

リチウムイオン伝導性無機 / 高分子複相電解質膜の 創製技術による低温作動可能な全固体電池の実現

工学院大学 先進工学部環境化学科 関 志朗

Fabrication of Inorganic / Polymer Composite Electrolyte for Low-Temperature Operating
All-Solid-State Lithium Batteries

Shiro Seki

Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering, School of Advanced
Engineering, Kogakuin University

近年着目を集める全固体電池の電解質層には、高い伝導性などから主にセラミックスが用いられてきた。セラミックス系の電解質は、外圧などにより割れなどが生じるなど、大型化時に懸念の残る電解質である。本研究では無機電解質と柔軟な高分子電解質を組み合わせ「複相型固体電解質」を提案し、そのリチウム電池及びナトリウム電池への適用可能性について検討を行った。

All-solid-state battery has high safety, compactness, high energy density and attracts attention as next generation battery. Although inorganic electrolytes have mainly investigated and exhibited high ionic conductivity, have relatively low stability between electrode and electrolyte. Also, solid polymer electrolytes have high flexibility and high stability of electrode/electrolyte interface, but exhibit low ionic conductivity. We prepared hybrid solid electrolyte that has high flexibility and mechanical property by polyether based solid polymer electrolyte and cubic- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), amorphous $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP), and $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) composite. We measured ionic conductivity, thermal property, interfacial stability with Li (Na) metal and Li (Na) transport number by thermal and electrochemical method.

1. はじめに

現在二次電池の需要は高まっており、中でもスマートフォンやノートパソコンに搭載されているLiイオン電池は、エネルギー密度が高く良好なサイクル特性を示すため、自然エネルギーの変動調整用の大型蓄電池や電気自動車への普及が期待されている。このLiイオン二次電池の大型化・高容量化に伴い、電池の安全性・信頼性の向上が求められている。固体電解質を用いた全固体型リチウム電池は、高い安全性を担保し、単一外装内の積層化等による電池の高エネルギー密度化が可能である。酸化物系固体電解質のひとつである $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)は、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のバルクイオン伝導度を示し、Li金属へ安定性が高いことから、全固体電池の電解質への応用が期待されている。しかし、内部に粒界を有し、薄膜化した際の機械的強度に乏しく、電極との界面形成が難しい。本研究では、立方晶系LLZOと自立成形性に優れるポリエーテル系高分子固体電解質を複相化す

ることで、自立成形性・機械的強度を担保した高分子 / 無機複相型固体電解質の作製を試みる。また、AC インピーダンス法を用いて複相固体電解質の Li 伝導機構及び Li 金属との界面の電気化学的挙動について考察を行う。一方、無機粒界の影響を低減すべく、非晶質系のリチウムイオン伝導体である $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) を用いた電解質の検討を行う。更に近年、Li イオン電池の需要増加に伴い Li の資源枯渇が懸念されている。そこで、地殻中に豊富に存在する Na を反応イオン種とした Na イオン電池が注目されている。そこで本研究では、Na 伝導性高分子 / 無機 ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP)) 複相固体電解質を作製し、それぞれ特性評価を行った。

2. 実験方法

2.1 LLZO系複相電解質

Ar 雰囲気グローブボックス内で、ポリエーテル系マクロモノマー (TA-210、第一工業製薬) へ LiTfSA、DMPA (光開始剤) を $[\text{Li}] / [\text{O}] = 0.1$ で溶解させた。その中へ、粉末状の cubic-LLZO (豊島製作所製) を質量比で polymer : LLZO = 1 : x ($x = 0.25 \sim 2$) の割合でそれぞれ混合した。均一溶解を得るために、アセトニトリルを適量加え、攪拌後、サイドボックスにて 12h 以上真空乾燥を行うことによりアセトニトリルを留去した。真空乾燥後の融液をガラス板の上へキャストし、UV 照射によるラジカル重合反応により、高分子 / LLZO 複相固体電解質を作製した。複相電解質の電気抵抗を、印加電圧 100mV、測定温度範囲 $80^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$ で、AC インピーダンス法により測定した。Li 金属 - 複相固体電解質界面の経時安定性を測定するために、ポリエーテル / LLZO 複相固体電解質の両端に Li 箔を張り付け、コインセルへ封入・密閉した。コインセルを 60°C の恒温槽で保持し、Li 金属界面抵抗の時間変化を、AC インピーダンス法を用いて測定した。

