

SEED法による全固体電池用複合活物質の調製とその内部抵抗解析技術

近年、脱炭素社会の実現および電動化の加速を背景として、高性能な二次電池の重要性が一層高まっている。とくに電気自動車 (EV) や再生可能エネルギーの普及に伴い、従来の有機電解液を用いたリチウムイオン電池 (以降、液系リチウムイオン電池と略す) と比較して、より高エネルギー密度、高入出力特性を示す次世代型蓄電池の需要が高まっている。

全固体電池は、有機電解液を固体電解質に置き換えることで、液系リチウムイオン電池では使用が困難な高電位正極材料やリチウム金属負極などの高容量負極材料の適用が見込まれ、従来電池を超える高エネルギー密度の実現が期待される¹⁾。いっぽうで、全固体電池はすべてが固体材料で構成されるため、液系リチウムイオン電池と比較して電極合材内のリチウムイオン伝導経路形成や活物質 / 固体電解質間の良好な接触界面形成が困難である。そのため、全固体電池の性能向上には、電極構造の最適化により、電極合材内のリチウムイオン伝導抵抗や活物質 / 固体電解質界面の電荷移動抵抗を低減させる必要がある。

豊橋技術科学大学の松田研究室では、活物質の周りに固体電解質や導電助剤をコーティングする技術 (SEED 法) を用いることで、電極構造が改善され全固体電池の性能が向上することを報告している^{2), 3)}。いっぽうで、SEED 法による電池性能向上の詳細なメカニズムについては明確にされていない部分もある。そこで本稿では、SEED 法による複合した活物質を用いて作製した全固体電池に対して、当社が保有する全固体電池の試作・充放電評価と電気化学解析や電極構造解析技術を組み合わせて行った SEED 法の電池特性向上メカニズムの解析事例を紹介する。



技術本部
EV・電池ソリューションセンター
EV・電池解析技術室

よしむら
吉村



技術本部
EV・電池ソリューションセンター
EV・電池解析技術室

あちは
阿知波

たかし
敬

G-1 SEED法を用いた活物質の調製と全固体正極ハーフセル試作

1.1 SEED法による複合体活物質の調製

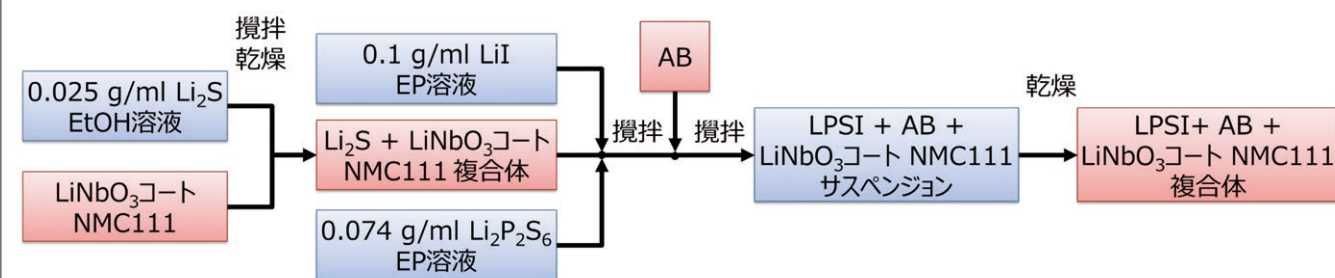
SEED 法を用いた複合活物質調製スキームを図1に示す。これは露点 -80 °C 以下の Ar 雰囲気グローブボックス内で実施した。初めに、Li₂S を 0.025 g/mL の濃度で溶解させたエタノール溶液中に正極活物質の LiNbO₃ コート LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (LiNbO₃ コート NMC111) を浸漬し、攪拌・乾燥させることで活物質粒子表面に Li₂S を担持させた。次に、LiI を 0.1 g/mL の濃度で溶解させたプロピオン酸エチル溶液 (EP 溶液) と Li₂P₂S₆ を 0.074 g/mL の濃度で溶解させた EP 溶液を調液した。これらを、Li₂S:LiI:Li₂P₂S₆ がモル比で 2:1:1 となるように混合し攪拌を

行うことで Li₂S と LiI と Li₂P₂S₆ が反応し活物質表面上に Li₇P₂S₈I (LPSI) 固体電解質を析出させた。最後に、導電助剤のアセチレンブラック (AB) を添加し、攪拌・乾燥させることで活物質、固体電解質、導電助剤複合粒子を調製した。

1.2 解析用全固体正極ハーフセルの作製・評価

SEED 法による特性向上メカニズムを解析するために、露点 -80 °C 以下の Ar 雰囲気グローブボックス内で前述の SEED 法を用いて活物質:固体電解質:導電助剤が 90:10:3 wt.% とする正極合材 (以降 SEED (90-10) と略す) を作製した。また、比

