

# 全固体リチウム二次電池の実用化に向けた 新規セラミックスコーティング技術の開発

東京工業大学 物質理工学院・応用化学系応用化学コース 谷口 泉

Development of Novel Ceramic Coating Technology for  
Practical Use of All-solid-state Lithium Secondary Batteries

Izumi Taniguchi

Department of Chemical Science and Engineering,  
School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology

噴霧熱分解温度 500°C で得られた試料を、空気雰囲気中で 800°C、6h 焼成することにより、層状岩塩構造を有する  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  の合成に成功した。SEM 観察により、合成された試料は、0.5~3.0 $\mu\text{m}$  の大きさの球状多孔質粒子であることを明らかにした。合成した試料のリチウム二次電池特性を調べたところ、0.1C の充放電速度において、初期放電容量が 163 mAh  $\text{g}^{-1}$ 、30 サイクル後の放電容量が 153 mAh  $\text{g}^{-1}$  であった。さらに、多孔質球状 NCM 粒子の表面への  $\text{LiNbO}_3$  のコーティングを、遊星ボールミルを用いてゾルゲル法により行った。その結果、 $\text{LiNbO}_3$  のコーティング量が、NCM の放電容量およびサイクル特性に影響を与えることを明らかにした。

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NCM) with layered rocksalt structure was successfully synthesized by spray pyrolysis at 500°C followed by heat treatment at 800°C for 6 hours in air atmosphere. SEM observation revealed that the synthesized samples consisted of spherical porous particles with a size of 0.5-3.0 $\mu\text{m}$ . The obtained sample were evaluated as a cathode material of lithium secondary battery. the initial discharge capacity was 163 mAh  $\text{g}^{-1}$  and the discharge capacity after 30 cycles was 153 mAh  $\text{g}^{-1}$  at a charge/discharge rate of 0.1C. Furthermore, the coating of  $\text{LiNbO}_3$  on the surface of the porous spherical NCM particles was performed by the sol-gel method using a planetary ball mill. As a result, it was clarified that the amount of  $\text{LiNbO}_3$  coating affects the discharge capacity and cycle characteristics of NCM.

## 1. はじめに

安全で高エネルギー密度を有する大型リチウム二次電池の実現には、電池の全固体化は必須条件である。この研究課題の最近の問題は、電極と固体電解質界面に形成される空間電荷層によるリチウムイオンの大きな移動抵抗<sup>1)</sup>である。この問題の解決策としては、正極活物質表面にリチウムイオン導電体(例えば、 $\text{LiNbO}_3$ )を予めコーティングすることが報告<sup>2)</sup>されている。しかしながら、全固体電池用の正極活物質(例えば  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  等)では粒子径が小さく(10 $\mu\text{m}$  未満)、従来の流動層湿式コーティング技術を適応することは困難である。そのため、前述したセラミックス微粒子の表面に

LiNbO<sub>3</sub> をコーティング処理する新しい技術が求められている。そこで本研究では、噴霧熱分解法とその後の焼成により多孔質構造を有する LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(NCM) 微粒子(1~2μm)の合成を行い、そのリチウム二次電池特性を明らかにする。さらに、その成果を基盤にゾルゲル法により、LiNbO<sub>3</sub> コーティング NCM 微粒子の合成を試みる。

## 2. 実験装置および実験方法

### 2.1 実験装置

NCM 前駆体の合成には、前報<sup>3)</sup>で報告済みの横型噴霧熱分解装置を用いた。この実験装置は主に、液滴生成部、反応炉、粒子回収部から成っている。微小液滴の生成には周波数 1.7MHz の超音波ネブライザーを使用した。ネブライザーから発生する微小液滴はキャリアーガスに同伴され、反応器に導入される。反応器は横型抵抗加熱炉内に内径 90mm、有効長さ約 1500mm の石英管を挿入したものからなっている。反応器に導入された噴霧液滴は、その表面からの溶媒の蒸発、溶質の析出、乾燥、熱分解等のプロセスを経て固体微粒子となる。生成した固体粒子の捕集には拡散荷電型静電捕集器を用いた。静電捕集器からの排出ガスは有害ガスを取り除くために、コールド・トラップを通して大気中に排出される。

