

# 塗布電極シートを活用した全固体蓄電デバイス用電極複合体の創製

## Preparation of Electrode Composite Using Electrode Sheet for All-Solid-State Storage Devices

研究代表者 豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 助教 引間和浩

Kazuhiro Hikima

The production of electrode composites for all-solid-state lithium-ion batteries require a uniform mixture of active material, conductive carbon, binder, and solid electrolyte. In this study,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  electrode sheets were immersed in solid electrolyte solutions or precursor solutions. The solid electrolyte was deposited by removing the solvent, and an electrode with electron and ion conduction paths was prepared. All-solid-state lithium-ion batteries were constructed using the composite electrode sheet, and their electrochemical properties were evaluated.

### 要旨

難燃性の無機固体電解質(SE)を用いたリチウムイオン二次電池(LIB)は、高い安全性を示すことから次世代電池として注目されている。この全固体リチウムイオン電池用シート電極の作製では、活物質、導電助剤、バインダーに加えてSEを均一に分散させて複合化する必要がある。そのため、従来の手法ではバインダーを溶解させながら、SEと活物質に悪影響を及ぼさない溶媒を選択する必要があり、溶媒やバインダーの選択肢が制限される。この問題を解決する複合化手法の一つとして浸漬法が報告されている。浸漬法はLIB用の電極シートを固体電解質溶液に浸漬して、溶媒を除去することで固体電解質を析出させ、均一な電子・イオン伝導パスを形成する手法である。この手法は溶液を用いるため、スケールアップが容易であるほか、LIB用の電極シートを用いることから従来の製造設備を流用できるメリットがある。本研究では、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を活物質とする電極シートを $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 電解質溶液に浸漬させ、溶媒を除去することで正極複合体を作製した。

### 1. まえがき

現在、日本の発電量の過半数以上が天然ガスや石炭による火力発電に依存しており、化石燃料の枯渇、地球温暖化、電力需給に対して、太陽光や風力発電などの再生可能エネルギーによる電源の多様化や電力貯蔵システムを用いることが必要となっている。ここ数十年、リチウムイオン電池(LIB)は、携帯機器、電気自動車、大規模エネルギー貯蔵などに応用され、急速な発展を遂げてきた。しかし、市販されているLIBはエネルギー密度の限界に近づきつつあり、大規模蓄電デバイスにおけるエネルギー密度の向上に対する要求に対応できていない<sup>[1,2]</sup>。一方、有機電解液に起因する漏液、火災、爆発などの安全性の懸念は、より高いエネルギー密度の電池を追求する上で重要である<sup>[3,4]</sup>。一方で、全固体リチウムイオン電池(ASLIB)は、電解質に不燃性の固体電解質(SE)を使用しており、液漏れや発火の危険性がなく、安全性が高いという特徴があり、次世代電池として注目されている。

その中でも硫化物系SEは室温導電率が有機電解液に匹敵( $10^{-2}$  S/cm)し塑性変形が容易である。そのため、硫化物系SEを用いた硫化物系ASLIBの研究が進められている。しかし、硫化物系ASLIBはまだ研究段階であり、製造方法は確立されていない。これは硫化物の大気中での不安定さ、塗布

電極作製における溶媒とバインダーの組み合わせの問題、粒子同士の接触不良による高い界面抵抗、電極作製やセルの組み立てにおける拡張性の制限など、硫化物の持つ様々な要素が複合的に作用しているためである<sup>[5]</sup>。

