

# F 固体電解質の合成および全固体電池の試作・評価技術

近年、環境問題に配慮した電気自動車 (EV) やプラグインハイブリッド電気自動車 (PHEV) が注目されている。これらの xEV にはリチウムイオン二次電池が採用されているが、航続距離延長の課題があり、さらなる高エネルギー密度を実現する革新型蓄電池の研究開発が盛んに行われている<sup>1)</sup>。

革新型蓄電池の一つである硫化物系全固体電池は、従来の有機溶媒に代わり硫化物系固体電解質をもちいることで、高エネルギー密度、高速充放電、広い作動温度範囲を得ることが可能と言われており、国内外問わず積極的に研究開発が進められている。

当社は硫化物系固体電解質の合成が可能であり、圧粉型全固体電池の試作・評価および内部抵抗解析を行ってきた<sup>2-5)</sup>。本稿では、最新の硫化物系固体電解質の合成、固体電解質の機械特性評価、圧粉型全固体電池の電極構造と内部抵抗の複合解析、塗工型全固体電池による長期サイクル特性評価について紹介する。



技術本部 EV・電池プロジェクト室  
あちわ たかし  
阿知波 敬



技術本部 EV・電池プロジェクト室  
たけとみ ゆういち  
武富 雄一

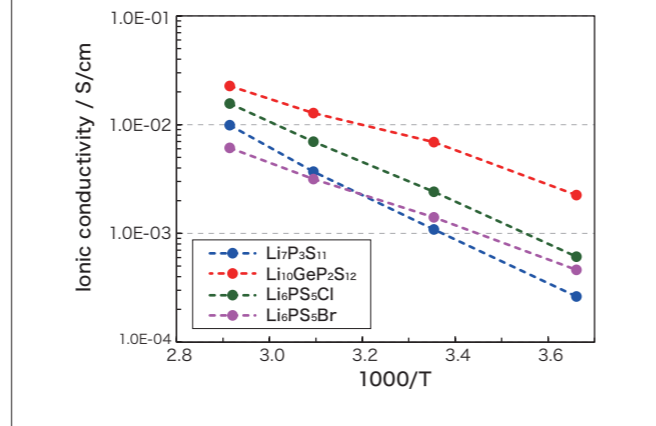


技術本部 EV・電池プロジェクト室  
かなやま なおき  
金山 直樹

## F-1 各種硫化物系固体電解質の合成とイオン伝導率の評価

当社で合成した硫化物系固体電解質の代表例として、ガラスセラミックス型の  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、LGPS 型の  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、アルジロダイト型の  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  および  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  の各温度でのイオン伝導率を第 1 図に示す。露点  $-70^\circ\text{C}$  以下の Ar 雰囲気グローブボックス中で各種出発原料を所定のモル比にて混合した後、フリッチュ社製の遊星型ボールミルをもちいたメカニカルアロイングにより前駆体を調製し、熱処理を行うことで目的の結晶相の硫化物系固体電解質を合成した。当社では試験目的に合わせて数 g から数十 g 単位での合成が可能である。上記の代表例に加えて、最新の固体電解質の合成や湿式合成プロセスにも対応している。

第 1 図 硫化物系固体電解質のイオン伝導率



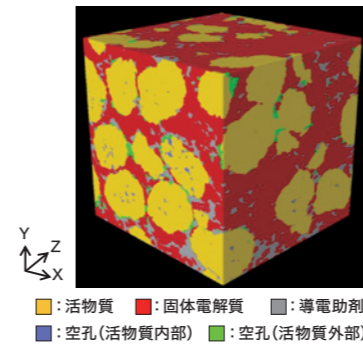
## F-2 電極構造の 3 次元観察技術、固体電解質物性評価技術

全固体電池は電極内のすべてが固体材料で構成されるため、優れた電池特性を得るためには、高イオン伝導率の固体電解質、活物質/固体電解質界面の反応抑制といった材料面の最適化の他に、電子伝導経路、イオン伝導経路を考慮した電極構造の最適化が重要である<sup>6-8)</sup>。FIB-SEM により電極の 3 次元構造を解析した事例を第 2 図に示す。画像解析により各構成部材の体積比率や部材間の接触面積の評価が可能である。一方で製造プロセスの観点では、電極形成や粉体充填プロセス中の粒子の振る舞いの把握が重要であり、固体電解質の弾性率測定や、流動性・付着