図1 SEED法による複合活物質の調製方法



較材として同組成のボールミルを用いて調製した正極合材 (以降ボールミル (90-10) と略す) を作製した。この比較により、SEED 法が、固体電解質量が少なくリチウムイオン伝導経路の形成状態が性能を支配しやすい条件での、正極合材の性能に与える影響を評価した。

SEED (90-10) で得られた複合体に対し、活物質:固体電解質:導電助剤が 76:24:3 wt.% となるよう LPSI を後添加した正極合材 (以降 SEED+SE (76-24) と略す) を作製した。また、同組成の比較材としてボールミルを用いて調製した正極合材 (以降ボールミル (76-24) と略す) を作製した。これにより、正極合材中のリチウムイオン伝導経路を十分に確保し、イオン輸送抵抗の影響を低減した条件で評価を可能とし、SEED 法による特性向上がリチウムイオン伝導経路の確保にのみ起因するのか、それとも

G-2 充放電特性および内部抵抗の解析

放電容量評価の結果を図2に示す。ボールミル (90-10) の正極合材に対して、SEED (90-10) の正極合材の方が大きな放電容量を示すことがわかった。いっぽうで SEED+SE (76-24)、ボールミル (76-24) では放電容量に差はみられなかった。このことから、SEED 法により固体電解質を複合化することで少量の固体電解質でも正極合材内のリチウムイオン伝導経路を形成し、イオン輸送を促進することで放電容量が向上したと考えられる。固体電解質量が十分な系 (76-24) においては正極合材内でリチウムイオン伝導が律速段階ではなく放電容量に差が見られなかったと考えられる。

放電レート特性評価の結果を図3に示す。SEED (90-10)、SEED+SE (76-24) ともに、ボールミル混合品と比較して高レート放電時の容量維持率の向上が認められた。このことから SEED 法が正極合材内のリチウムイオン伝導経路を形成するだけでなく、活物質 / 固体電解質間の良好な接触界面を形成することにも寄与している可能性が示唆された。

交流インピーダンス測定結果と各周波数領域の抵抗成分の帰属を図4に示す。ボード線図からは 1 ~ 100 Hz オーダーと 100 Hz ~ 10 kHz オーダー、10 kHz ~ 1 MHz オーダーに位相遅れが確認された。これまでの当社の取り組みから、1 ~ 100 Hz オーダーの位相遅れは Li-In 電極の反応抵抗、100 Hz ~ 10 kHz オーダーの位相遅れは活物質 / 固体電解質界面での電

複合化状態や界面形成の改善に起因するのかを検討した。

解析用の正極ハーフセルは、作用極に作製した4種類の正極合材、対極には Li-In、固体電解質層には正極合材特性の解析を容易にするためにイオン伝導率の高い Li₆PS₅Cl を使用し作製した。

充放電試験はいずれも試験温度 25 °C で実施した。初めに、0.1C 定電流-定電圧充電、0.1C 定電流放電で3サイクルの充放電を行った。その後、セルを満充電状態に調整し交流インピーダンス測定 (電圧振幅 10 mV で周波数範囲 10 mHz ~ 7 MHz) を用いて内部抵抗評価を実施した。さらに 0.1C 定電流-定電圧充電、0.1 ~ 1.0C 定電流放電により放電レート特性を評価した。

荷移動抵抗、10 kHz ~ 1 MHz オーダーの位相遅れは電極合材内の電子伝導に関わる抵抗に帰属される^{4)~6)}。SEED 法を用いた正極合材において活物質 / 固体電解質の電荷移動抵抗の低下が認められ、このことから SEED 法による活物質 / 固体電解質間の良好なりチウムイオン伝導経路を形成し、電荷移動反応の促進が示唆された。

これらの結果から、SEED 法による固体電解質コーティングには、①良好なりチウムイオン伝導経路を形成し、イオン輸送を促

図3 放電レート特性評価

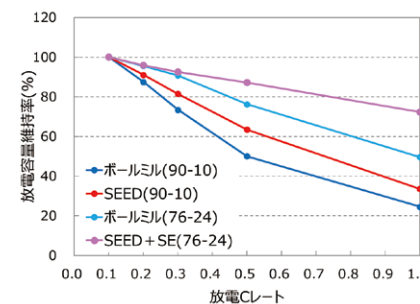


図2 放電容量評価

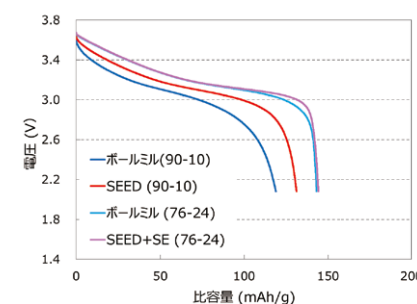
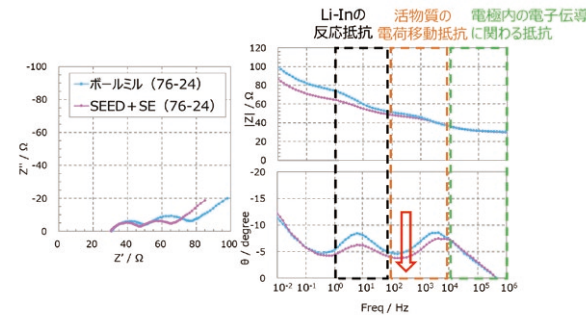