NCM 前駆体微粒子の合成には、原料塩として、硝酸リチウム、硝酸ニッケル、硝酸コバルトおよび硝酸マンガンを用い、それらを目的物質の量論比で蒸留水に溶解し、原料溶液を調製した。噴霧熱分解合成は、合成温度 400~600℃ の範囲で空気ガス流量を 2L min<sup>-1</sup> の条件で行った。その後、得られた試料を空気ガス雰囲気下 700~900℃ の条件で 4~10 時間、二次焼成することで目的物質を合成した。NCM 粒子表面への LiNbO<sub>2</sub> のコーティングは、ゾルゲル法により行った。

### 2.2 試料の分析方法

合成された試料の結晶相の同定は粉末 X 線回折(XRD)を用いた。また、その表面形態の観察は、走査型電子顕微鏡(SEM、KEYENCE 製、VE-8800)を用いて行った。さらに、試料の化学組成を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES 島津製作所製、ICPS-7510)によって分析した。

### 2.3 電気化学測定

電気化学測定は、CR2032 型コインセルを用いて行った。この際、対極(負極)には金属リチウムを用いた。また、作用極(正極)には活物質として NCM および LiNbO<sub>3</sub> 被覆 NCM、導電助剤としてアセチレンブラック(電気化学工業製、DENKA BLACK)、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)をそれぞれ重量比率で 80 : 10 : 10 の割合で混合し、有機溶媒中に分散させてスラリーを調製した。これをドクターブレード法によりアルミ箔に塗布しフィルム状に成形したものをを用いた。この作用極試料は、383K で 6 時間真空乾燥した。

電解液は EC と DMC を体積比で 1:1 に混合した溶液に六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を 1mol L<sup>-1</sup> の濃度になるように調製したものをを用いた。セルの組み立ては高純度アルゴンガスで満たされたグローブボックス内で行った。定電流充放電測定は、多重チャンネル電池テスター(Hokuto Denko, HJ101mSM8A)を用いて、0.1C レート(1C=200mA g<sup>-1</sup>)で

行われた。この際、カットオフ電位を2.5~4.5Vとした。すべての電気化学測定は室温で行った。

### 3. 実験結果および考察

噴霧熱分解法より400~600°Cの温度で合成した試料のXRDパターンをFig.1に示す。比較のためにICSDのカードデータも図に示した。すべての試料は同様の回折パターンを示したが、噴霧液滴の反応器内での滞留時間が短いため結晶性の低い試料が得られた。そこで、噴霧熱分解法で合成した試料を空気雰囲気中で800°C、6hの焼成を行った。Fig.2に焼成後の各試料のXRDパターンを示す。すべての試料が $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>の結晶構造を有し、不純物相の存在は見られない。また、(006)/(102)回折ピークと(108)/(110)回折ピークが明確に分離していることは、焼成後の試料は規則正しい六角形層状構造を有していることが示唆される。

Table.1にリートベルト解析より計算した格子定数と(003)/(104)回折ピークの強度比を示した。一般的に、NCM材料に対してc/aの値が大きいほど規則正しい層状構造を持つと知られているため、噴霧熱分解温度500°Cで合成した試料が最も規則正しい層状構造を持っていると考えられる。また、(003)/(104)ピークの強度比は、結晶格子内でNi<sup>2+</sup>とLi<sup>+</sup>の位置が入れ替わってNCMの電気化学的性能を低下させるカチオンミックス現象を表す指標であり、 $I_{003}/I_{104}$ の値が1.2より小さいとその影響<sup>4)</sup>が大きいとされている。すべての試料において、 $I_{003}/I_{104} > 1.2$ であり、本試料においては、カチオンミックスの影響は小さいと判断した。

Table.1 Lattice parameters and intensity ratios of the samples synthesized at different spray pyrolysis temperatures and followed by annealing at 800°C for 6h.

