

“新たな低炭素エネルギー社会に対応した新型電池の開発 (6)”

松本 太 *・池原 飛之 **・郡司貴雄 ***・大坂武男 ****・安東信雄 *****・森下正典*****・田中学*****

“Development of Novel Battery towards New Low Carbon Energy Society (6)”

Futoshi MATSUMOTO *・Takayuki IKAHARA **・Takao GUNJI ***・Takeo OHSAKA ****

・Nobuo ANDO *****・Masanori MORISHITA *****・Manabu TANAKA*****

1. 緒言

近年、リチウムイオン二次電池 (LIB) の製造プロセスにおいてコストを削減するため、あるいは環境問題への意識の高まりから、有機溶剤を用いるものから水を溶媒とするプロセスへの移行が望まれている。有機系バインダーを使用した際に用いられる有機溶媒 N-メチルピロリドン(NMP)が水やエタノールなどに比べ蒸発しにくいために、大きなエネルギーが必要になる。さらに NMP は有毒物質であるため大気放出ができないため全回収が必要である。そのため、水系バインダーへの移行が望まれている[1]。しかし高電圧、高容量正極材料である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ($a > 0.85$, NCA) を水に曝すと、遷移金属の溶出により pH が上昇し、集電箔へのダメージがあり、性能が低下してしまう問題が挙げられている。よって水性ポリマーバインダーへ適応させるためには金属の溶出を防ぐ保護層が粒子表面に必要である。我々の研究グループでは、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 及びカーボンコーティングを行い、耐水性を得たことを報告している[2]。しかし、これらの材料はコーティングの厚さの制御が難しくレート試験において容量保持率が急激に低下した。本研究では二種類のコーティング材料の検討を行った。一つは TiO_x 及び Li_2CO_3 でダブルコーティングを行う方法である。転動流動コーティング装置により、大量且つ効率的な工業的手法で合成した TiO_x -NCA サンプルの検討を行った。さらに TiO_x -NCA 表面に水に Li_2CO_3 層で二重にコーティングを行うことによって NCA と水の接触を防ぎ耐水性・充放電特性の向上を目的とした。二つ目の試みは、 Li^+ イオンの伝導性が高い Li_3PO_4 で表面コーティングを行うことである。表面コーティング層は、 Li^+ イオンの正極材料への挿入脱離に阻害層として作用してはいけない。 Li_3PO_4 は Li^+ イオン伝導性が高い特性を有する。この Li_3PO_4 に

水に対する不溶性を与えることによって、本研究の目的に合ったコーティング層が完成できると考えた。

2. 実験操作

NCA への TiO_x 表面コーティングは、転動流動コーティング装置 (MP-micro)(図 1)を用い大量生産を見据えた手法で行った。しかしこの手法では NCA 表面を TiO_x 層で完全に被覆することができなかった。そこで TiO_x でコーティングされていない NCA 表面に対し Li_2CO_3 層でコーティングすることを試みた。コーティング方法は TiO_x コーティングされた NCA を用いた水性スラリーに CO_2 ガスで 1 時間バブリングしコーティングを施した。バブリングした際にスラリー中に存在する LiOH 残留物と CO_2 イオンとの反応によって NCA 表面に Li_2CO_3 層が形成させることを今回検討した。 CO_2 バブリングのみを行った。 Li_2CO_3 コーティングの検討も行った。 Li_3PO_4 コーティングではエタノール中に NCA を分散させ水に H_3PO_4 を分散させた溶液を 10 分間かけて滴下した。その後、20 分攪拌させた後、吸引ろ過後、 120°C で 6 時間真空乾燥をさせた。真空乾燥後のサンプルをアルゴン、空気雰囲気下で 200 から 450°C の範囲で 50°C ごと焼成を行いサンプルの合成を行った。以上のコーティング法の模式図を図 2 に示す。NCA の耐水性・充放電特性が得られたかを確認するためにコーティングした各 NCA を用い水系バインダーを使用した電極を作製し、そ