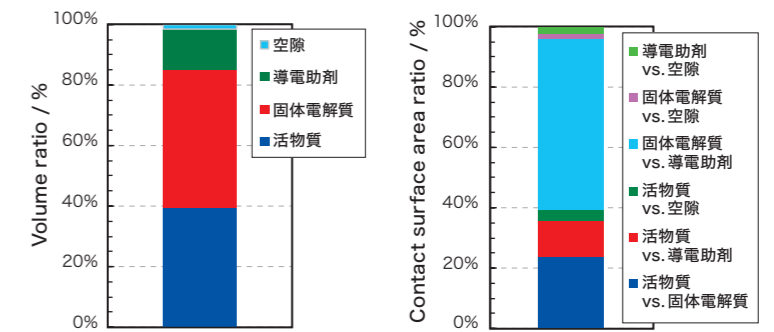
性評価が必要となる。固体電解質の弾性率は活物質/固体電解質界面形成の容易さを評価するための重要な物性値であるが、測定手法によって固体電解質ペレットのマクロな構造の影響を受け、固体電解質そのものの弾性率の測定が難しい場合がある。当社では、露点  $-70^\circ\text{C}$  以下の Ar 雰囲気グローブボックス内に設置した走査型プローブ顕微鏡により、第 3 図に示す微小領域の弾性率マッピングを行うことで、固体電解質そのものの弾性率を測定することが可能である<sup>9)</sup>。

