目標にした。(図 1)

【YTOS】 高出入力かつ高エネルギー密度を実現する負極材料として、YTOS¹ に注目した。活物質としての性能は未知であるが、Li, Na, K イオンが挿入可能であることは報告されている¹⁻²。YTOS は図 2 に示すように、岩塩層と 2

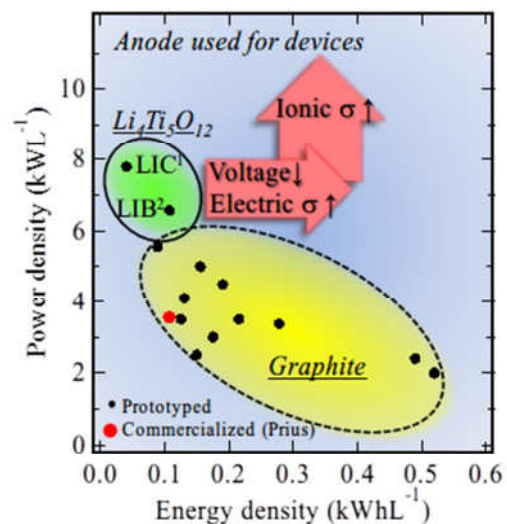


図1 エネルギーデバイスのラゴンプロットおよび目的の活物質の開発指針

層のペロブスカイト層が交互に積層した 327 型の Ruddlesden-Popper 構造が母体となっている。ペロブスカイト層の 12 配位位置が空孔になっており、岩塩層が S で構成されているのが特徴である。これらのユニークな構造的特徴がイオンと電子の高い輸送特性を実現できると考えた。

YTOS に、Na イオンはペロブスカイト層の空孔の 12 配位位置に挿入されるが¹、Li イオンは平面 4 配位位置に挿入されることが報告されている²。これは、イオン半径の微妙な差が影響していると考えられ、ペロブスカイト層中での各サイト間をイオンが拡散する際の化学ポテンシャル障壁が小さいことが想像できる。また、S の存在により、Ti 3d 軌道との S 3p 軌道とのエネルギーギャップの差は 0.2 eV の場合より小さいため、大きな混成軌道を形成し、高い電気伝導が期待できる。

2. 結果

【充放電測定】 図 3 に対極に Li 金属を用いた YTOS 電極の充放電特性を示す。挿入図は電極の写真である。充電と放電で可逆な曲線が得られ、初めて、YTOS が電池反応を示すことを発見した。また、電極厚みが一般的な試験の 10~50 倍の 1.9 mm と厚く、しかも導電助剤を使用していないにもかかわらず、充電と放電

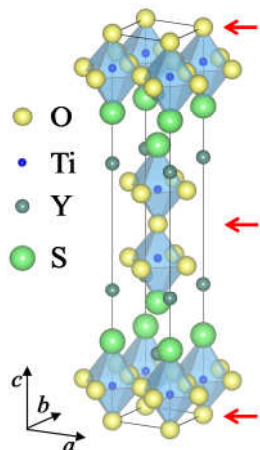


図2 YTOSの結晶構造
矢印は酸素のみから構成されている層

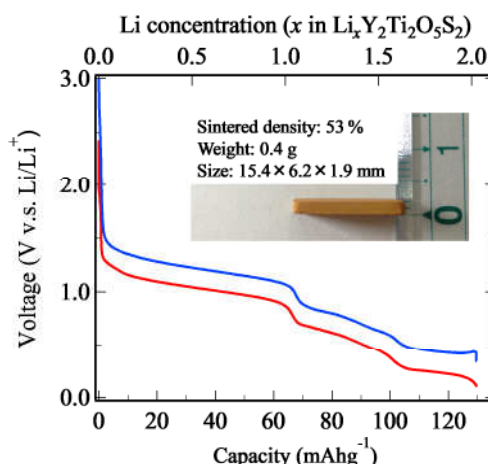


図3 YTOSの充放電カーブと電極の写真

の分極は 0.15 V と小さい。この結果は、YTOS の電気抵抗が低いことを示唆している。充放電容量は、 128 mAhg^{-1} で、 Li_xYTOS とすると、 $0 < x < 2$ の間で Li が挿入脱離している。充放電曲線は、 $x=1.0$ と 1.7 で大きな変曲点があり、 $x > 1.7$ 以降は一定の電位 (プラトー) を示している。平均電位は、Li 金属に対して 0.84 V である。