そこで本研究では、近年新たに報告された電極の作製手法である浸漬法に注目した。浸漬法とはLIB用のシート電極に固体電解質溶液を浸透させた後、乾燥、熱処理によって固体電解質を析出させることで均一な電子、イオン伝導パスを持つASLIB用電極複合体を作製する手法である。この手法で作製した電極はシート状であるため、高い拡張性を持つと共に、従来の湿式プロセスでの複合化の際に問題となっている溶媒、高分子バインダーと硫化物系SEの組み合わせの問題や乾式プロセスでの複合化の際に問題となっている硫化物系SE粒子同士の界面接触が悪く、界面抵抗が高くなるなどの問題を回避できることが期待できる<sup>[6,7]</sup>。浸漬法による複合化はまだ十分に研究されておらず、最適化がなされていない。そのため、本研究では先行研究から浸漬時の圧力、浸漬後の乾燥時間、溶媒を変化させることによって浸漬法の最適な条件の探索を目的とした。そのために、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)を正極活物質として用いたLIB用のシート電極と、 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (LPSCl)を浸漬法によって複合化を行い、ASLIB用正極複合体を作製

すると共に、作製した正極複合体に対して全固体電池特性の評価を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ の調製

$\text{Li}_2\text{S}$ を689.3 mg、 $\text{P}_2\text{S}_5$ を833.6 mg、 $\text{LiCl}$ を477.1 mg秤量し、乳鉢混合を行った。その後、遊星ボールミル装置を用いて600 rpmで20時間ミリングを行った。ミリングボールには直径10 mmの $\text{ZnO}_2$ ボール15個を用いた。ミリングを行った後、440 °Cで2時間熱処理することでLPSClを調製した。調製したLPSClに対してX線回折(XRD)測定を用いた構造解析と交流インピーダンス法を用いたイオン導電率測定を行った。

### 2.2 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ の溶解前後の導電率変化

LPSClを0.05g/mlの濃度で、EtOH、またはEtOH : 1,2-ジメトキシエタン(DME) = 1:5 vol%の混合溶媒に溶解し、減圧下で180 °Cでの乾燥・熱処理を一晩行うことで溶解、析出後のLPSClを調製した。調製した溶解、析出後のLPSClに対してXRD測定を用いた構造解析と交流インピーダンス法を用いたイオン導電率測定を行った。

### 2.3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極シートの作製

図1に正極用スラリーの調製手順を示す。まず、SCとPVDFを2:1 wt%の割合になるように秤量し、自転公転ミキサーを用いて2,000 rpmで2分間攪拌を行った。攪拌後、NMC:SC:PVDFの比率が88:8:4になるようにNMCを加え、そこに少量のNMPを加えて自転公転ミキサーで2000 rpm 2分間攪拌を行った。その後、少量のNMPを加えて攪拌の操作を4~8回繰り返し、スラリーの粘度が歯磨き粉程度になるようにすることで正極用スラリーを調製した。調製した正極用スラリーをアルミ箔の上にアプリケーションを用いて塗布し、120 °Cで一晩、減圧乾燥を行った。アプリケーションの塗工厚を203.2  $\mu\text{m}$ に設定し、実際に塗工された厚さは、そこからアルミ箔の厚さを引いた183.2  $\mu\text{m}$ 程度である。

### 2.4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極シートを用いた有機電解液系電池の作製

正極缶の上に、直径15 mmにくり抜いたNMC正極シートを置き、その上に直径20 mmのセパレータを被せるように置き、スペーサーを用いて固定した。そこに0.25 mLの電解液を滴下した。さらにその上に、負極として直径15 mmのLi、集電体であるステンレス板、加圧ばね、負極缶の順番に置き、ねじを締めることで有機電

解液系電池を作製した。作製した電池に対して充放電試験を通して電池特性評価を行った。充放電条件は動作温度 30 °C、Cレート0.5C、電圧範囲3.5~5.0 Vである。

