

世界規模での自動車に対する環境規制の強化から、プラグインハイブリッド自動車(PHEV)や電気自動車(EV)の開発が加速しており、液系LIBではさらなる高エネルギー密度化となる材料として、Li過剰系やハイニッケル三元系(NCM811)などの正極材料、シリコン負極、耐高電圧電解液などの部材開発が進められている。一方で、リチウムイオン電池のエネルギー密度は、250Wh/kgが限界とも言われており*1)、さらなる高エネルギー密度化を目指して、革新型電池の開発が盛んに行われている。

革新型電池の一つである全固体リチウムイオン二次電池は、従来の有機溶媒に代わりリチウムイオン伝導性を示す固体電解質を使用することで高エネルギー密度、広い動作温度範囲をえることができる。固体電解質材料は、硫化物系固体電解質と酸化物系固体電解質に大別されるが、高イオン伝導率、活物質/固体電解質界面の形成の容易さから、硫化物系固体電解質を使用した硫化物系全固体電池の開発が盛んである。

当社は、硫化物系全固体電池の評価解析を行うために、硫化物系固体電解質の合成、全固体電池の試作、抵抗解析を行ってきた。*2)~*6)

本稿では、全固体電池における電極構造と電池の内部抵抗挙動に着目し、電極構造の制御と交流インピーダンスを用いた内部抵抗解析事例を紹介する。

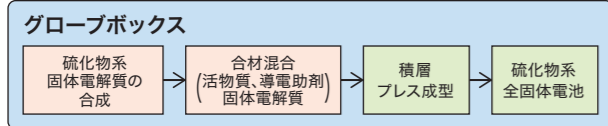


技術本部
材料ソリューション事業部
エレクトロニクス技術部
あ ち は た か し
阿 知 波 敬

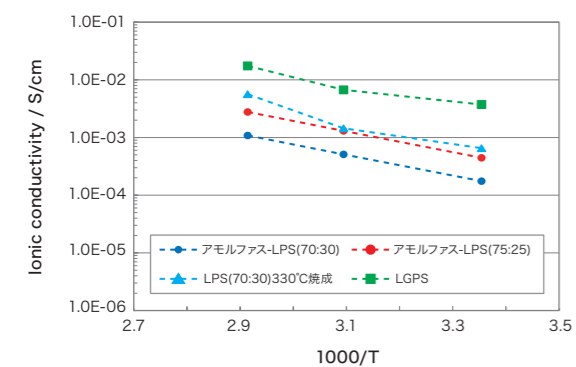
D-1 硫化物系固体電解質の合成と、イオン伝導率の評価

当社ではLi₇P₃S₁₁(LPS(70:30))、Li_{3.2}P_{0.96}S₄(LPS(75:25))、Li₁₀GeP₂S₁₂(LGPS)をはじめとする硫化物系固体電解質を合成している。硫化物系全固体電池作製プロセスを第1図に示す。

第1図 硫化物系全固体電池作製プロセス

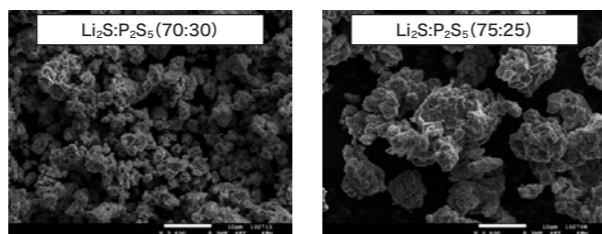


第2図 合成した固体電解質のイオン伝導率



今回、Li₂SとP₂S₅を出発原料とし、露点-70°C以下のAr雰囲気中で所定のモル比(Li₂S:P₂S₅=70:30at.%, 75:25at.%)にて混合し、遊星型ボールミルにてメカニカルリング処理を行うことでアモルファスの硫化物系固体電解質(Solid Electrolyte: SE)を合成した。得られた固体電解質粉体は600MPaで加圧成形した後、集電箔にAl箔を用いた交流インピーダンス法によりイオン伝導率を評価した。合成した2種類の固体電解質の25°Cでのイオン伝導率はLi₂S:P₂S₅=70:30at.%で2.8×10⁻⁴S/cm、Li₂S:P₂S₅=75:25at.%で4.6×10⁻⁴S/cmであった(第2図)。合成した固体電解質のSEM観察像を第3図に示す。固体電解質の粒径は、Li₂S:P₂S₅=70:30at.%で1μm~5μm程度、Li₂S:P₂S₅=75:25at.%で5μm~15μm程度であった。

