

静電吸着法による正極活物質／固体電解質／導電助剤の複合化と酸化物系全固体電池の構築

引 間 和 浩*

Cathode Composites Fabricated by Electrostatic Assembly Method for Oxide-type All-solid-state Battery

Kazuhiro HIKIMA*

All-solid-state batteries, which use flame-resistant solid electrolytes, are regarded as safer alternatives to conventional lithium-ion batteries for various applications including electric vehicles. Herein, we report the fabrication of cathode composites for oxide-type all-solid-state batteries through an electrostatic assembly method. A polyelectrolyte is used to adjust the surface charge of the matrix particles to positive/negative, and the aggregation resulting from electrostatic interactions is utilized. Composites consisting of cathode active material particles ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)), solid electrolyte particles $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ (LASGTP), and electron conductive one-dimensional carbon nanotubes (CNT) are formed via an electrostatic integrated assembly of colloidal suspensions. Electrostatic integration increases the electronic conductivity by two orders of magnitude in the LNMO-LATP-CNT composite ($9.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}/1.2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$). The dispersion of CNTs in the cathode composite is enhanced, resulting in percolation even at 1 wt% (approximately 2.5 vol%) CNT. This study indicates that an integrated cathode composite can be fabricated with particles uniformly mixed by electrostatic interaction for oxide-type all-solid-state batteries.

1. 研究背景と目的

有機電解液を難燃性の固体電解質に置き換えた全固体 Li 二次電池は、100 °Cで 1000 サイクルに渡り安定に動作するなど既存 Li 二次電池を凌駕する優れたサイクル安定性を発現する⁽¹⁾。しかし、車載用途に向けた全固体電池の実用化にあたっては、更なる高エネルギー密度化が求められている。ガソリン自動車並みの航続距離の達成には、重量・体積を維持して数倍以上の電気量を貯める必要があり、本質的な解決のためには電極材料の開発が必要である。本研究では、負極と比較し半分以下の容量である正極に注目した。これまで安定性向上を目指し、層状岩塩型 Li 過剰マンガン酸化物 Li_2MnO_3 を Li_3PO_4 固体電解質と組み合わせた全固体薄膜電池の作製を試みた。その結果、100 サイクル後も 270 mAh g^{-1} を超える高容量を維持し、サイクル安定性が大幅に改善することを明らかにした⁽²⁾。薄膜電池での成果を実用粉末系電池に展開するためには、正極活物質、固体電解質と導電助剤の粉末を混合した電極複合体の作製が必要となる。しかし、先行研究において電極層内部における電子・イオン伝導パスを設計した例はなく、材料の組み合わせ毎に導電助剤や固体電解質の材料種、混合割合や混合方法を検討するに留まっている。これは高い表面エネルギーを持つナノ粒子では強い凝集が発生し、均質分散に限界があることが大きな要因となっている⁽³⁾。これまでに、原料微粒子を高分子電解質により処理することで表面電荷をプラス・マイナスに自由に制御し、凝集することなく異種微粒子を均一に複合化させる静電吸着法が提案されている。さらには、その静電吸着法によるヘテロ凝集を応用した造粒プロセスで作製された複合顆粒では、幅広い組成範囲で顆粒内部の粒子が均一に分散できることが報告されている⁽⁴⁾。よって本研究では、静電吸着法により正極複合体を作製し、電子・イオン伝導パスを制御することを目的とする。

2. 電極活物質／固体電解質／導電助剤の複合顆粒合成

はじめに、酸化物系電極活物質顆粒、電極活物質／固体電解質複合顆粒を合成した。溶媒（イオン交換水、有機溶媒等）、高分子電解質の種類や濃度により出発原料のゼータ電位、回転速度や回転日数などを変更して顆粒合成を行った。さらに、複合顆粒に導電助剤を被覆させるため、カーボンナノチューブ (CNT) を添加し顆粒合成を試みた。X線回折 (XRD) 測定により、合成した顆粒の結晶構造や不純物相の有無を調べ、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散X線分光 (EDX) などにより、顆粒の大きさや均一性を確認した。図1(a)に、得られた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) 正極活物質/ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-$

2023年2月27日 受理

* 豊田理研スカラー

豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子情報工学系

SiO₂-P₂O₅-TiO₂-GeO₂系(LASGTP)系固体電解質/CNT複合顆粒の断面を示す。断面は白みがかかった中心部と厚みを持った黒い外殻部に分かれていることが観察された。顆粒断面のSEM像を図(b)、(c)に示す。顆粒中心部(b)では母材粒子しか見られないが、表面付近(c)ではCNTが確認された。LNMO/LASGTP顆粒形成後にCNTを追加することで、表面にCNT、未吸着のLNMO、LASGTPから構成される三相複合相が被覆された特異なコアシェル構造を有する複合顆粒が得られることを見出した。直流分極試験の結果より、顆粒を用いた正極複合体層の導電率は 9.30×10^{-5} S/cmであった。比較のため、同材料を乳鉢混合したサンプルを作製し、同様の測定を行ったところ 1.15×10^{-7} S/cmを示した。CNTの分布を制御した複合顆粒を用いることで、正極複合体層の電子伝導性を向上できることを明らかにした。