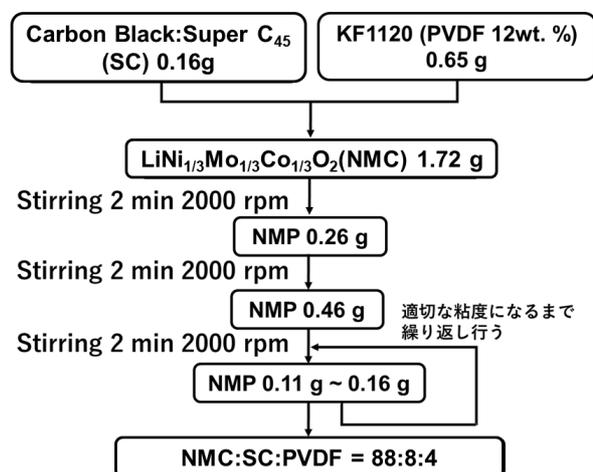


図1  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極用スラリーの調製手順

### 2.5 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極シートの複合化

直径9 mmにくり抜いたNMC正極シートが置かれているシャーレに、0.05 g/mLの濃度でLPSClがEtOHまたはEtOH-DME(1:5 vol%)混合溶媒に溶解している溶液を入れて、常圧、90 °Cで10分間浸漬を行った。その後、シャーレからピペット等を用いて溶液を取り除き、90 °Cで乾燥を行った。乾燥時間は5時間、30分、0分の3通りである。乾燥後、180 °Cでの減圧乾燥を一晩行い、その後60 kNで10分間プレスすることで空隙を無くし、NMC正極複合体を作製した。作製したNMC正極複合体に対してXRD測定を用いた構造解析を行った。

### 2.6 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極シートを用いた全固体電池の作製

最初にピークセルに80 mgのLPSClを入れて軽くプレスする。その後、NMC正極複合体を置き、反対側に直径6 mmのLi箔と直径8 mmのIn箔をプレスして合金化したLi-In合金を置き、20 kNでプレスした。最後に完成したセルを50 MPaほどの圧力で拘束し、全固体電池を作製した。作製した全固体電池に対して充放電試験を通して電池特性の評価を行った。充放電の条件は動作温度60 °C、Cレート0.05C、電圧範囲2.0~4.0 Vである。

### 3. 実験結果

#### 3.1 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ の調製

図2にXRD測定結果を示す。溶解前のLPSClの結晶構造には原料のピークが見られず、単相のLPSClが調製できていることが示唆された。一方でEtOHに溶解、析出した試料ではLiClのピークが見られた。これはEtOHに溶解することによってLPSClが分解されたことを示唆している。また、LPSCl由来のピークもブロードになっており、結晶性が低下している可能性も示唆された。次に、EtOH-DMEのピークに注目するとLPSClのピークの他にLiClのピークと $\text{Li}_2\text{S}$ のピークが見られ、EtOHとは違うLPSClの分解反応が起こったことを示唆している。また、EtOHに溶解、析出させたものと同様に結晶性低下の可能性も示唆された。

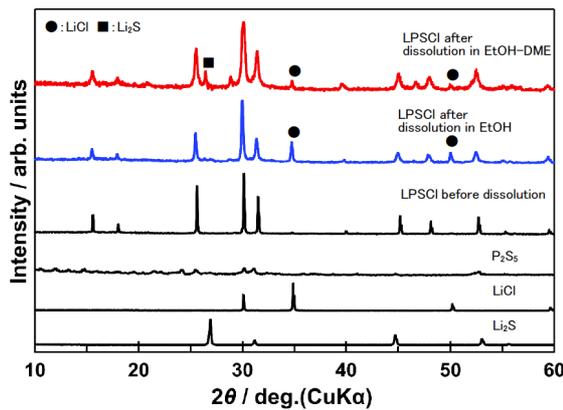


図2 溶解前後における $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ のXRDパターン

#### 3.2 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ の導電率測定結果

図3に導電率温度依存性のグラフを示す。溶解前のLPSClの室温導電率は $3.9 \times 10^{-2}$  S/cmであり、比較的高いイオン伝導性を示した。一方でEtOHに溶解、析出した試料の室温導電率は $4.4 \times 10^{-5}$  S/cmであり、溶解前と比べて2桁ほど導電率が低下した。この原因として考えられるのは、XRDから示されたLPSClの分解や粒径の変化、溶媒の残存などが考えられる。これに対して、EtOH-DMEの混合溶媒に溶解、析出した試料の室温導電率は、 $1.4 \times 10^{-4}$  S/cmであり、EtOHのみを溶媒とした試料と比べて、導電率の低下が抑制できていることが示唆された。