図4 交流インピーダンス測定による内部抵抗解析



進することによる電極合材内のリチウムイオン伝導抵抗を低下する②活物質/固体電解質間の良好な接触界面を形成し、電荷移動反応が促進され、界面での電荷移動抵抗が低下する両方の

効果があることが示唆された。これらを電極構造の観点から詳細に解析するため、「正極合材中のリチウムイオン伝導の解析」および「正極合材の構造解析」を実施した。

G-3 SEED 法による電池特性向上のメカニズム解析

3.1 正極合材中のリチウムイオン伝導の解析

正極合材中のリチウムイオン伝導抵抗 (R_{ion}) 解析は、液系リチウムイオン電池を対象に、対称セルでの交流インピーダンス測定と伝送線モデルをベースとした解析が行われている^{7)・8)}。しかし、全固体電池での R_{ion} 解析は活物質/固体電解質界面の接触状態が液系リチウムイオン電池とは異なることから、既存の解析手法をそのまま全固体電池に適用することが困難である。そこで、当社では全固体電池の活物質/固体電解質界面状態の影響によるインピーダンススペクトルの形状変化を考慮し、伝送線モデルを変形・拡張することで、全固体電池電極内の R_{ion} 解析を可能とした^{4)~6)}。また、本研究の R_{ion} 解析では正極合材に使用した LPSI 固体電解質が単体のインピーダンス測定において固体電解質粒子内の抵抗であるバルク抵抗 ($R_{ion\ bulk}$) と固体電解質粒子間の粒界抵抗 ($R_{ion\ gb}$) に起因する円弧成分が現れるため図5に示すように伝送線モデル中の R_{ion} 成分を $R_{ion\ bulk}$ と $R_{ion\ gb}$ の2成分としてフィッティング解析を行った⁹⁾。 R_{ion} 解析の結果を図6に示す。解析結果からはボールミル混合と比較しSEED法の方が正極合材内のリチウムイオン伝導抵抗が小さい傾向が見られ

図5 全固体電池の R_{ion} 解析に用いた伝送線モデル

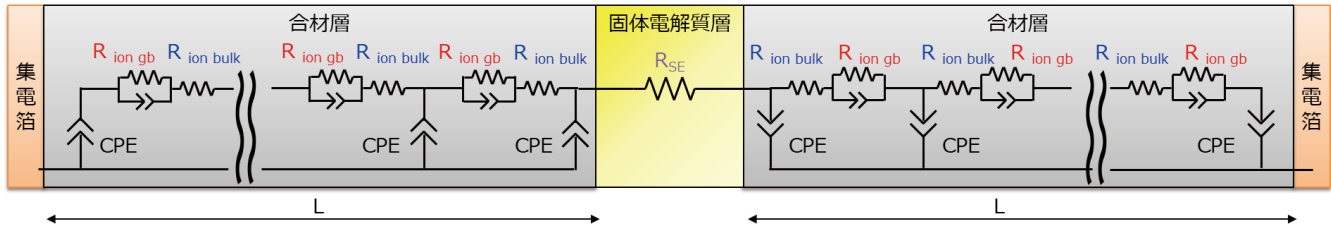


図6 正極合材中のリチウムイオン伝導抵抗 (R_{ion}) 解析結果

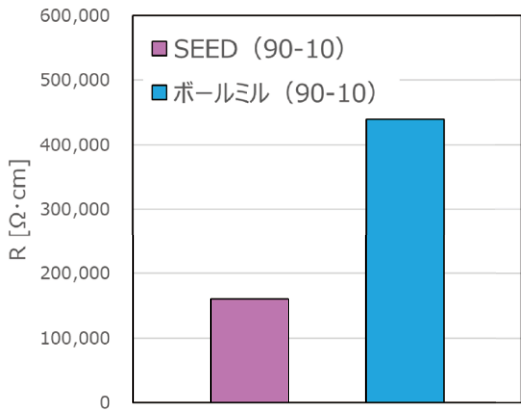
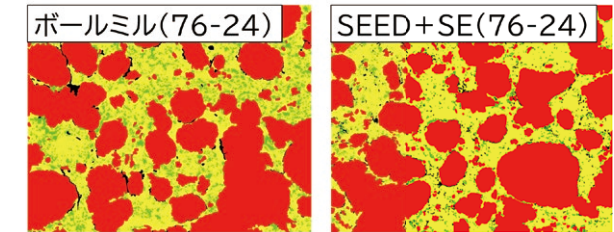