SP temp.	a (Å)	c (Å)	c/a	$I_{003}/I_{104}$
400°C	2.862	14.25	4.979	1.33
500°C	2.861	14.25	<b>4.981</b>	1.32
600°C	2.862	14.25	4.979	1.32

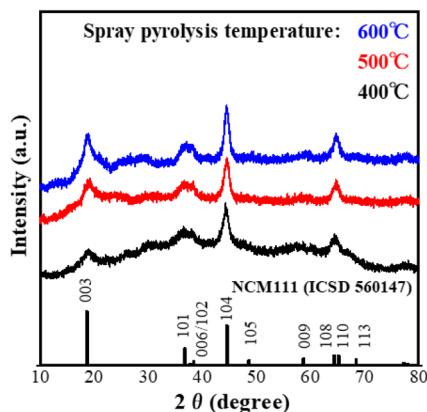


Fig.1 XRD patterns of the samples prepared at different spray pyrolysis temperatures.

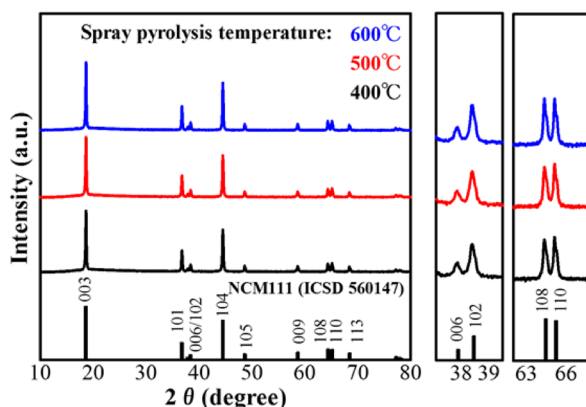


Fig.2 XRD patterns of the samples synthesized at different spray pyrolysis temperatures and then followed by annealing at 800°C for 6 h.

Table.2 Chemical composition of the samples prepared at different spray pyrolysis (SP) temperatures.

SP temp.	Chemical composition			
	Li	Ni	Co	Mn
400°C	1.00	0.34	0.33	0.34
500°C	1.00	0.34	0.33	0.34
600°C	1.00	0.34	0.33	0.34