第 2 図 全固体電池電極の 3 次元構造解析

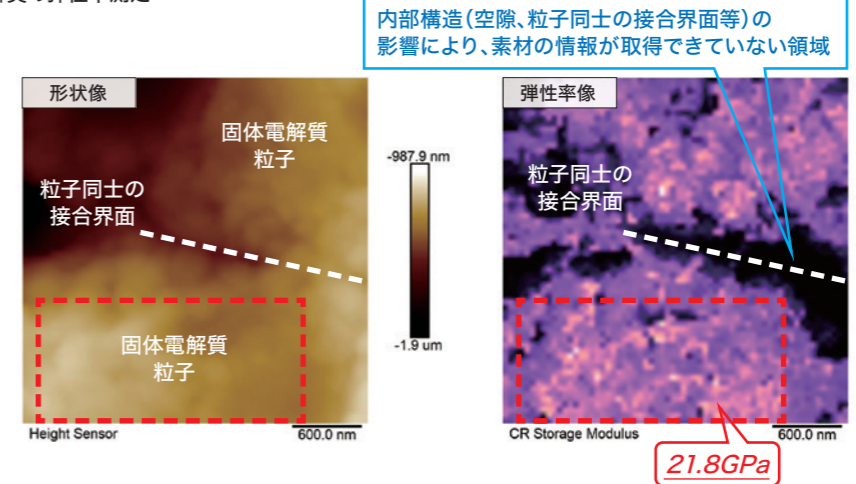
正極の三次元像構築結果



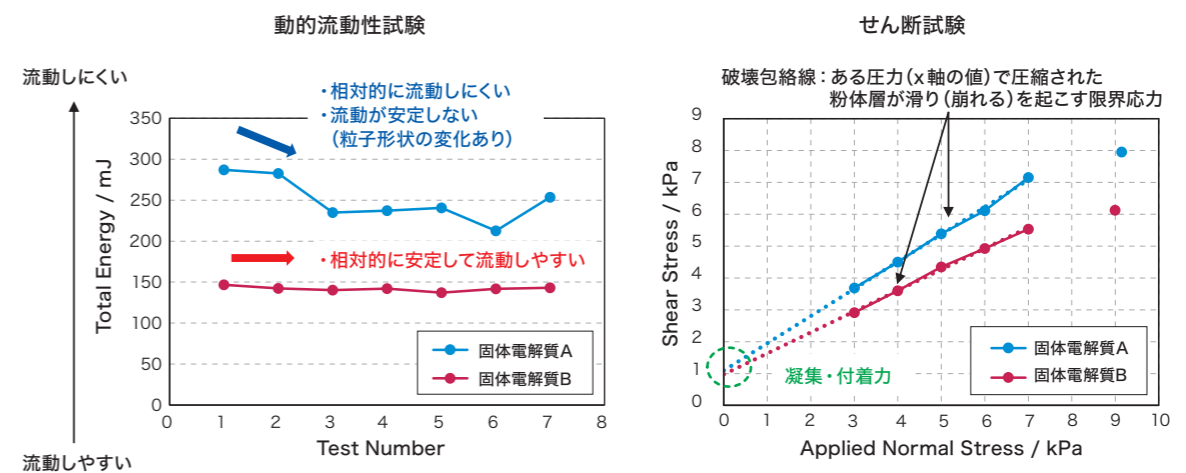
体積率、接触面積率の評価結果



第 3 図 固体電解質の弾性率測定



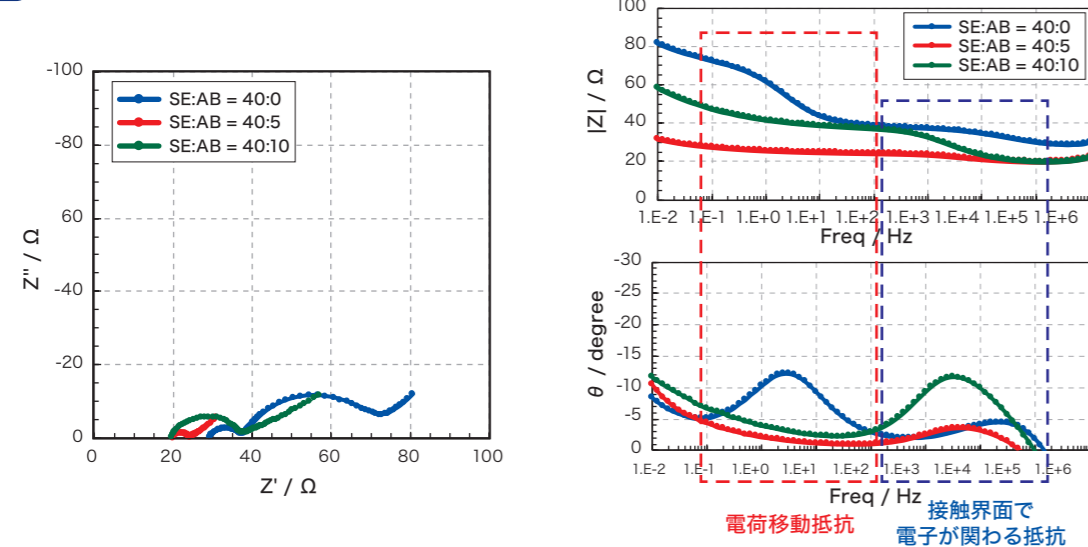
第 4 図 固体電解質の流動性・付着性評価結果



固体電解質や合材粉体の流動性・付着性については、一般的な流動性評価手法である安息角測定では数 100cc のサンプル量を必要とするため、高価な固体電解質の測定にはそぐわない。当社では 30cc 程度の少量で流動性・付着性が測定可能な Freeman Technology 社製パウダーレオメータ FT4 を露点  $-40^\circ\text{C}$  以下に調整されたドライルームに設置している<sup>10)</sup>。同一材質で粒子形状の異なる 2 水準の固体電解質の動的流動性試験・

せん断試験の結果を第 4 図に示す。固体電解質の流動性・付着性は、同一材質にもかかわらず異なる値を示した。このことは、同一材質であっても合成条件や粒度制御の影響を受けて、粒子の流動性や付着性が変化することを示している。電極形成・製造プロセスにおける均一混合を実現するためには、材種だけでなく粒子の流動性・付着性を把握することが重要である。

第5図 硫化物系全固体電池正極の内部抵抗解析結果



### F-3 圧粉型全固体電池の電極構造と内部抵抗解析

全固体電池において優れた電池特性を得るためには、電子伝導経路、イオン伝導経路を考慮した電極構造の最適化が必要である。当社では、 $\text{LiNbO}_3$ を表面コートした $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ を正極活物質、グラファイトを負極活物質とした全固体電池において、交流インピーダンス法により「接触界面で電子が関わる抵抗」と「活物質/固体電解質界面の電荷移動抵抗」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、電極構造因子と内部抵抗との複合解析を行ってきた<sup>2-5)</sup>。ここでもち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過程に分離・解析することができる手法である。

当社で試作した正極活物質と固体電解質の組成比を60:40wt%に固定し、導電助剤の量を変化させた圧粉型正極ハーフェルセルでの内部抵抗解析結果を第5図に示す。ボード線図の比較から固体電解質(SE):導電助剤(AB)=40:0wt%の系では、「活

物質/固体電解質界面での電荷移動抵抗」が導電助剤を含む他の2サンプルと比較して顕著に増加しており、導電助剤が不足しているため電子伝導性が低く、活物質/固体電解質界面での電荷移動反応が阻害されている。また、固体電解質(SE):導電助剤(AB)=40:10wt%の系では、「接触界面で電子が関わる抵抗」が導電助剤の少ない他の2サンプルと比較して顕著に増加しており、かさ高く圧縮性の悪い導電助剤が過剰となったため電極合材内の密着力が低下し、電子が関わる抵抗が増加したと考えられる。今回作製した全固体電池正極では固体電解質(SE):導電助剤(AB)=40:5wt%が最も内部抵抗が小さく最適な電極構造であった。