図7 正極合材層のセグメンテーション像



活物質：赤色、固体電解質：黄色、導電助剤：緑色、空隙：黒色

図8 活物質に対する各成分の接触割合

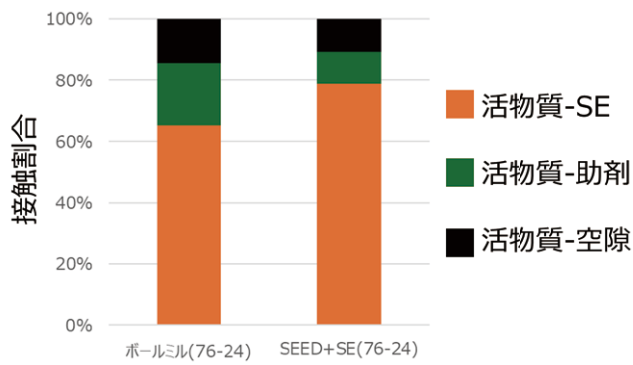
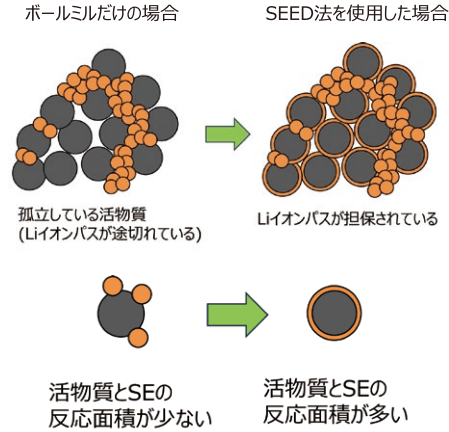


図9 SEED法による効果



3.3 解析のまとめ

これらの解析結果から明らかとなったSEED法の効果のイメージを図9に示す。SEED法により活物質表面に固体電解質をコーティングすることで、下記のような効果が得られることが明らかになった。

1. リチウムイオン伝導経路を形成し、孤立活物質や伝導経路の屈曲・狭さを低減することで、正極合材中のリチウムイオン伝導抵抗 (R_{ion}) が低下する。

本稿では、SEED法を用いて作製した全固体電池を対象に、充放電特性評価、電気化学解析および電極構造解析を組み合わせることで、電池特性向上メカニズムの検討を行った。

SEED法により、活物質周囲に固体電解質を配置することで、電極合材内のリチウムイオン伝導経路を形成し、イオン輸送を促進するとともに、活物質/固体電解質界面の接触状態が改善されることが示唆された。その結果、電極合材内のリチウムイオン伝導抵抗や活物質/固体電解質界面での電荷移動抵抗が低減し、電池特性の向上につながったものと考えられる。

全固体電池では、材料自体の特性に加えて、活物質、固体電解質、導電助剤の電極合材内での配置や接触界面の形成状態が電池性能に大きく影響する。本検討により、全固体電池の高性能化には、SEED法のような電極構造を意図的に制御するプロセス技術と、その構造を定量的に評価しメカニズムを解明する解析技術の両立が重要であることが示された。

当社では、全固体電池の試作から充放電評価、電気化学解析、電極構造解析までを一貫して行うことで、材料やプロセスが電極構造および電池特性に与える影響を多角的に把握し、全固体電池開発における課題解決に貢献していく。

SEED法を用いた試作を行うにあたり、貴重なご助言をいただいた豊橋技術科学大学の松田教授には深く感謝申し上げます。また、試作および評価にご協力いただいた松田研究室の関係者各位に厚く御礼申し上げます。

- 参考文献
- *1) J. Janek et al. : Nature Energy, 1, (2016), 16141
 - *2) R. Matsuda et al. : J. Ceram. Soc. Jpn.,126, (2018), p. 826-831.
 - *3) K. Hikima et al. : Chem. Commun., 60, (2024), p. 6813-6816.
 - *4) 阿知波敬ほか：第61回電池討論会, 2F06 (2020)
 - *5) 阿知波敬ほか：第64回電池討論会, 1A14 (2023)
 - *6) 野口和則ほか：こべるにくす, 58 (2024), p. 7-10
 - *7) K.Kisu et al. : J. Power Sources, 396, (2018), p.207-212.
 - *8) Z.Siroma et al. : J. Power Sources, 316, (2016), p.215-223.
 - *9) 吉村卓ほか：第66回電池討論会, 1A20 (2025)