2.2 LAGP系複相電解質

試料調製は、すべて Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。遮光性褐色瓶にポリエーテル系マクロモノマー (TA-210、第一工業製薬) を入れ、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、非晶質 LAGP、DMPA (光重合開始剤)、アセトニトリル (溶媒) を加えた。ポリエーテル系マクロモノマーに対して、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を $[\text{Li}]/[\text{O}]=0.1$ の比になるようにし、LAGP を重量比 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 300 wt% でそれぞれ複相化した。室温下で攪拌し、攪拌後の試料を 12 時間以上真空乾燥した。0.5 mm のテフロンスペーサー及び 2 枚のガラス板を用いて試料を密閉した後、UV 照射を 5 分間行うことでポリエーテル / LAGP 複相固体電解質を作製した。複相固体電解質のイオン伝導度を AC インピーダンス法を用いて測定した。

2.3 NZSP系複相電解質

複相固体電解質はポリエーテル系マクロモノマー (TA-210、第一工業製薬)、金属塩の $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、光開始剤の 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone、無機電解質の $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) をそれぞれ混合・攪拌し、ガラス板上にキャストした後に UV 照射により重合させることで作製した。NZSP は NASICON 構造を取り室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度と比較的高いイオン伝導率を示す。本研究では、NZSP を TA210 に対して 0~300wt% の範囲で複相化させた。作製した複相固体電解質は、材料表面を走査型電子顕微鏡 (SEM)

およびエネルギー分散型 X 線 (EDX)、分子結合・相互作用をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、熱物性を示差走査熱量計 (DSC)、イオン伝導率を AC インピーダンス法で測定した。Na イオン輸率は [Na | 複相固体電解質 | Na] セルの界面を安定化させた後に低周波数領域までの AC インピーダンス測定により、バルク抵抗と拡散抵抗を測定することにより算出した。

3. 結果と考察

3.1 LLZO系複相電解質¹⁾

Fig. 1 に作製した高分子 /LLZ 複相固体電解質 ($x = 1$) の外観を示す。無機電解質組成の高い領域においても、高分子 /LLZO 複相固体電解質は、室温で高い自立成形性及び機械的強度を有していることが分かる。焼結過程を伴わず無機電解質を得る方法として、高分子と複相化する手法は有効である可能性がある。



Fig. 1. Appearance of polyether/LLZO composite electrolyte ($x = 1$).

Fig. 2 にポリエーテル /LLZO 複相固体電解質のイオン伝導度を示す。ポリエーテル /LLZO 複相固体電解質のイオン伝導度は温度の低下に伴い曲線的に減少する傾向がみられ、 60°C で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、 30°C で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のイオン伝導度を示した。

Fig. 3 に 60°C での Li - 複相固体電解質界面抵抗の経時変化を示す。Li - 複相固体電解質の界面抵抗は時間経過とともに減少し、測定開始から 50 時間ではほぼ一定となった。100h 経過後も抵抗値の大きな変化は見られず、ポリエーテル /LLZO 複相固体電解質と Li 金属との間に極めて安定な界面が形成されていると考えられる。

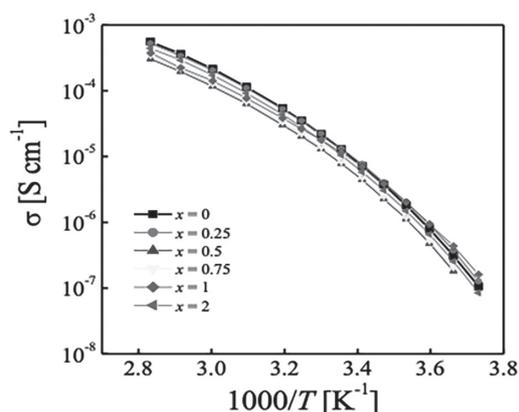


Fig. 2. Temperature dependence of ionic conductivity for polyether/LLZO composite electrolyte.