また、活性化エネルギーについても同様の傾向を示し、溶解前の活性化エネルギーは18 kJ/mol、EtOHを溶媒とした試料は45 kJ/mol、EtOH-DMEを溶媒とした試料は36 kJ/molとなった。このように、EtOH-DMEに溶媒を変更することで劣化を抑制できた。要因として考えられるのは溶媒の性質である。EtOHはヒドロキシ基を持ち、プロトン供与性を持つことからプロトン性溶媒に分類される。

一方でDMEはヒドロキシ基を持たず、プロトン供与性を持たないことから非プロトン性極性溶媒に分類される。プロトン供与性を持つ溶媒は固体電解質を分解しやすい。このことから、EtOHのみを溶媒とした試料と比べ、EtOH-DMEを溶媒とした試料は副反応が抑制され、導電率の低下が抑えられたと考えられる[2]。

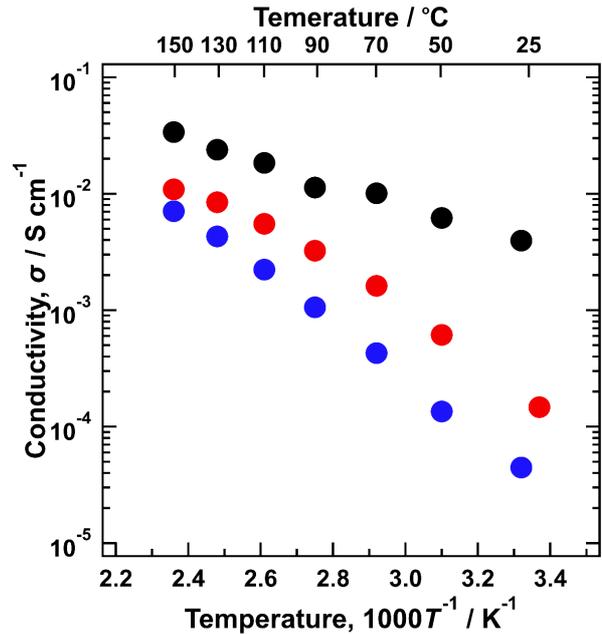


図3 溶解前後における $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ の導電率温度依存性

#### 3.4 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ の導電率測定結果

図4にNMC正極シートを用いた有機電解液系電池の充放電試験結果を示す。初回充放電容量はNMCの実効容量である175 mAh/gであり、サイクル特性においても10サイクルでの放電容量低下がほとんど見られず、優れたLIB用NMC正極シートが作製できていることが示唆された。

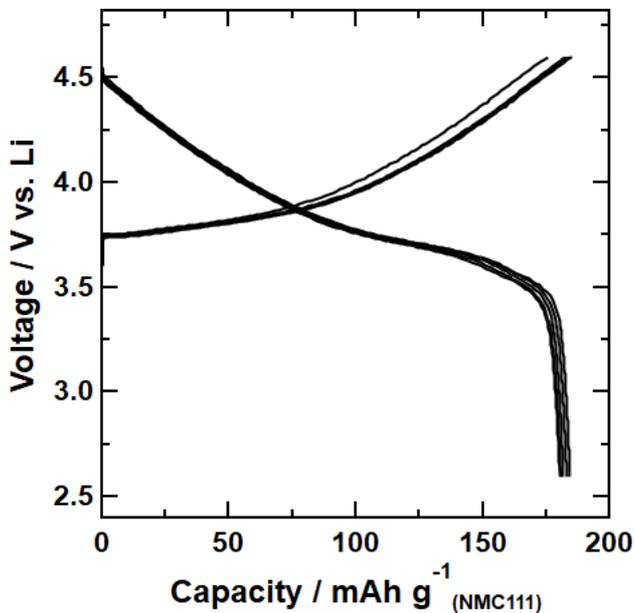


図4 有機電解液系電池におけるLiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>の充放電曲線

### 3.5 LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正極複合体の結晶構造解析

図5にNMC正極複合体のXRDパターンを示す。どの条件においてもNMC由来のピークに対しては変化が見られず、未知のピークも確認できないことからEtOHやEtOH-DMEの溶媒に対してNMCが安定であることが示唆された。また、LPSClのピークもすべてのNMC正極複合体で確認できたことからNMC正極シートにLPSClが存在していることが示唆された。