【構造解析】 X 線回折 (XRD) 実験により、可逆に Li が挿入脱離していることが確認できた。また、Li の挿入サイトは、既報²と同様にペロブスカイト層中の平面 4 配位位置であることが中性子回折の結果から分かった。図 4 は、図 2 の矢印の面を c 軸方向から見た図である。平面 4 配位位置は、平面が a 軸に平行な A サイトと b 軸に平行な B サイトに分類できる。 $x=1.0$ まで A サイトに優先的に挿入され、A サ

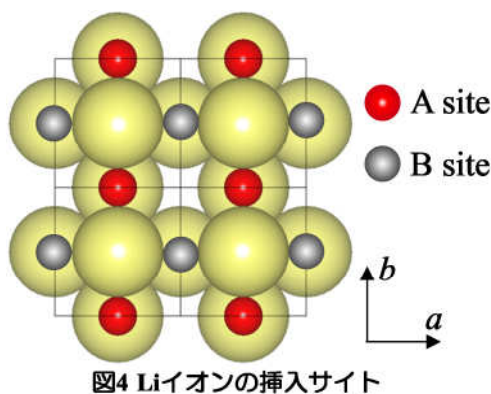


図4 Liイオンの挿入サイト

イトが完全に埋まる $x > 1.0$ 以上から B サイトに挿入され始めることも確認できた。

【レート特性】 図 5 は、膜厚をほぼ同じにした LTO 電極 ($27 \mu\text{m}$) と YTOS 電極 ($30 \mu\text{m}$) のレート特性を比較したものである。YTOS 電極は導電補助剤を使用していないにもかかわらず、それを用いた LTO 電極と、充放電ともに、ほぼ同程度のレート特性を示していることがわかる。この結果から、YTOS は電子伝導補助剤を必要としない大きな電気伝導度を示すことが分かった。さらに、電極を構成している活物質の形状に注目すると LTO は $0.9 \mu\text{m}$ で YTOS は平均 $10 \mu\text{m}$ 程度である。YTOS は Li の拡散距離が 1 桁以上 LTO より長いにもかかわらず同程度のレート特性を示したことになる。拡散係数は拡散距離の 2 乗に比例することから、YTOS の拡散係数は LTO より 2 桁程度大きいことが期待できる。実際に、PITT 法により拡散係数を評価した結果、 $10^{-7} \text{cm}^2\text{sec}^{-1}$ 前後で

あった。LTO の拡散係数は $10^{-10} \text{cm}^2\text{sec}^{-1}$ 前後であることが報告されており³、3 桁程度 YTOS の方が大きい。

3. 議論

【低電位】 平均電位は、 0.84V であり、LTO より 0.7V 小さな値を示す。一方、LTO (3.8g cm^{-3}) の容量は 170mAh^{-1} であり、YTOS (4.3g cm^{-3}) の容量はその 7 割程度であるが、体積に換算すると LTO の 9 割程度になる。エネルギー密度を換算するために、 LiCoO_2 ($3.9 \text{V v.s. Li/Li}^+$) を正極に用いた電池を想定すると、YTOS の体積当たりの理論エネルギー密度は、LTO のそれより 15% 以上大きい。YTOS が LTO より低い電位を示した理由として、Ti に酸素よりイオン半径の大きな硫黄が配位していることが影響していると考えている。

【イオン伝導度】 レート特性および拡散係数評価の評価から、YTOS の高い Li イオン拡散能力は実験的に実証できた。では、YTOS はなぜ大きな拡散係数を示すのであろうか。第一原理計算を利用して検討を行った。Li 濃度が低い領域では、A サイト間を直接ホッピングする経路と、B サイトを経由するホッピングする経路の活性化エネルギーがほぼ同等で、 0.17eV と極めて小さいことが分かった。パスが多く活性化エネルギーが小さいことが、大きな拡散係数に寄与していると考えられる。また Li 濃度が濃い領域では、活性化エネルギーは他材料に比べ小さいものの 0.3eV 程度である。低濃度同様に大きな拡散係数を示す理由として、イオン同士が玉突きして拡散していると考えている。このような現象は、Cu イオン超イオン伝導体に確認されており⁴、同様の現象が生じることで、高い拡散能力を実現できていると推測している。