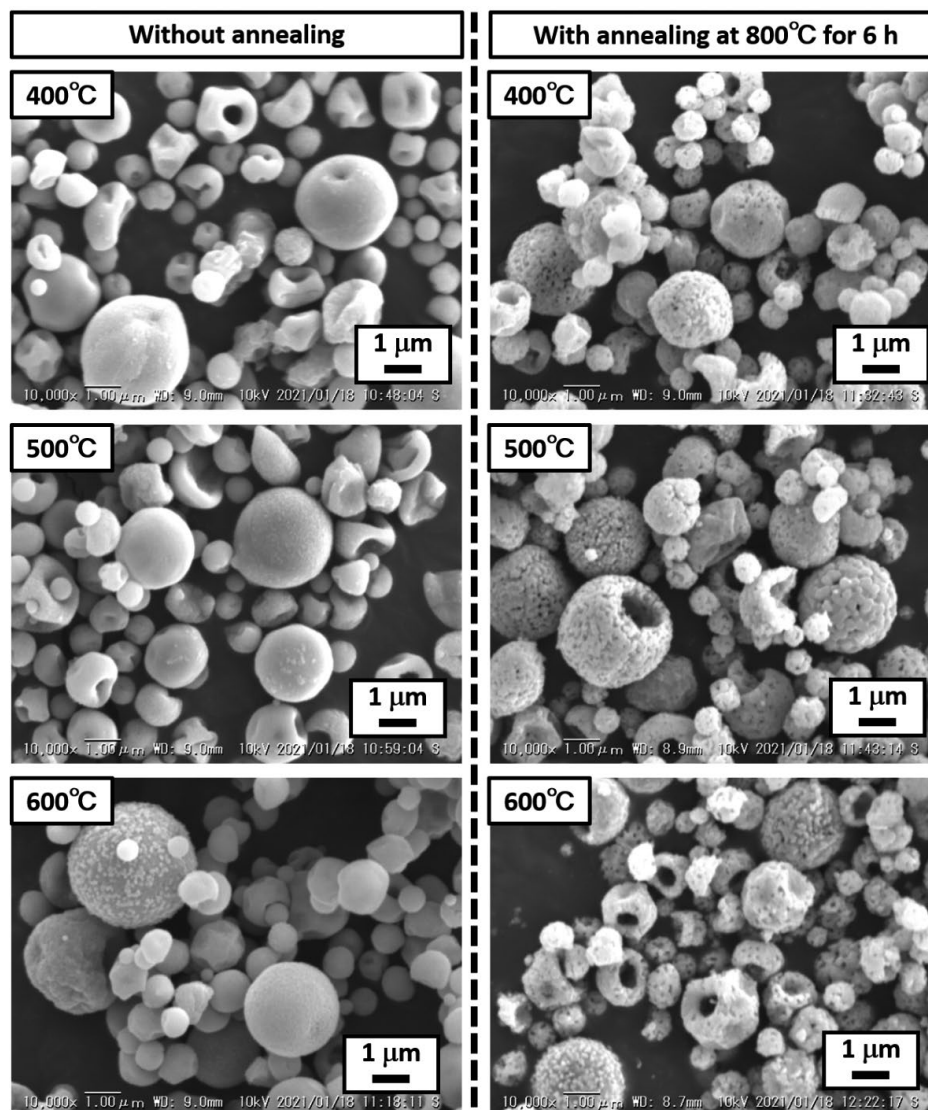


Fig.3 SEM images of the samples prepared at 400°C , 500°C , and 600°C , respectively, by spray pyrolysis without and with annealing at 800°C for 6h.

Fig.2 に示した試料についてその化学組成を ICP-OES 分析より測定した。その結果を Table.2 に示す。噴霧熱分解温度 400~600°C で合成した試料を、その後、800°C で 6h 焼成することで、化学量論組成の目的物質が合成されたことが確認できる。

各噴霧熱分解温度で合成された試料の焼成前後の SEM 画像を Fig.3 に示す。噴霧熱分

解法より合成された試料は、直径0.5～3 $\mu\text{m}$ 程度の表面が滑らかな球状粒子であったが、焼成後、微小な一次粒子が凝集した多孔質球形粒子となった。多孔質粒子は大きい表面積と空孔体積を持ち、 $\text{Li}^+$ の拡散距離を短縮し、サイクル中の体積変化を緩和する効果も期待できる。

Fig. 4に400～600 $^{\circ}\text{C}$ で噴霧熱分解合成後、800 $^{\circ}\text{C}$ で6h、焼成した試料の初期充放電曲線を示す。電流密度は20 $\text{mA g}^{-1}$ (0.1C)とした。いずれの試料においても3.7V付近に電位プラトーが見られ、これは $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ の酸化還元反応に由来すると考えられる。噴霧熱分解法により400, 500, 600 $^{\circ}\text{C}$ で合成後、800 $^{\circ}\text{C}$ で6h、焼成した試料の初期放電容量は、それぞれ156, 163, 158 $\text{mAh g}^{-1}$ であった。

400～600 $^{\circ}\text{C}$ で噴霧熱分解合成後、800 $^{\circ}\text{C}$ で6h焼成処理した試料の電流密度0.1Cにおけるサイクル特性をFig. 5に示す。噴霧熱分解温度400, 500, 600 $^{\circ}\text{C}$ の試料において、30サイクル後(測定期間20日)でそれぞれ139, 153, 148 $\text{mAh g}^{-1}$ の放電容量を示した。噴霧熱分解温度500 $^{\circ}\text{C}$ の試料は最も高い初期放電容量と良好なサイクル特性を示した。以上の結果より、 $I_{003}/I_{104}>1.2$ でc/a比が最も大きい試料(噴霧熱分解温度500 $^{\circ}\text{C}$ 、焼成温度800 $^{\circ}\text{C}$ 、6h)が最も大きい初期放電容量と良好なサイクル特性を示すことを明らかにした。以後、噴霧熱分解温度を500 $^{\circ}\text{C}$ とし、焼成温度を700～900 $^{\circ}\text{C}$ 、焼成時間を4～10hと変化させて目的物質の合成を行うとともに、その電気化学特性を調べた。その結果、噴霧熱分解温度500 $^{\circ}\text{C}$ 、焼成温度800 $^{\circ}\text{C}$ 、焼成時間6hで合成した試料が最も優れた電池特性(0.1Cで初期放電容量：163 $\text{mAh g}^{-1}$ 、30サイクル後の放電容量：153 $\text{mAh g}^{-1}$ )を示した。