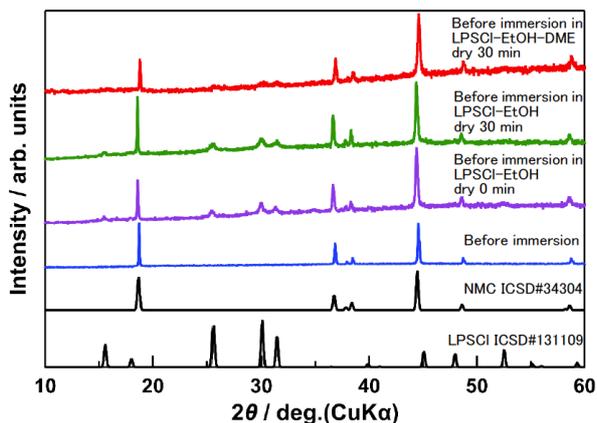


図5 溶解前後におけるのLiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>シートのXRDパターン

### 3.6 LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正極複合体を用いた全固体電池の充放電試験結果

図6にNMC正極複合体を用いた全固体電池の充放電試験結果を示す。EtOHを溶媒とし、乾燥時間を変更した(a)~(c)の初回放電容量を見ると、乾燥時間5時間の試料が32 mAh/g、乾燥時間30分の試料が84 mAh/g、乾燥を行わなかった試料が98 mAh/gと乾燥時間が短ければ短いほど、初回放電容量が増加する結果となった。これは乾燥時間が長ければ長いほどEtOHが残存する時間が長くなり、EtOHに暴露する時間が長くなることでLPSClの分解が進行するからであると考えられる。また、乾燥工程の後に行う減圧下、180 °Cでの熱処理工程のみで十分に溶媒の除去が行えるため、乾燥時間の短縮による悪影響もなかったと考えられる。次に充電曲線に注目すると放電容量に対して充電容量が大きく、クーロン効率が低いことが分かる。これは固体電解質の分解などの不可逆反応が進行していることを示唆している。サイクル性能に注目すると、すべての試料において10サイクル目には放電容量が20 mAh/gまで低下しており、非常にサイクル特性が悪いと言える。これについても、クーロン効率低下の要因と同様に不可逆反応が進行していることを示唆している。その原因として、EtOH溶解後のLPSClは電位窓が狭くなり、電気化学的な安定性が低下している可能性がある。

次に、溶媒としてEtOHを使用した(b)とEtOH-DMEを使用した(d)の違いに注目する。初回放電容量は、EtOHを使用した試料は84 mAh/gであるのに対してEtOH-DMEを使用した試料は102 mAh/gと増加した。これはEtOH-DMEを溶媒とすることでLPSClの副反応が抑制でき、導電率の低下が抑えられたからである。次に充電曲線に注目するとEtOH-DMEを使用した試料は、放電容量がEtOHを使用した試料よりも大きいにもかかわらず、充電容量は小さくなっており、クーロン効率が良くなっている。これは固体電解質の分解などの不可逆反応が抑制されていることを示唆している。サイクル性能に注目するとEtOH-DMEを溶媒とした試料ではサイクル性能の悪化も抑制されていることが確認できた。これらのことから、EtOH-DMEの溶媒はLPSClの電気化学的安定性の低下を抑制しており、不可逆反応が少なくなっている可能性が示唆された。