【電気伝導度】 Li 濃度を調整した電極ペレッ

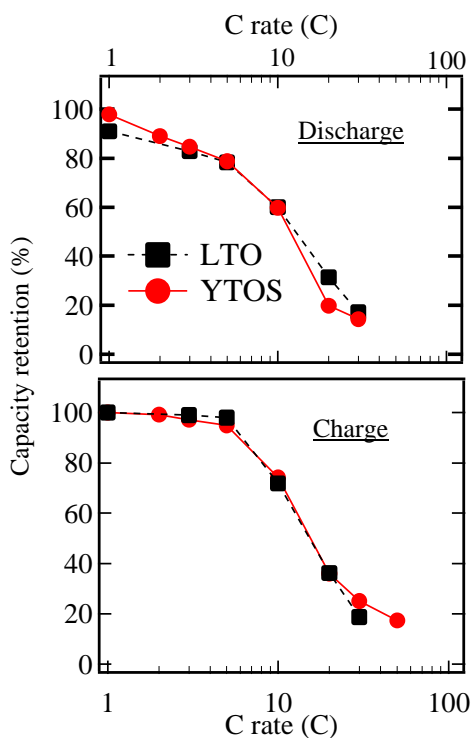


図5 YTOSとLTO電極のレート特性

トに電気抵抗をテスターで評価した。Li 濃度依存性はあるが、 $0.5\sim 5\text{ mScm}^{-1}$ であった。一般的なカーボンなどの導電助剤を用いた電極 (1 mScm^{-1} 程度)と同程度の低い値を示した。レート特性で助剤入りの LTO と同程度のレート特性を示した結果を支持する。また、磁気特性を評価したところパウリ常磁性的なふるまいを示したことから、Li を挿入した YTOS は金属的な伝導特性を有すると考えられる。

【デバイス試作】YTOS が LTO より高エネルギー密度化が可能であることを実証するために LIB および LIC を試作し、充放電評価を行った(図6)。比較の LTO 電極は YTOS 電極と同じレート特性を示すことを確認している。YTOS 電極を用いることで負極電極の容量を LTO より2倍程度向上できた。LTO より YTOS の方が低電位であり、YTOS を用いたデバイスの電位

は LTO を用いたデバイスより 0.7 V デバイス電圧を大きくすることができた。

正極の構成を最適化していない今回の結果のみでは正確なデバイスのエネルギー密度は見積もることはできないが、この試作の結果から YTOS を負極に用いることで LTO 並みの出入力を維持したまま、グラファイトレベルのエネルギー密度を実現できることが期待できる。さらに、前述のとおり YTOS の粒径を小さくすることで、さらなる高エネルギー・高出力密度化は可能である。

4. まとめ

YTOS が従来材料 LTO と比較して、低電位で高いイオンおよび電気伝導性を有することを、電気化学的に実証し、その要因を追求した。0 イオンのみで構成される層を有する特異な層状構造により高いイオン伝導度が実現でき、S を含有することで低い電位と高い電気伝導度を実現できたと考えられる。さらに、YTOS を用いたデバイスを試作し、実用化されている負極活物質 LTO よりも高出力かつ高エネルギー密度を実現できることを実証した。

今後、YTOS のイオンおよび電気伝導のメカニズムをさらに追求することで、さらなる高特性の新奇活物質創出につながることを期待できる。

5. 文献

- ¹ S. J. Clarke *et. al.*, Chem. Mater., **15**, 5065 (2003).
- ² G. Hyett *et. al.*, J. Am. Chem. Soc., **126**, 1980 (2004).
- ³ K. Naoi *et. al.*, J. Power Sources, **195**, 6250 (2010).
- ⁴ Y. Kaneko *et. al.*, J. phys. Soc. Jpn, **55**, 1244 (1986).

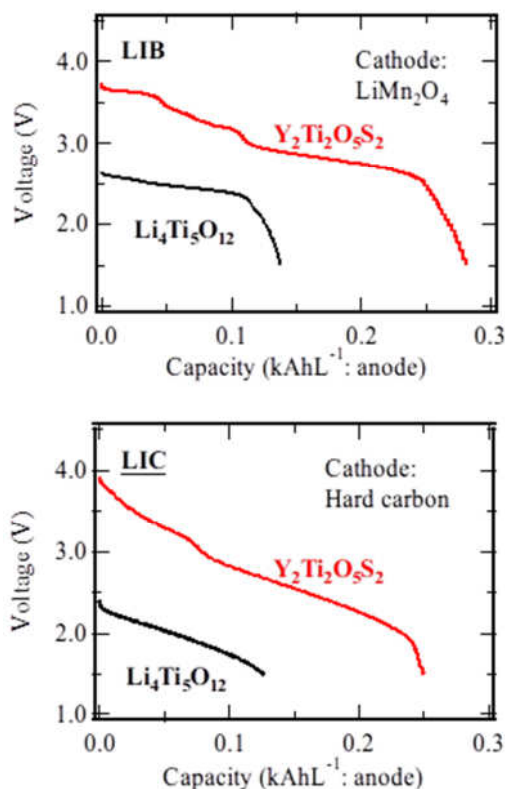


図6 YTOSおよびLTO電極を用いた LIB(上)、LIC(下)