次に、NCM粒子の表面への $\text{LiNbO}_3$ のコーティングを、遊星ボールミルを用いてゾルゲル法により行った。金属リチウムとニオブエトキシドを溶解させたエタノール溶液に、前述の最適条件で合成したNCM粒子を分散させ、蒸留水を少量加えた。このスラリーを遊星ボールミルで200rpm、30min処理し、その後、60 $^{\circ}\text{C}$ で8h、乾燥した。さらに、得られた試料を空気雰囲気、400 $^{\circ}\text{C}$ で30min熱処理した。なお、 $\text{LiNbO}_3$ が合成できることを確

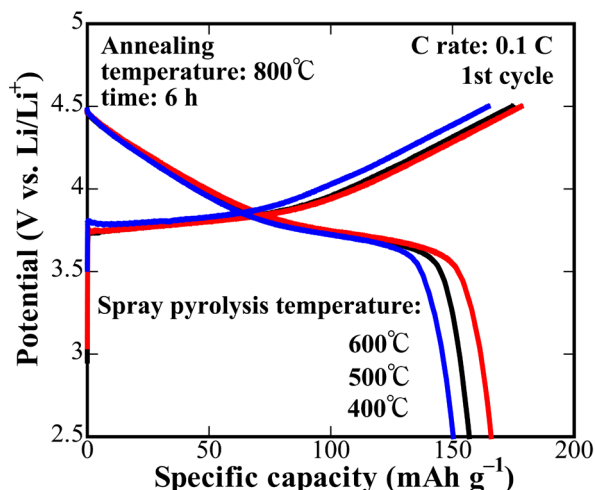


Fig. 4 Initial charge-discharge curves of the samples synthesized at different spray pyrolysis temperatures followed by annealing at 800 $^{\circ}\text{C}$  for 6h. Current rate: 0.1C, Potential range: 2.5V～4.5V.

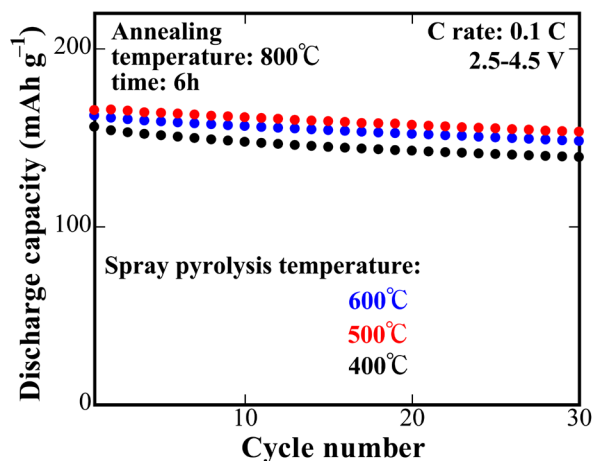


Fig. 5 Cyclability of the NCM samples synthesized at different spray pyrolysis temperatures followed by annealing at 800 $^{\circ}\text{C}$  for 6h. Current rate: 0.1C, Potential range: 2.5V～4.5V.

