

乾式複合化プロセスを用いた
全固体電池の電極活物質 / 固体電解質界面の構築に関する基礎的研究Fundamental Study on Interface Formation between Electrode Active Material
and Solid Electrolyte in All-Solid-State Batteries by Dry Coating Process川口 貴士*
Takashi Kawaguchi

1. はじめに

本研究では、乾式複合化プロセスを用いた全固体電池の電極活物質 / 固体電解質界面の構築に関する基礎的研究を行った。固固界面構築においては、電極層成形前の粒子設計が重要であり、電極活物質と固体電解質が良好に接触した構造にすることが望ましい。そこで、大きな母粒子表面を小さな微粒子で直接被覆することが可能で、量産性にも優れている高速気流中衝撃装置を用いて、電極活物質粒子表面（母粒子）を固体電解質（子粒子）で被覆した複合粒子を作製した。そして、作製した複合粒子を用いることで、電極活物質 / 固体電解質界面の構築が可能な乾式複合化プロセスの開発を行った。

2. 主な研究成果

2.1 モデル固体電解質を用いた乾式複合化プロセスの基礎検討

大量入手が容易でなく、大気環境下での取り扱いが困難な硫化物固体電解質の代わりに、機械的特性が類似したモデル固体電解質として、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を用いて、乾式複合化プロセスの基礎検討を行った。乾式複合化装置として高速気流中衝撃装置を用いることで、電極活物質粒子 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, NCM) が破損することなく、電極活物質粒子の全表面がモデル固体電解質で被覆された複合粒子を作製することができた。また、複合粒子から作製した圧縮成型体では、電極活物質が均一に分散し、凝集や空隙が少なく、電極活物質とモデル固体電解質の固固界面が良好に構築されていることが確認された。

2.2 乾式複合化処理条件が複合粒子物性におよぼす影響

モデル固体電解質を用いて、乾式複合化処理条件が複合粒子の物性におよぼす影響を検討した。重要なプロセスパラメーターであるローター先端速度、処理時間、母粒子と子粒子の初期質量分率が複合粒子物性におよぼす

影響を解析した。そして、乾式複合化処理条件の影響解析結果に基づいて、最終的に最適な処理条件を決定した。最適条件下では、電極活物質粒子が破損することなく、モデル固体電解質が連続膜化した被覆層を形成することに成功した (Fig. 1)。

2.3 硫化物固体電解質を用いた複合粒子の作製

第 2.1 節と第 2.2 節で検討した結果に基づき、最適化した処理条件下で、実際の硫化物固体電解質 (Li_3PS_4) を用いて複合粒子を作製した。そして、複合粒子から作製した全固体電池と、従来プロセスから作製した全固体電池との電池性能を比較することで、本プロセスの有効性を評価した (Fig. 2)。最後に、複合粒子から作製した電極層の 3 次元構造解析を、画像再構成技術を用いて FIB-SEM (Focused Ion Beam System - Scanning Electron Microscope) で定量化した。その結果、複合粒子から作製した電極層は、電極活物質と固体電解質の接触面積が高く、イオン輸送経路が十分に確保されていることを確認した。

2.4 実験計画法による全固体電池の電極層作製工程における重要因子の統計解析

複合粒子を圧縮成型して電極層を作製する工程における重要因子を明らかにすることを目的とし、電極層作製条件が全固体電池の電気化学特性におよぼす影響について、実験計画法を用いて解析した。そして、複合粒子から作製した全固体電池と単純混合物から作製した全固体電池の統計解析結果を比較することで、電極作製条件の影響度に複合粒子に特有の傾向がないか解析した。電極層の作製条件としては、電池性能への影響度が高いと考

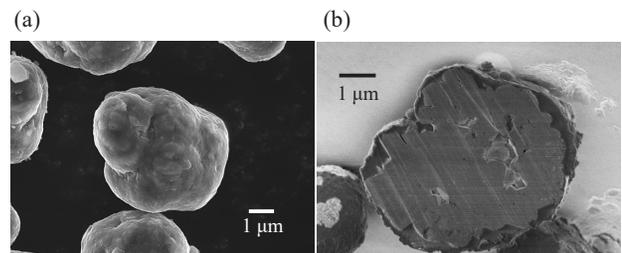


Fig. 1 Coated particles prepared at optimal processing conditions. FESEM images of (a) coated particles and (b) cross-section of single coated particles. Light gray and dark gray region corresponds to NCM and Na_2SO_4 , respectively [2]

2024 年 4 月 4 日受付
大阪公立大学大学院 工学研究科
(〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1)
Graduate School of Engineering Division of Science and Engineering
for Materials, Osaka Metropolitan University
(1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan)
* 連絡先 hideyanakamura@omu.ac.jp