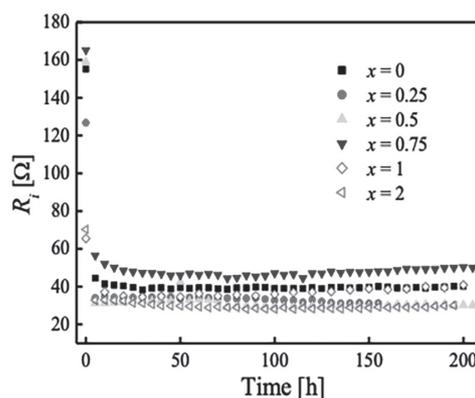


Fig. 3. Time dependence of interfacial resistance with Li metal for polyether/LLZO composite electrolyte.

3.2 LAGP系複相電解質²⁾

作製した複相固体電解質の外観を Fig. 4 に示す。LAGP の複相量の増加に伴い、電解質の透明性が低下し、白色になった。

イオン伝導度の温度依存性を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、LAGP の複相化に伴い高温 (80°C)

では σ が大きく低下するが、低温(0°C)では200wt%を除きLAGPの複相量に関わらず σ は一定の値を示した。この結果から、高分子電解質のイオン伝導性の温度依存性が、LAGPとの複相化により小さくなることがわかり、低温特性の改善が示唆された。また高分子固体電解質へのLAGPの複相化により、Liイオンの輸送特性が変化したと考えられる。高分子固体電解質と無機電解質では、イオン伝導性の温度依存度が大きく異なるため、複相電解質の主な伝導経路が温度によって変化する可能性などが考えられる。以上、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を溶解させることによりLi伝導性を有する、ポリエーテル系高分子固体電解質へ非晶質LAGPを複相化し、200wt%までの複相固体電解質を作成することに成功した。複相固体電解質は、 60°C において $10^{-4}\sim 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ 程度のイオン伝導性を示し、伝導性能と力学的特性を併せ持つ全固体電池の電解質として期待できる。

3.3 NZSP系複相電解質³⁾

複相固体電解質膜はNZSPの複相化により、無色透明から白色不透明になり柔軟性が増加した。NZSP組成が100wt%以上では、柔軟性が低下したことから、複相化により力学的性質が変化したと考えられる。SEM観察ではNZSP粒子が高分子中にほぼ均一に分散しており、EDXのマッピングからも同様の結果が得られた。また、密度もNZSP組成が高くなるにつれて増加したため、高分子中にNZSPが緻密に充填されたと推察される。Fig. 6に複相固体電解質のDSC曲線を示す。ガラス転移温度(T_g)は $-25^{\circ}\text{C}\sim -35^{\circ}\text{C}$ の範囲で現れ、30wt%までの範囲で T_g の低下が確認された。 T_g の低下により高分子内の自由体積が増加し、セグメント運動性の向上によるイオン伝導率の増大に寄与する可能性がある。一方で、NZSPが50wt%以上の組成では、 T_g の減少はほとんど確認できなかった。

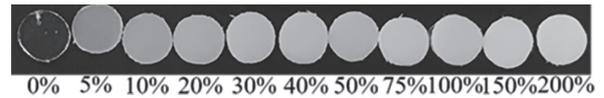


Fig. 4 Appearance of polyether / LAGP composite films.