認するために、エタノールに金属リチウムとニオブエトキシドのみを溶解させた溶液を前述の処理を行い、得られた試料が  $\text{LiNbO}_3$  であることを粉末 X 線回折により確認した。

Fig.6 に様々な  $\text{LiNbO}_3$  コーティング量で合成した試料の XRD パターンを示す。いずれのコーティング量に対しても NCM 由来の回折ピークのみが得られた。

様々な  $\text{LiNbO}_3$  コーティング量で合成した  $\text{LiNbO}_3$  コーティング NCM を正極活物質として用いて、対極に金属リチウム、電解質として有機電解液 ( $\text{LiPF}_6$  in EC+DMC) を用いたハーフセルを作製し、充放電サイクル試験を行った。その結果を Fig.7 に示す。 $\text{LiNbO}_3$  のコーティング量が 4 mol% 以上になると、放電容量がコーティングしていない場合よりも明らかに小さくなり、サイクル特性も悪くなっている。

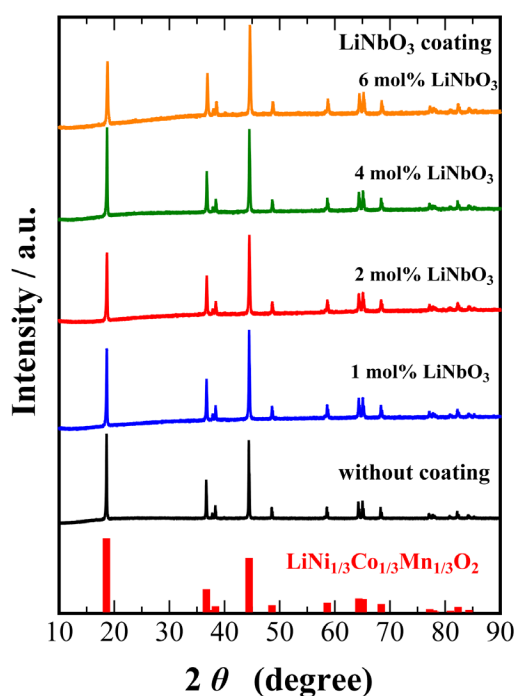


Fig.6 XRD patterns of NMC sample and  $\text{LiNbO}_3$  coated samples with 1 mol%, 2 mol%, 4 mol% and 6 mol% content.

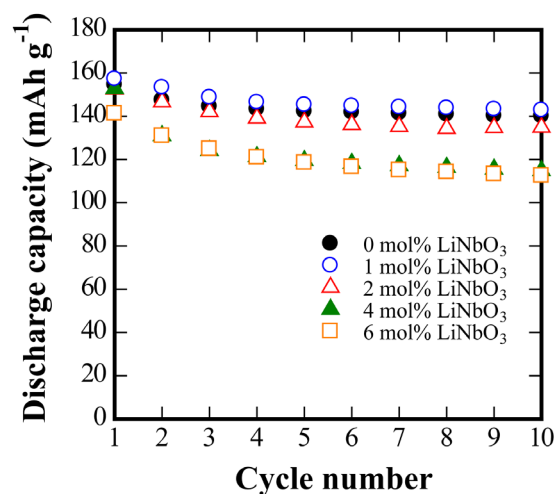


Fig.7 Cycle performance of the NCM with and without  $\text{LiNbO}_3$  coating at 0.1 C rate in 2.5-4.5 V voltage range.

#### 4. まとめ

噴霧熱分解法とその後の焼成により、多孔質球状 NCM 微粒子を合成することに成功した。この材料は、0.1C の充放電速度において  $163 \text{mAh g}^{-1}$  の初期放電容量を示すことを明らかにした。さらに、多孔質球状 NCM 粒子の表面への  $\text{LiNbO}_3$  のコーティングを、遊星ボールミルを用いてゾルゲル法により行った。その結果、 $\text{LiNbO}_3$  のコーティング量が NCM の放電容量およびサイクル特性に影響を与えることを明らかにした。今後、これらの結果を踏まえて流動層滴下熱分解法を用いた NCM 微粒子の表面への  $\text{LiNbO}_3$  のコーティングについて検討する予定である。

#### 5. 謝辞

本研究を行うにあたり、研究助成を頂きました日本板硝子工学助成会に深く感謝いたします。

## 6. 参考文献

- 1) J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, K. Takada, Y. Tateyama, *Chem. Mater.*, 26, 4248 (2014).
- 2) 高村仁, *まてりあ*, 56, 135 (2017).
- 3) I. Taniguchi, *Mater. Chem. Phys.*, 92, 172 (2005).
- 4) T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, H. Komori, *Electrochim. Acta.* 38 1159 (1993).