上記の手法で得られた電池の内部抵抗解析と第2図で示した電極構造の観察結果を合わせて解析することで、観察した電極構造の有効的なイオン伝導度や活物質と固体電解質の接触面積が電池のレート特性や内部抵抗へ与える影響などの電極構造と電池特性の関係を解析することが可能である。

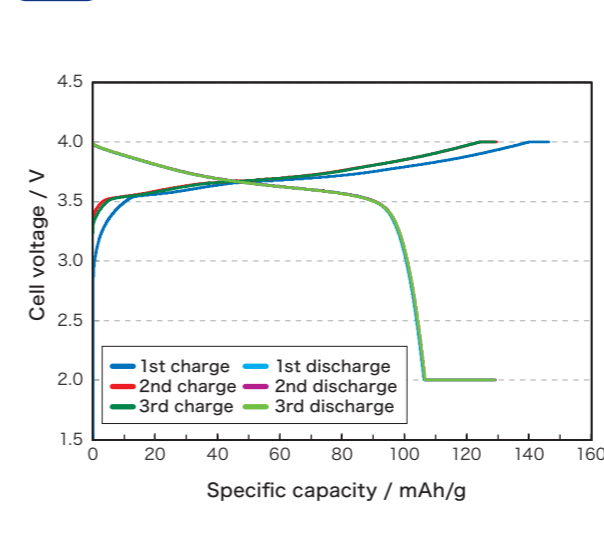
### F-4 塗工型全固体電池による長期サイクル特性評価

硫化物系全固体電池の評価には、作製方法・取り扱いの簡便さから粉体を乾式で混合しプレス・積層することで得られる小型の圧粉型セルがもちいられることが多い。しかし、電池のサイクル劣化解析や安全性評価といったより実使用に近い評価を行うためには、実機を模擬した大容量の電池が必要となる。大容量電池となる大面積の全固体電池用電極を作製する手法の一つとして、液系リチウムイオン二次電池のように電極合材をスラリー化し湿式塗工する方法が挙げられる<sup>1)</sup>。当社では電極合材をスラリー化し、塗工、乾燥、プレスによる密度調整、積層化により、塗工型の硫化物系全固体電池の試作が可能である<sup>11-15)</sup>。

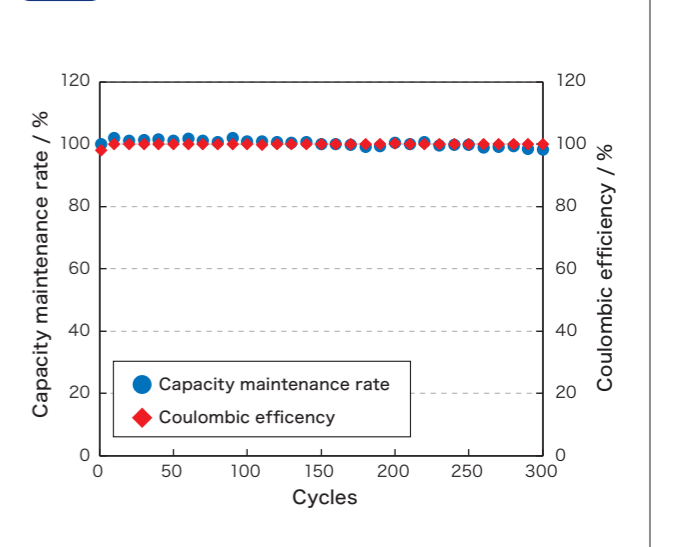
当社にて $\text{LiNbO}_3$ を表面コートした $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ を正

極活物質、グラファイトを負極活物質とし、導電助剤としてアセチレンブラック、固体電解質として $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ を使用した。活物質と固体電解質、導電助剤の重量比が、正極の場合で60:40:5wt%、負極の場合で50:50:0wt%となるようにバインダーと溶剤を加えて混合・スラリー化させた後、それぞれを集電箔に塗工・乾燥させることで塗工型正極、塗工型負極を作製した。正負極の塗工型電極を、固体電解質を挟んで対向させ、プレス加工により緻密化・界面形成を行うことで塗工型全固体電池を作製した。初期充放電結果を第6図に示す。初期充放電は印加電流0.1C(0.045mA/cm<sup>2</sup>)、電圧範囲2.0-4.0V、環境温度25°Cで定電流-定電圧充放電を行った。0.1Cでの初期充放電において

