

全固体電池にむけた電極—固体電解質複合体の作製

大阪府立大学 大学院工学研究科

辰巳砂 昌弘, 林 晃敏

Preparation of electrode–electrolyte composites for all–solid–state batteries

Masahiro Tatsumisago and Akitoshi Hayashi

Osaka Prefecture University

1. はじめに

エコカーの駆動電源や家庭用蓄電池などの大型蓄電池の普及が進むにつれて、電池の安全性と高エネルギー密度化の両立が求められている。流動性がなく、難燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池がその有力な候補となる。無機固体電解質を用いた薄膜型全固体電池はすでに実用化されており、数万サイクルの充放電が可能であるなど、極めて信頼性が高く、長寿命であることが知られている[1]。電池の大型化を図るためには、電極活物質粒子を充填した電極層を備えたバルク型全固体電池の実現が期待される。その実現のためには、導電率の高い固体電解質の適用が必要となるが、硫化物系固体電解質において、実用の有機電解液の室温導電率と同じ $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を示す

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [2]や $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [3]などがすでに見出されている。また電池反応が生じる電極–電解質間の固体接触面積を増加させる手法の開発が求められている。

本研究では、優れた成形性を有する硫化物ガラス系固体電解質を用いた電極–電解質複合体の作製手法について、筆者らの最近の研究成果を報告する。

2. 硫化物電解質を用いた電極–電解質界面構築

全固体電池において活物質の利用率を向上させるためには、活物質–電解質間の接触面積を増大させる必要がある。この界面形成を図る上で、硫化物系ガラス電解質は優れた機械的性質を有している[4]。図1(a)には、 $80 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 20 \text{ P}_2\text{S}_5$ ガラス粉末成型体(室温でのコールドプレス)の断面SEM像を示す。粒界はほとんど存在せず、常温加圧焼結によって緻密化していることがわかる。さらに図1(b)に示すように、ガラス転移温度付近の 190°C でホットプレスする

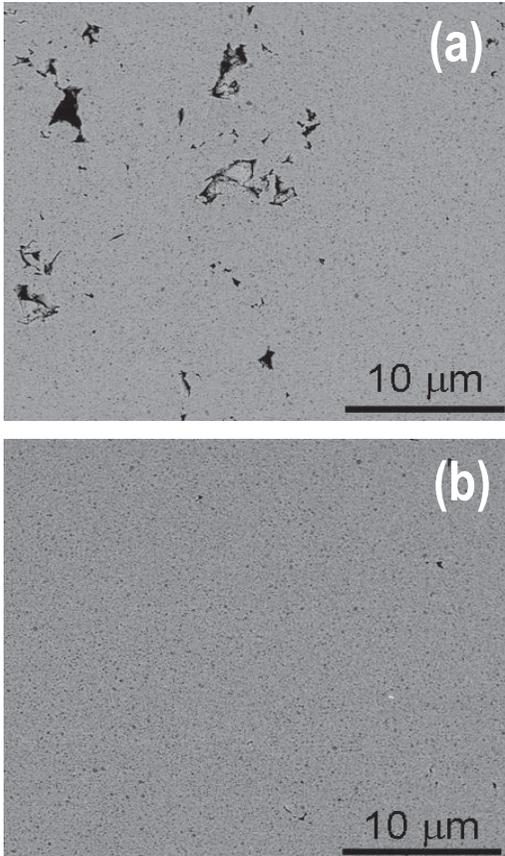


図1 硫化物ガラスのコールドプレス体(a)およびホットプレス体(b)断面のSEM像

と、ガラスが軟化・流動することによって、さらに緻密な成型体を得られる。このように硫化物ガラスでは、プレスによる粒界抵抗の低減が比較的容易に実現できるメリットがある。

バルク型全固体電池の電極層の模式図を図2(a)に示す。電極層には電極活物質だけでなく、活物質へリチウムイオンを供給するために硫化物固体電解質粒子が添加される。コールドプレスもしくはホットプレスによって作製した電極層の模式図をそれぞれ図2(b)と(c)に示す。どちらの場合もプレスによって電解質部分が緻密化するだけでなく、活物質との接触面積も増大する。コールドプレスにより作製した電極層を用いた全固体電池 (In/LiCoO₂) は室温で700回以上の充放電が可能であり、優れたサイクル特性を示すことがわかっている[5]。