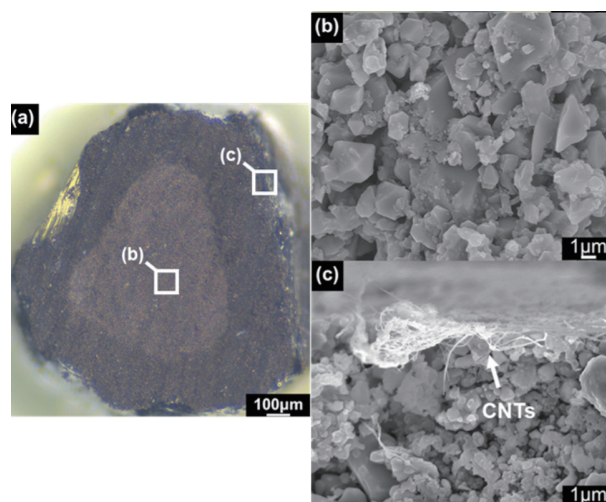


図1 CNT-LNMO/LASGTP複合顆粒断面の(a)光学顕微鏡写真と(b, c) SEM像。

3. 複合体の共焼結条件探索と電気化学特性

酸化物全固体電池においては、活物質-固体電解質-導電助材間の良好な界面形成のために材料の焼結が重要となる。良好な界面を得るためには焼結温度を上げる必要があるが、焼結温度の上昇は活物質-固体電解質の反応を引き起こし、副生成物が発生する。副生成物は複合体の電子、イオン伝導度を低下させる原因となるため、適切な焼結温度を決定する必要がある。活物質-固体電解質-CNT複合体を数種類の温度条件で焼結し、焼結体の断面SEM観察、X線回折測定及び、電子、イオン伝導度の測定によって焼結状態を評価し、適切な焼結温度の決定を行った。焼結した複合体を用いて正極層を作製し、固体電解質、負極を組み合わせ、粉末型全固体電池を作製した。定電流充放電試験により全固体電池特性を評価した。共焼結条件探索のため、乳鉢混合によって作製したLNMO/LATP/CNT複合体をそれぞれ80 mg秤量し、一軸プレス機に圧粉成型、得られた成形体をN₂フロー管状炉で650°C、750°C、800°Cの条件で5 h焼結した。表1にLNMO-LATP-CNT複合体の各焼結温度における電子、イオン伝導度の測定結果を示す。電子伝導度は650°Cにおいて最も高い値を示し、焼結温度の上昇に伴い単調減少した。その一方でイオン伝導度は650°Cで最も低い値を示し、焼結温度の上昇に伴い単調増加を示した。また、750°Cと800°Cにおいて電子、イオン伝導度を比較すると、大きな差がないことが確認された。このことから焼結中の正極活物質とLATPの反応を考慮し、より温度の低い750°Cを最適な焼結温度とした。共焼結したNMC-LATP-CNT複合体を用いた酸化物全固体リチウムイオン電池を作製し、充放電試験を行った。得られた充電容量は約2.5 mAh g⁻¹であり、NMCの理論容量234 mAh g⁻¹を著しく下回った。安定した電池動作が今後の課題である。

表1 各焼結温度で作製した複合体の電子・イオン伝導度

Sintered temp [°C]	Electronic conductivity [S cm ⁻¹]	Ionic conductivity [S cm ⁻¹]
650	8.9×10^{-4}	2.6×10^{-7}
750	3.2×10^{-5}	5.3×10^{-5}
800	1.4×10^{-5}	7.1×10^{-5}

4. まとめ

本研究では、静電相互作用による湿式プロセスにより材料が均一に分散した正極複合体を作製した。また、複合体の作製方法による電気化学特性の比較を行うため、乳鉢混合で正極複合体を作製し、電子、イオン伝導度の比較を行った。静電集積技術を用いることで、LNMO-LATP-CNT正極複合体の電子伝導度が2桁程度向上した。複合体の内部でCNTが均一に分散することで、同添加量でもパーコレーションが形成されたと考えられる。酸化物全固体電池動作に向けた今後の展望として、焼結時の副生成物を抑えるために、焼結助剤や焼結方法の工夫による低温での焼結と熱安定性の高い活物質・固体電解質材料への転換が考えられる。

REFERENCES

- 1) Y. Kato, *et al.*, *Nat. Energy*, **1** (2016).
- 2) K. Hikima, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Int.*, **13** (2021).
- 3) H. Kamiya, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000).
- 4) W. K. Tan, *et al.*, *Nanoscale Res. Lett.*, **14** (2019).