第3図 硫化物系固体電解質のSEM観察像



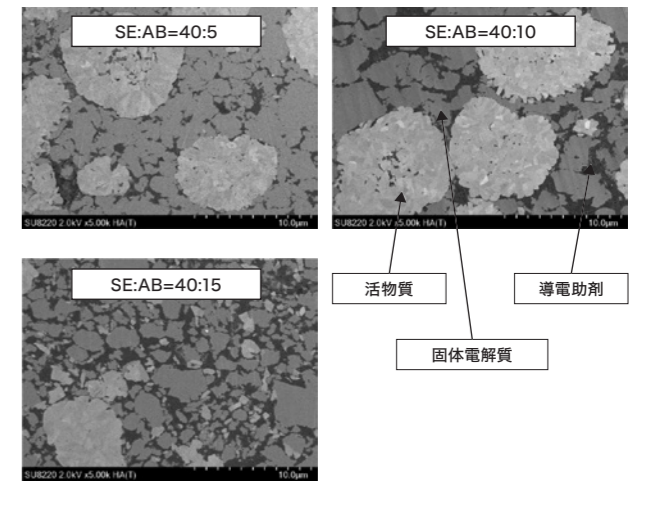
D-2 硫化物系全固体電池の試作と内部抵抗測定

平均粒径10μmのLi(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂(NMC)を正極活物質とし、導電助剤としてアセチレンブラック、合成したアモルファス固体電解質を混合して正極合材を作製した。活物質と固体電解質の重量比は60:40wt.%に固定し、固体電解質と導電助剤の割合が40:5wt.%, 40:10wt.%, 40:15wt.%となるように調整した。

作製した正極を、固体電解質層を挟んで対極の金属Inと対抗させ、600MPaで加圧成形することで、評価用の正極ハーフセルを作製した。正極合材の断面SEM観察像を第4図に示す。合材中の導電助剤(AB)の量が増えるにつれて固体電解質/固体電解質界面や固体電解質/活物質界面に導電助剤が多く存在する様子がみられ、過剰な導電助剤がLiイオンの伝導パスを切断することが示唆された。

作製したセルは、70°Cの恒温槽中で0.1C(0.86mAh/cm²)にて定電流充電を行った。内部抵抗の評価には交流インピーダンス法を用いた。OCV(開回路電圧)に対し、振幅30mVを重畳させた交流電圧を1MHzから10mHzまで印可し、応答電流から内部抵抗を求めた。

第4図 正極の断面SEM像@Li₂S:P₂S₅=70:30at.%



D-3 全固体電池の電極構造と内部抵抗の関係

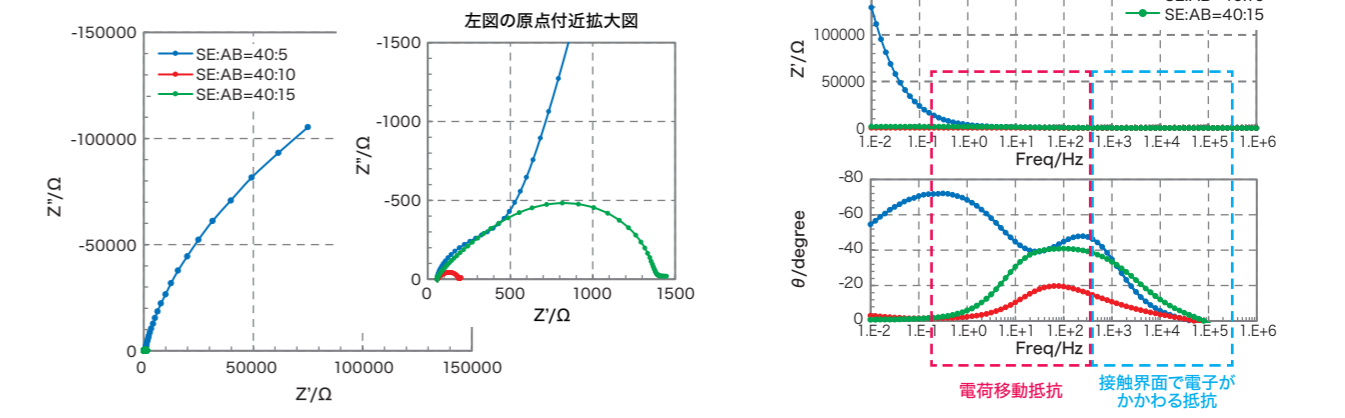
全固体電池は液系LIBと異なり、すべて固体で構成されるため、優れた特性を与えるためには、高イオン伝導率の固体電解質、活物質/固体電解質接触界面での反応層の抑制、電子伝導経路、イオン伝導経路を考慮した最適な電極構造が必要である*7)~*9)。