さらに界面接触面積を増加する手法として、活物質粒子表面への電解質のコーティングが有用である(図2(d))。接触面積の増加や固体界面の密着性の向上による活物質の利用効率増大が期待できる。筆者らはこれまでに、気相法[6,7]や液相法[8]を用いて、Li₂S-P₂S₅系をベースとするガラス薄膜の作製条件を検討し、LiCoO₂正極活物質粒子上へコーティングを行ってき

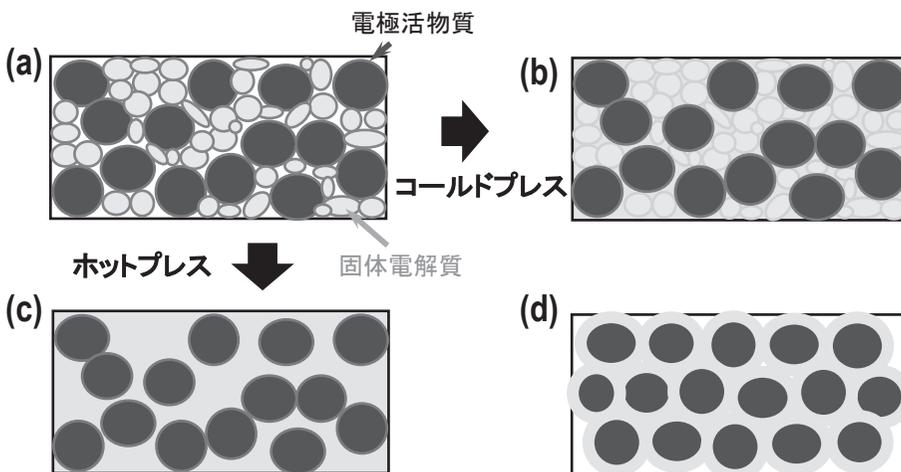


図2 電極-電解質複合体の模式図。(a)混合体、(b)コールドプレス体、(c)ホットプレス体、(d)電解質コート活物質

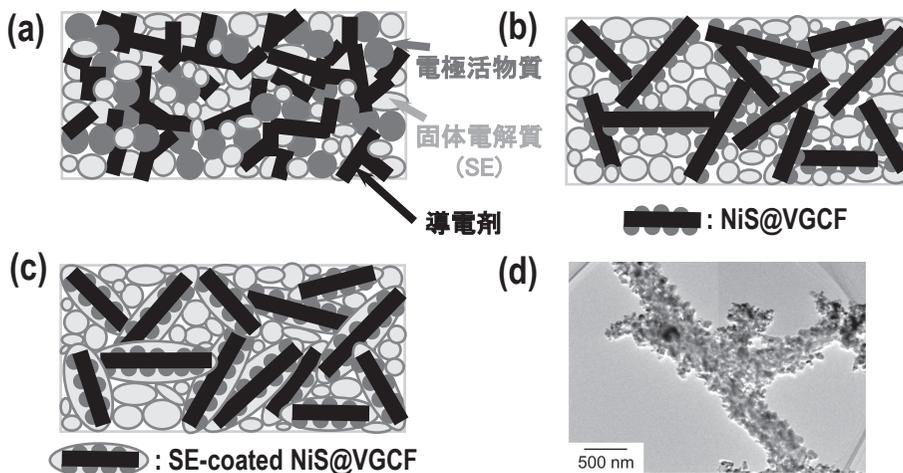


図3 電極-電解質-導電剤からなる電極層の模式図。(a)NiS 微粒子添加, (b)NiS@VGCF 複合体添加, (c)電解質コート NiS@VGCF 複合体添加。(d)電解質コート NiS@VGCF 複合体の TEM 像

た。例えば気相法の一つであるパルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いて, LiCoO_2 粒子上に硫化物電解質をコーティングし, その粒子のみを電極層に用いた全固体電池が充放電可能であることを見出している。