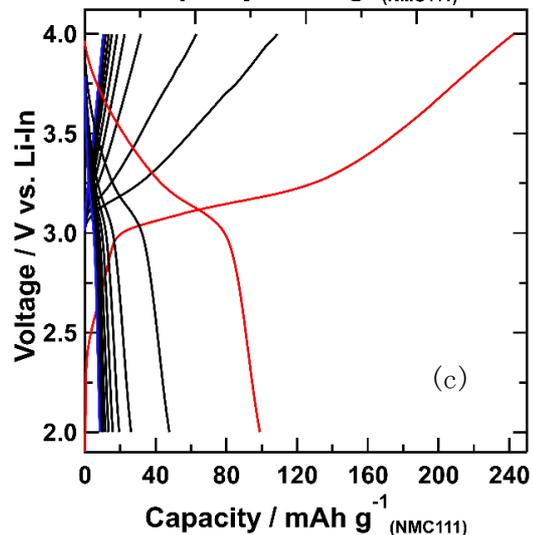
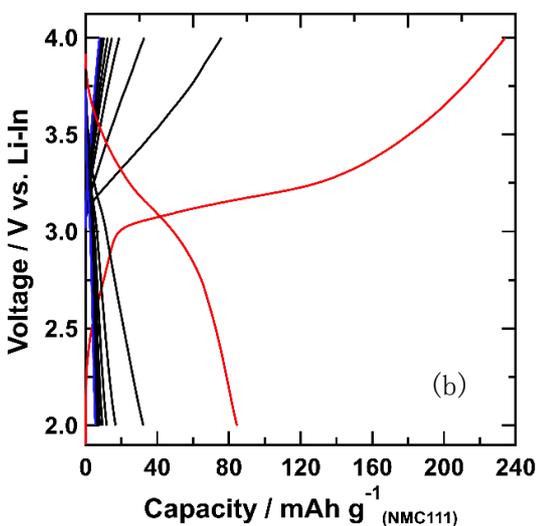
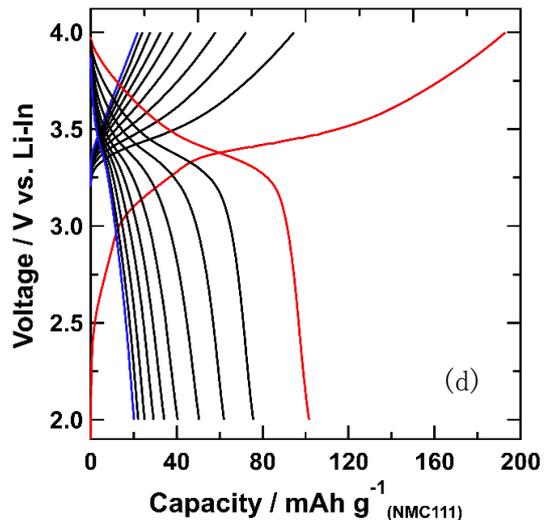
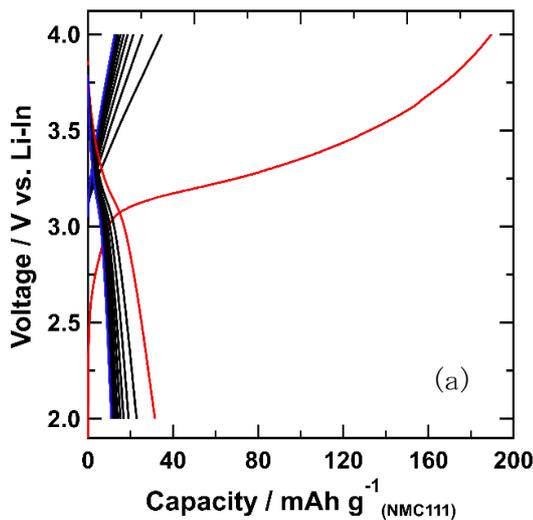


図6 LPSCl溶液に浸漬したLi-In/LPSCl/(88NMC-8SC-4PVPDF)の0.05 C、2.0-4.0 V、60 °Cにおける充放電曲線。(a)LPSCl-EtOH溶液に浸漬して5時間乾燥したNMCシート、(b)LPSCl-EtOH溶液に浸漬して30分乾燥したNMCシート、(c)LPSCl-EtOH溶液に浸漬して0分乾燥したNMCシート、(d)LPSCl-EtOH-DME溶液に浸漬して30分乾燥したNMCシート。赤線が初回サイクル、青線が10サイクル後の充放電曲線。