当社は交流インピーダンス法を用いて全固体電池における「接触界面で電子がかかわる抵抗」と「活物質/固体電解質界面での電荷移動抵抗」がそれぞれkHzオーダー、Hzオーダーに位相遅れを有する反応であることを明らかにし、電極構造と内部抵抗との関係を調査してきた*2)~*4)。ここで用いた交流インピーダンス法とは、周波数変調した微弱電圧(電流)を電池に印可し、応答電流(電圧)の振幅、位相差から時定数の異なる反応素過程を分離する手法であり、電池内部の抵抗成分を分離・解析するのに非常に有用

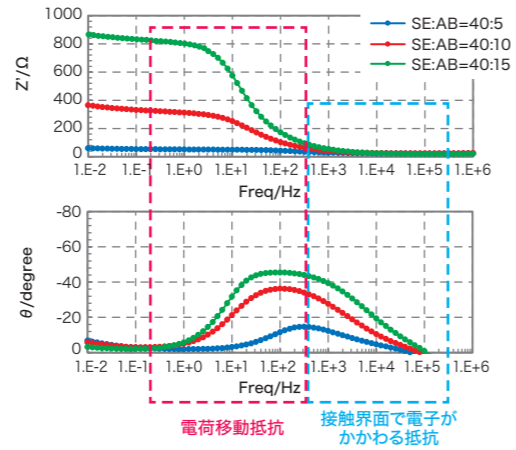
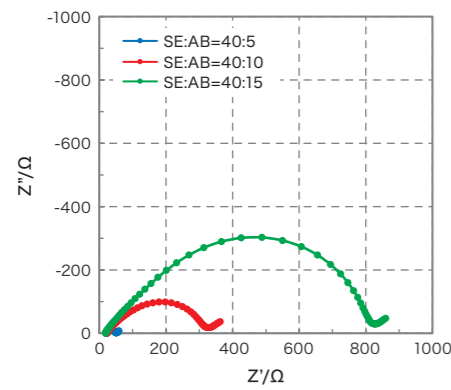
である*10)~*16)。

第5図にLi₂S:P₂S₅=70:30at.%を用いたセルでの、内部抵抗測定結果を示す。固体電解質:導電助剤=40:5wt.%の系では「接触界面で電子がかかわる抵抗」と「活物質/固体電解質界面での電荷移動抵抗」が顕著に大きく、導電助剤が不足した電極構造であった。また、固体電解質:導電助剤=40:15wt.%の系でも同様に「接触界面で電子がかかわる抵抗」と「活物質/固体電解質界面での電荷移動抵抗」にかかわる抵抗が顕著に大きく、こちらは導電助剤が過剰であり、Liイオン伝導パスを阻害する電極構造であった。今回の粒径1μm~5μm程度の固体電解質を使用した正極では固体電解質:導電助剤=40:10wt.%が最も内部抵抗が小さく、最適な電極構造であった。

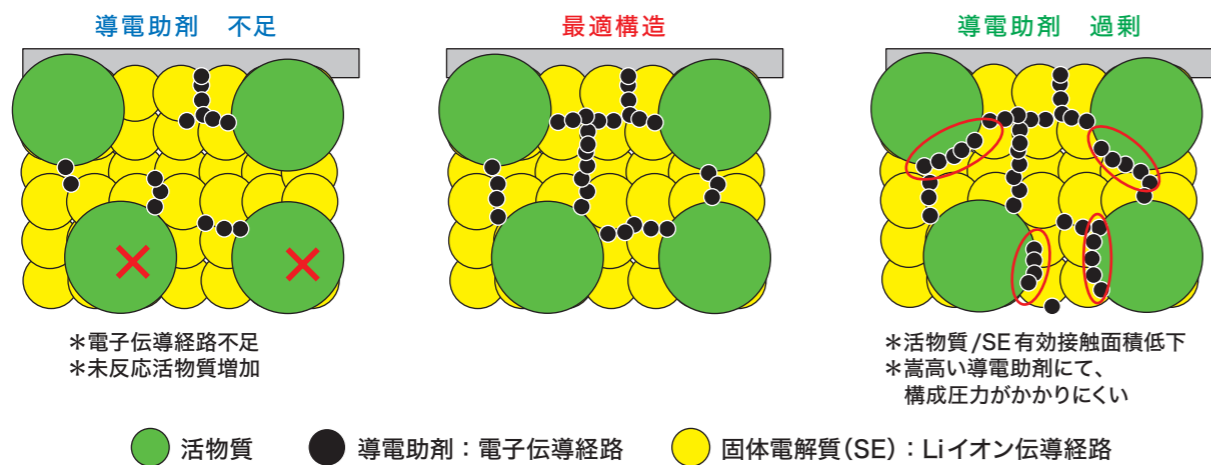
第5図 Li₂S:P₂S₅=70:30at.% (粒径1μm~5μm)での正極合材の内部抵抗