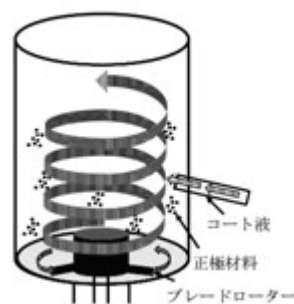


図 1 転動流動コーティング装置図

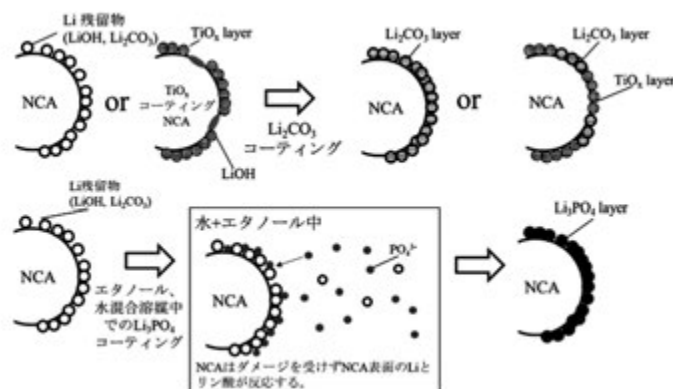


図 2 TiO_x / Li_2CO_3 及び Li_3PO_4 コーティング模式図

*1: 教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry,
Kanagawa University
2: 教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry,
Kanagawa University
3: 特別助教 神奈川大学工学部物質生命化学科
Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry,
Kanagawa University
4: 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Researcher Research Institute for Engineering,
Kanagawa University.
5: 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Researcher Research Institute for Engineering,
Kanagawa University.
6: 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Researcher Research Institute for Engineering,
Kanagawa University.
7: 客員研究員 神奈川大学工学研究所
Researcher Research Institute for Engineering,
Kanagawa University.

の電極の充放電試験を行った。

3. NCA 正極材料への TiO_x / Li_2CO_3 コーティングによる耐水性の検討

電池の充放電試験による結果を図 3 に示す。 TiO_x 及び Li_2CO_3 のみをコーティングしたサンプルの充放電試験結果は有機系バインダーを使用したサンプルと比較し性能が低下していることが分かった。低下した理由として TiO_x のみでは NCA を完全に覆うことができず NCA が露出している部分から金属が溶出しているため性能が低下したと考えられる。また

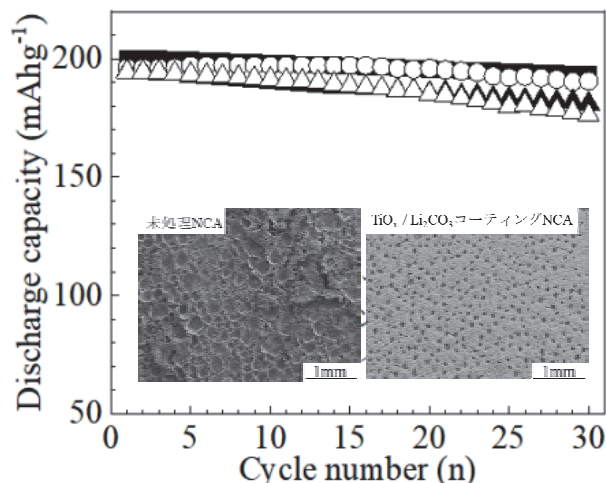


図 3 充放電試験結果((■)有機系バインダー(○) TiO_x / Li_2CO_3 コーティング NCA (△) Li_2CO_3 コーティング NCA (▲) TiO_x コーティング) 及び電極 SEM 像

Li_2CO_3 コーティングではスラリーの pH は抑えられているが Li_2CO_3 の導電性が低いため性能が低下していると考えられる。そして有機バインダーを用いた電池と比べ TiO_x / Li_2CO_3 コーティングした NCA を用いた電池では同等の性能を得た。この結果より NCA に TiO_x / Li_2CO_3 コーティングを施すことによって耐水性及び充放電特性の向上が確認され、本研究の目的を達成した。

4. NCA 正極材料への Li_3PO_4 コーティングによる耐水性の検討[3]

Li_3PO_4 コーティングを施したサンプルについてコーティングの状態を確認するために TEM 用いて測定を行った。図 4 に測定結果を示す。NCA 表面にコーティング層が形成されていることが確認された。焼成前のサンプルは層が 100 nm 程度の層が存在するのにに対して焼成後のサンプルは