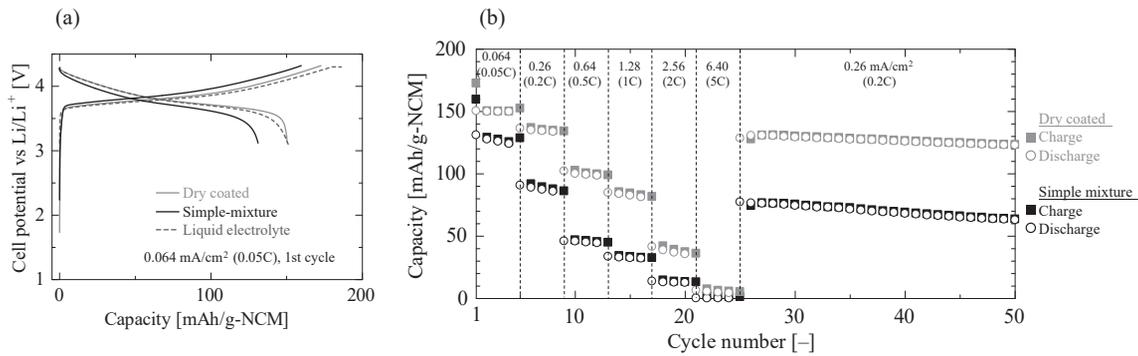


Fig. 2 Performances of all-solid-state half cells prepared with the dry coated particles and the simple mixture obtained by the mortar-and-pestle mixing. (a) Charge/discharge curves of all-solid-state half cells and liquid electrolyte half cell. (b) Rate capability and cycle performance at various discharge current density (C rates) [3]

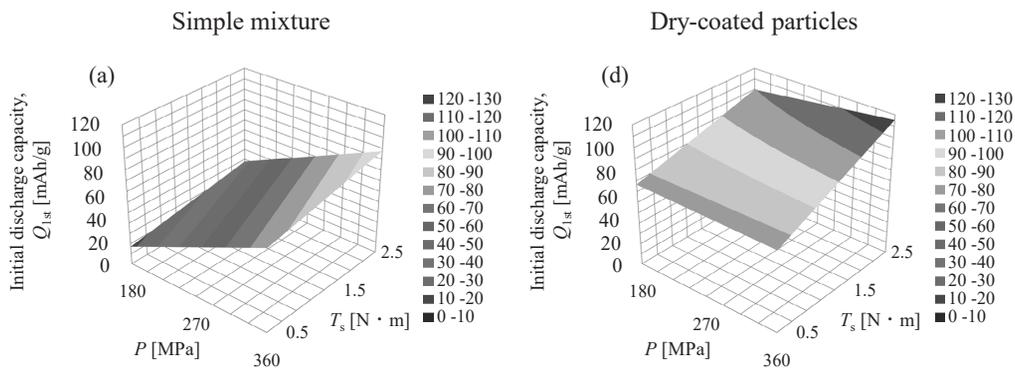


Fig. 3 Response surface plot (P versus T_s) for initial discharge capacity in simple mixture prepared by mortar-and-pestle mixing and dry-coated particles at $X_s = 0.1$ [4]

えられる固体電解質比率 X_s [-]・プレス成形圧 P [MPa]・セル拘束力 T_c [N · m] の3つの因子を選定した。また、電気化学特性としては、1サイクル後の放電容量 Q_{1st} [mAh/g] (Fig. 3) と50サイクル後の放電容量維持率 $Q_{r 1st-50th}$ ($= Q_{50th} / Q_{1st}$ [%]), および、電極内部抵抗として固体電解質抵抗 R_s [Ω] および電荷移動抵抗 R_{ct} [Ω] を評価した。

3. 今後の展望

本研究では量産性に優れ、良好な固固界面構築が可能な乾式複合化プロセスを提案し、本プロセスを用いて作製した全固体電池では、低い固体電解質比率でも、高い電気化学特性を有することを示した。しかしながら、固体電解質比率が高い場合においては、従来プロセスよりも電池性能が低下することも明らかとなった。電池容量よりも高速充放電性能を重視する場合、固体電解質比率を多く配合する必要があるため、今後は、複合粒子中の被膜層中に導電助剤を配置するなど、リチウムイオン伝導経路と電子伝導経路を兼ね備えた複合粒子を作製することが望ましいと考える。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始多大なご指導、ご鞭撻を賜りました大阪公立大学大学院工学研究科 綿野哲教授、仲村英也准教授には心より感謝申し上げます。

文献リスト

- [1] T. Kawaguchi, H. Nakamura, S. Watano, Dry coating of electrode particle with model particle of sulfide solid electrolytes for all-solid-state secondary battery, Powder Technol. 323 (2018) 581–587.
- [2] T. Kawaguchi, H. Nakamura, S. Watano, Parametric study of dry coating process of electrode particle with model material of sulfide solid electrolytes for all-solid-state battery, Powder Technol. 305 (2017) 241–249.
- [3] H. Nakamura, T. Kawaguchi, T. Masuyama, A. Sakuda, T. Saito, K. Kuratani, S. Ohsaki, S. Watano, Dry coating of active material particles with sulfide solid electrolytes for an all-solid-state lithium battery, J. Power Sources 448 (2020) 227579.
- [4] T. Kawaguchi, H. Nakamura, E. Hayakawa, S. Ohsaki, S. Watano, Evaluation of the influence of electrode fabrication conditions for all-solid-state batteries on battery characteristics using response surface method, Adv. Powder Technol. 34 (2023) 104264.

(学位取得は2024年3月、大阪公立大学)

<著者紹介>



2016年3月大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻博士前期課程修了。2020年10月大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻博士後期課程入学。粒子の乾式複合化法に関する研究を実施。
勤務先：パナソニックエナジー株式会社、担当業務：リチウム一次/リチウムイオン二次電池の設計開発。
専門：粒子複合化プロセス (乾式法)