第6図 Li₂S:P₂S₅=75:25at.% (粒径5μm~15μm)での正極合材の内部抵抗



第7図 最適な導電助剤の配置



第6図にLi₂S:P₂S₅=75:25at.%を用いたセルでの、内部抵抗測定結果を示す。固体電解質：導電助剤=40:10wt.%、40:15wt.%の系では「接触界面で電子がかかわる抵抗」と「活物質/固体電解質界面での電荷移動抵抗」が顕著に大きく、いずれも導電助剤が過剰であり、Liイオン伝導パスを阻害する電極構造であった。今回の粒径5μm~15μm程度の固体電解質を使用した正極では固体電解質：導電助剤=40:5wt.%が最も内部抵抗が小さく、理想的な電極構造であった。

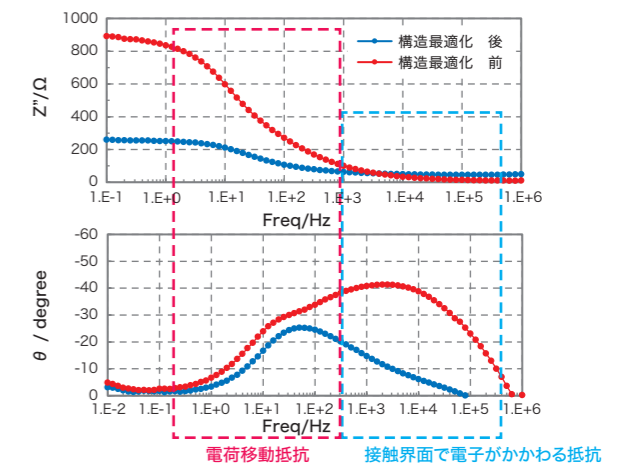
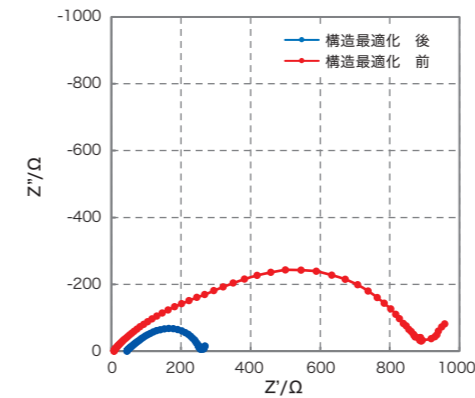
以上の検討により、同じ配合比であっても、固体電解質の粒径によっては最適な配合比が異なることが示された。つまり、内部抵抗を低減する最適な構造設計のためには、導電助剤の量のみではなく、固体電解質/固体電解質界面、固体電解質/活物質界面の導電助剤の配置をコントロールする必要があることが明らかとなった。最適な導電助剤の配置を第7図に示す。

D-4 全固体電池の合材層最適化

上記の合材設計指針に基づき、正極合材層を作製、全固体電池を試作し、内部抵抗の評価を実施した。内部抵抗の測定結果を第8図に示す。構造最適化前(正極NMC:固体電解質:導電助剤=60:40:5wt.%、負極グラファイト:固体電解質=50:50wt.%、成形圧300MPa)と比較して、構造最適化後は(正極NMC:固体電解質:導電助剤=60:40:10wt.%、負極グラファイト:固体電解質=73:27wt.%、成形圧600MPa)内部抵抗が低減しており、周波