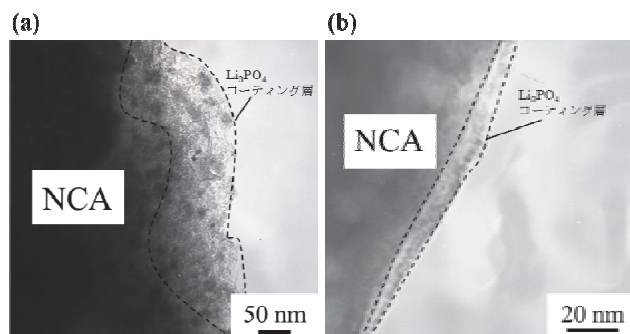


図 4 Li_3PO_4 コーティング NCA の TEM 像(a)焼成前 (b)焼成後

6 nm 程度とコーティング層の厚さが変化している。焼成前のサンプルではコーティング過程に付着した不純物が残留しているため厚い層になっていると考えられる。焼成することによって不純物が除去され、 Li_3PO_4 コーティング層のみで生成されたと考えることができる。次にコーティングを施した NCA を用い電極を作製し、充放電性能試験を行った結果を図 5 に示す。目標容量は NCA の理論容量である 200 mAh/g とした。 Li_3PO_4 コーティングを施した NCA は有機系バインダーを用いた NCA と同等の性能を示したことが確認されたためコーティングによる耐水性及び充放電特性の向上が確認された。また焼成雰囲気と比較すると空気雰囲気下の条件で高い容量保持率を示した。ここでは示さないが XPS の結果より P-O-Me 結合が増加している

ことが影響していることが考えられる。そして空気雰囲気下 400℃の条件で最も高い性能を示した。また 20 サイクル後の容量保持率についても有機系バインダーと比較すると Li_3PO_4 コーティングを施した NCA の方が高い値を示した。 Li_3PO_4 層が電解液中に存在する H-F による劣化を防いでいることが考えられる。以上の結果からコーティングを施し空気雰囲気下、400℃の条件で焼成したサンプルについて耐水性及び充放電特性の向上が確認され本研究の目的を達成した。

5. 結言

本検討では、正極材料を水系バインダーに適用させることを目的として NCA に Li_3PO_4 コーティングを施した。本検討では溶液中に正極材料を分散させる方法でコーティングを行った。しかし本検討ではコーティングによって得られるサンプルは 4 g であり実用化できるレベルではない。よって大量生産に向けたコーティング方法の開発及び性能の維持に向けた検討を行っていく必要がある。

参考文献

- [1] David L. Wood III, *et al.*, *J. Power Sources*, 275, 234-242 (2015).
- [2] T. Tanabe, F. Matsumoto, *et al.*, *Electrochim. Acta*, 224, 429-438 (2017).
- [3] T. Watanabe, F. Matsumoto, *et al.*, *RSC Adv.*, 11, 37150 (2021).

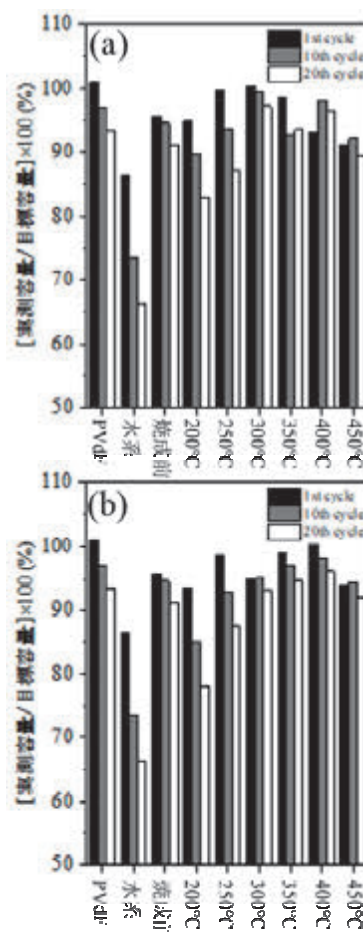


図 5 Li_3PO_4 コーティングを施した NCA の充放電試験結果