3. 炭素導電剤を含む電極複合体の作製

電子伝導性に乏しい活物質を用いる場合には, 電極層への導電剤の添加が必須となる。例えば高容量正極活物質として期待されている硫黄や硫化リチウムは, その粒径を小さくしてイオン拡散距離を減少すると共に, ナノカーボンなどの導電剤と密な接触界面を形成させる必要がある。活物質, 電解質, 導電剤からなる混合物に対してボールミル処理を行うことによって, 微粒子化と界面接合を同時に行うことができる [9, 10]。また液相法などのボトムアッププロセスを用いて, 活物質の形態や粒径制御が可能である。例えば, 高沸点の有機溶媒を反応場に用いるホットソープ法により, 粒径約 50 nm の NiS 活物質を得ることができる [11]。一方, 反応前駆体溶液に気相成長炭素繊維 (VGCF) をあらかじめ添加しておくことによって, ファイバー状の VGCF 上に NiS ナノ粒子が析出した NiS@VGCF 複合体を作製した [12]。さらに

この複合体に対して, PLD 法を用いて硫化物電解質のコーティングを行った [13]。作製した NiS 活物質を用いた電極層の模式図をそれぞれ図 3(a)~(c)に示す。また電解質コートした NiS@VGCF 複合体の TEM 像を図 3(d)に示す。これら三種類の電極層を用いた全固体電池について, 室温下, 3.8 mA cm^{-2} の比較的大きな電流密度において充放電測定を行った。得られた全固体電池のサイクル特性を図 4 に示す [13]。図中の (a)~(c) は, 図 3 に示した (a)~(c) の電極層に対応している。サイクル特性の

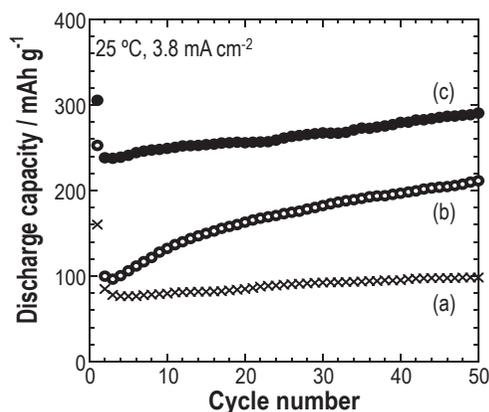


図4 図3(a)~(c)に示す電極層を用いた全固体電池 (Li-In/NiS) の充放電サイクル特性

比較から、図3(c)に示す電極層を持つ全固体電池が、最も大きな容量を示し、優れたサイクル特性を示すことがわかった。これは複合体中においてNiS活物質への効率的な電子およびリチウムイオンの伝導パスが形成されたためと考えられる。

4. おわりに

全固体電池への応用に向けて、電極-電解質-導電剤から構成される複合体の作製手法について述べた。硫化物ガラス系電解質は高い導電率を示すだけでなく、優れた成形性を有するため、全固体電池の界面構築を行う上では最適な電解質である。硫化物電解質のホットプレスやコーティングは、活物質との接触面積を増大させる上で効果的な手法である。また全固体電池の出力特性向上のためには、導電剤を含めた固

体界面構築が重要となる。バルク型全固体電池の実用化に向けて、固体界面構築のプロセス技術の進展が望まれる。

参考文献

- [1] S. D. Jones *et al.*, *Solid State Ionics*, 86-88, 1291 (1996).
- [2] N. Kamaya *et al.*, *Nat. Mater.*, 10, 682 (2011).
- [3] Y. Seino *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 7, 627 (2014).
- [4] A. Sakuda *et al.*, *Sci. Rep.*, 3, 2261 (2013).
- [5] M. Tatsumisago *et al.*, *Funct. Mater. Lett.*, 1, 31 (2008).
- [6] A. Sakuda *et al.*, *J. Power Sources*, 196, 6735 (2011).
- [7] Y. Ito *et al.*, *Electrochemistry*, 82, 591 (2014).
- [8] S. Teragawa *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2, 5095 (2014).
- [9] M. Nagao *et al.*, *Electrochim. Acta*, 56, 6055 (2011).
- [10] M. Nagao *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 22, 10015 (2012).
- [11] K. Aso *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 21, 2987 (2011).
- [12] K. Aso *et al.*, *Electrochim. Acta*, 83, 448 (2012).
- [13] K. Aso *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 686 (2013).