第6図 塗工型硫化物系全固体電池の初期充放電特性



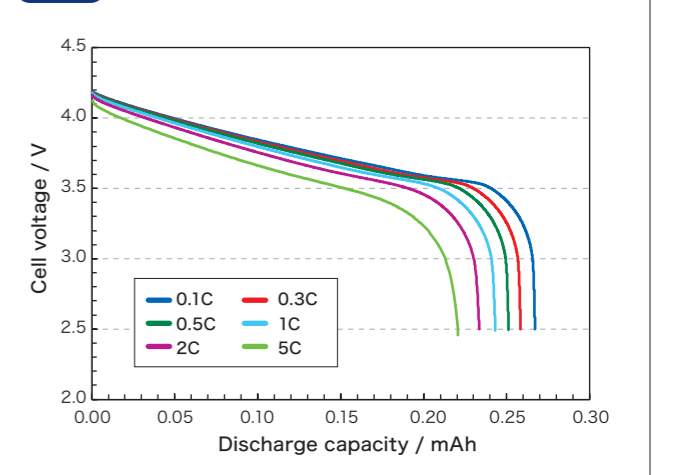
第7図 塗工型全固体電池の1Cサイクル試験結果(4.0V-2.0V)



正極活物質基準で130mAh/g程度の放電容量を安定的に発現した。環境温度25°C、印加電流1C(0.38mA/cm<sup>2</sup>)における定電流充放電サイクル試験の結果を第7図に示す。300サイクルでの容量維持率は約98%であり、充放電効率は約100%であった。環境温度25°C、電圧範囲4.2-2.5V、1Cを0.28mA/cm<sup>2</sup>と規定して実施した0.1-5Cの放電レート試験の結果を第8図に示す。5Cでの放電においても、0.1C放電の80%以上の放電容量を示した。

このように5Cでの放電や1Cにて300サイクルの繰り返し充放電が可能であり、レート特性や長期の耐久性が評価可能である。本技術により、全固体電池用の新規の活物質や導電助剤、バインダーなどの構成部材の長期耐久性評価が可能となった。新規材料の研究開発にご活用いただきたい。

第8図 塗工型全固体電池の放電レート試験結果



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/固体電解質界面での反応層の抑制、電子伝導経路とイオン伝導経路を考慮した最適な電極構造設計、最適な電極構造を実現する製造プロセスが必要である。

当社では、圧粉型全固体電池による基礎的な評価に加え、長期サイクル特性を評価可能な塗工型全固体電池の試作技術を保有している。さらに固体電解質の弾性率や流動性・付着性が測定可能な設備をドライルームに設置し、最新の硫化物系固体電解質合成への対応や評価設備の充実を図っている。そして、これまでの液系リチウムイオン二次電池の試作・評価、材料解析の知見を基に、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く。これら試作評価・解析技術により、全固体電池の開発に貢献し、持続可能な社会の発展に貢献したい。

参考文献 \*1) 日経エレクトロニクス/日経 xTECH 編:次世代電池2019.(2018), 日経BP  
 \*2) 阿知波敬: こべるにくす, No.47, 13 (2017)  
 \*3) 阿知波敬ほか: 第55回電池討論会要旨集, 3F17(2014)  
 \*4) 阿知波敬ほか: 第56回電池討論会要旨集, 2F05(2015)  
 \*5) 阿知波敬ほか: 第57回電池討論会要旨集, 3G08 (2016)  
 \*6) A. Hayashi et al.: Electrochem. Commun., 5, 111 (2003)  
 \*7) N. Ohta et al.: Adv. Mater., 18, 2226 (2006)  
 \*8) N. Kamaya et al.: Nature Mater., 10, 682 (2011)  
 \*9) 常石英雅: こべるにくす, No.50, 13 (2020)  
 \*10) 阿知波敬: こべるにくす, No.50, 29 (2020)  
 \*11) D. H. Kim et al.: Nano Lett., 7, 3013 (2017)  
 \*12) A. Sakuta et al.: J. Electrochem. Soc., 164, A2474 (2017)  
 \*13) D. Y. Oh et al.: J. Mater. Chem. A, 5, 20771 (2017)  
 \*14) S. Choi et al.: J. Electrochem. Soc., 166, A5193 (2019)  
 \*15) D. H. Kim et al.: J. Power Sources, 426, 143 (2019)