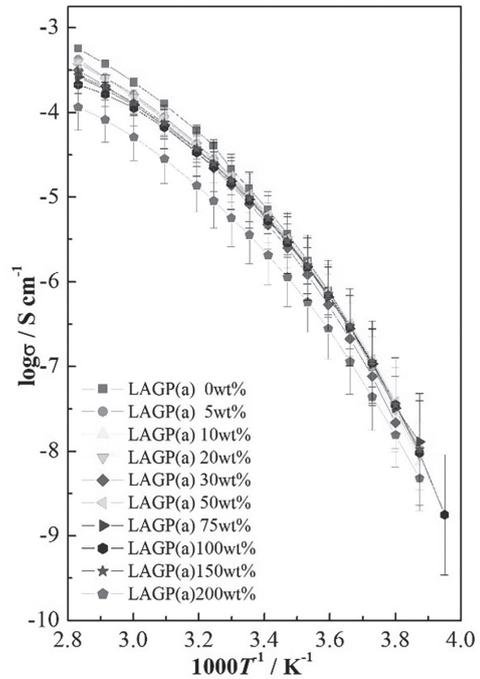


Fig. 5 Ionic conductivity of P(EO/PO) and LAGP hybrid electrolytes.

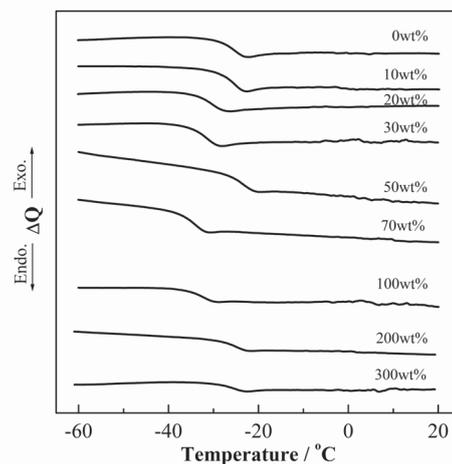


Fig. 6 DSC profiles of polyether/NZSP composite electrolyte composite solid electrolyte.

次にイオン伝導率の温度依存性を Fig. 7 に示す。イオン伝導率は、全温度域で 30wt% が最も高い値を示した。特に低温域では顕著な向上が確認でき、0wt% と比較して約 6 倍に増大した。複相量 100wt% 以上では、0wt% より低い値を示した。これは、NZSP 複相量が増加するにつれて電解質中で NZSP の連続集合により粒界が生じ、総抵抗が大きくなったためだと推察できる。粒界成分の増大により Nyquist プロットの半円弧の形状が真円に近い 0wt% と比較して楕円状となり、2 つ以上の抵抗成分が存在すると示唆される。また、イオン伝導率は高分子より NZSP の方が高いことから、Na イオンは優先的に NZSP 粒子内を通り伝導すると考えられる。Na イオン輸率は 0wt%、30wt% とともに 0.05 以下となり低い値を示し、30wt% の方がより低い値を示した。以上のことから、全固体型 Na 二次電池の低温作動化が期待できる。

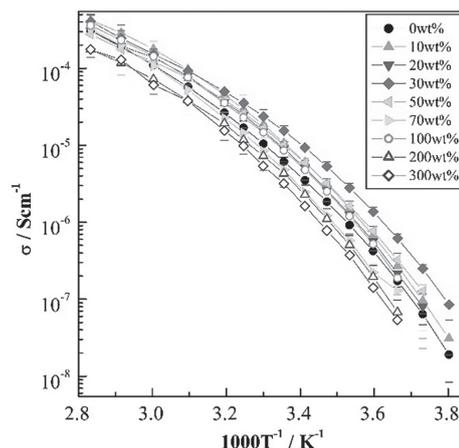


Fig. 7 Temperature dependence on ionic conductivity for polyether/NZSP composite electrolyte composite solid electrolyte.

4. 結論

リチウム系、ナトリウム系の双方において、無機 / 高分子複相電解質を調製し、熱物性・イオン伝導性などの基礎的性質を調査した。弱い相互作用を伴うものの、無機電解質と高分子固体電解質の適合性は良好であり、得られた複相固体電解質は比較的高い伝導特性などを示した。また、これらを用いた全固体電池は電池としての基礎特性にも優れ、今後の幅広い展開が期待された。

5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) M. Kato, K. Hiraoka, S. Seki, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 070559 (2020).
- 2) N. Suzuki, K. Takahashi, K. Fujii, K. Ohara, S. Seki, *in preparation*.
- 3) K. Hiraoka, M. Kato, T. Kobayashi, S. Seki, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 21948 (2020).