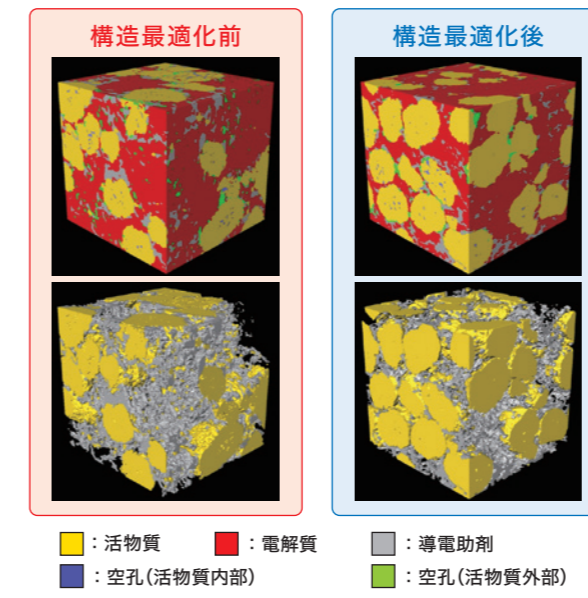
数域から電子にかかわる抵抗が低下している。FIB-SEMにより電極合材層の三次元構造観察を行い、構成部材ごとに画像解析した結果を第9図に、電子伝導パスを可視化した図を第10図に示す。構造最適化したセルでは、電子伝導ネットワークが増加している。このように導電助剤を最適配置することで、電子伝導ネットワークを形成し、内部抵抗を低減することができる。

第8図 構造最適化による内部抵抗低減

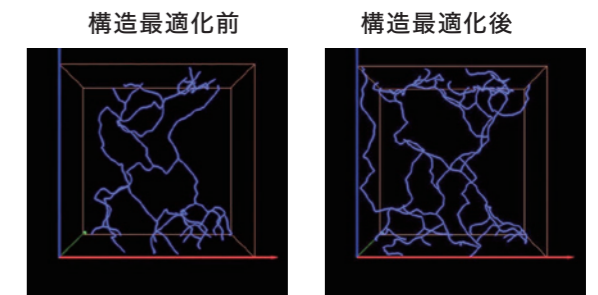


第9図 電極構造の三次元観察、構成部材解析

上図：全構成成分 下図：活物質、導電助剤を抽出



第10図 電子伝導パス可視化(合材層深さ方向)



全固体電池の特性の向上には、高イオン伝導の固体電解質、活物質/固体電解質接触界面での反応層の抑制、電子伝導経路、イオン伝導経路を考慮した最適な電極構造が必要である。今回は電子伝導経路を考慮した最適な電極構造に着目し解析を行った。その結果、合材中の電子伝導経路の形成が、内部抵抗低減に大きく寄与することを示した。構造最適化には、内部抵抗の解析、実電極構造の観察、導電パスの可視化の複合解析を行い、合材作製プロセスへフィードバックすることが必要である。当社は、硫化物系固体電解質の取り扱いに必要な低露点作業環境の整備および合成に必要な遊星型ボールミル、熱処理炉といった設備の充実、全固体電池の試作技術や評価解析技術の高度化を進めている。これらの試作評価・解析技術により、全固体電池の開発に貢献できるよう努めたい。

参考文献 *1) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, NEDO二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013)
*2) 阿知波敬, 他: 第55回電池討論会要旨集, 3F17(2014) *3) 阿知波敬, 他: 第56回電池討論会要旨集, 2F05(2015)
*4) 阿知波敬, 他: 第57回電池討論会要旨集, 3G08(2016) *5) 岡本嘉紀, 他: 第56回電池討論会要旨集, 2F04(2015)
*6) 岡本嘉紀, 他: 第57回電池討論会要旨集, 3G07(2016) *7) A. Hayashi et al., *Electrochem. Commun.*, 5, 1111(2003)
*8) N. Kamaya et al., *Nature Mater.*, 10, 682(2011) *9) N. Ohta et al., *Adv. Mater.*, 18, 2226(2006)
*10) 坪田隆之, 他: 第52回電池討論会要旨集, 4H13(2011) *11) 坪田隆之, 他: 第53回電池討論会要旨集, 1A19(2012)
*12) 西内万聡, 他: 第53回電池討論会要旨集, 1A20(2012) *13) 坪田隆之, 他: 第54回電池討論会要旨集, 2B17(2013)
*14) 坪田隆之, 他: 第55回電池討論会要旨集, 3F15(2014) *15) 西内万聡, 他: 第55回電池討論会要旨集, 3F14(2014)
*16) 阿知波敬, 他: 第49回日本電池材料技術協会秋期講演大会講演概要集, 4(2012)