#### 4. まとめ

本研究ではNMC正極シートに対して、浸漬法を用いてLPSClとの複合化し、正極複合体を作製した。その正極複合体を用いて、全固体電池特性評価を行うことを目的とした。また、浸漬工程の最適化を行うために浸漬時の圧力、乾燥時間、溶媒を変化させ、作製した電極複合体に対して構造解析を行った。NMC正極シートは浸漬を行ってもNMCの結晶構造に変化がなく、LPSCl-EtOH溶液に対して安定であることが示唆された。しかし、NMC電極複合体を用いた全固体電池の初回放電容量は小さく、EtOHに溶解、析出したLPSClの導電率低下が示唆された。溶解、析出したLPSClの導電率測定を行った結果、LPSClの分解や溶媒の残存によって2桁ほど導電率低下していることが分かった。一方で、EtOH-DMEの混合溶媒により、導電率低下が抑制できることが示された。これらの結果から乾燥時間の短縮、溶媒の変更を行ってNMCの浸漬法による複合化を行った結果、乾燥時間の短縮、溶媒の変更の両方の方法で初回放電容量が増加し、102 mAh/gを達成した。放電容量が増加した要因として、乾燥時間短縮によって溶媒に暴露する時間が短縮され、LPSClの分解を抑制したことと、プロトン供与性を持つEtOHからプロトン供与性を持たないDMEに変更したことで、LPSClの分解が抑制されたことなどが考えられる。また、EtOH-DMEの溶媒に変更することで、サイクル性能が向上することも分かった。これは電気化学的安定性の低下を抑制している可能性を示唆しているため、今後、サイクル安定性の向上を目指していく。

## 5. 謝辞

貴財団よりご支援を受けて本研究を遂行することができました。心より感謝申し上げます。

## 6. 口頭発表、受賞等

- [1] 永井涼太、松田厚範、引間和浩、浸漬法を用いた  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  電極複合体の作製, 第64回東海若手セラミスト懇話会、P22-(C)、三重、2023年6月.
- [2] 永井涼太、引間和浩、松田厚範、浸漬法による層状岩塩型Li酸化物正極複合体の作製と全固体電池特性評価, 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム、3C17、京都、2023年9月.
- [3] K. Hikima, A. Matsuda, Synthesis of sulfide-type solid electrolytes through the liquid phase method for all-solid-state batteries, 15th Pacific Rim Conference on Ceramic Societies, China, 2023.11月.
- [4] 引間和浩、リチウム貯蔵材料の界面反応解析と全固体蓄電デバイスの高性能化, 田川記念固体化学奨励賞, 公益社団法人電気化学会 固体化学の新しい指針を探る研究会, 2024年3月.

## 7. 参考文献

- [1] D. Larcher and J. M. Tarascon, *Nat. Chem.*, 2015, 7, 19–29.
- [2] M. Li, J. Lu, Z. Chen and K. Amine, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1800561.
- [3] A. Manthiram, X. W. Yu and S. F. Wang, *Nat. Rev. Mater.*, 2017, 2, 16103.
- [4] J. Duan, X. Tang, H. Dai, Y. Yang, W. Wu, X. Wei and Y. Huang, *Electrochem. Energy Rev.*, 2019, 3, 1–42.
- [5] J. Lee, T. Lee, K. Char, K. Kim, J. Choi, *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54, 3390–3402.
- [6] D. Kim, D. Oh, K. Park, Y. Choi, Y. Nam, H. Lee, S. Lee, Y. Jung, *Nano Letters*, 2017, 17, 3013–3020.
- [7] M. Kim, J. Park, B. Kim, Y. Lee, Y. Ha, S. Lee, K. Baeg, *Scientific Reports*, 2020, 10, 2–11.