

硫化物系全固体電池の試作・評価

Fabrication and Evaluation of All-solid-state Lithium Secondary Battery with Sulfide-based Solid Electrolytes

1. はじめに

JFE テクノリサーチ電池試作・解析センターでは、リチウムイオン二次電池およびリチウム電池部材を開発されるお客様向けの電池試作・評価サービスを行っている。今般、次世代電池の一つとして期待される硫化物系全固体電池の試作評価サービスを開始したので、当社で可能な電池試作・評価についてご紹介させていただく。

2. 硫化物系全固体電池試作技術

2.1 硫化物系全固体電池の特徴

現在、身近なスマートフォンから電気自動車までさまざまな分野に普及している液系リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを輸送するため、電解液として揮発性で燃えやすい有機溶媒を使用している。液系リチウムイオン二次電池は、大きな衝撃や破損により、もしくは高温などの特殊環境下では発煙・発火する可能性があることから、近年、電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池の研究開発が旺盛である。代表的な固体電解質として、難燃性および高電圧下での安定性を持つ硫化物系の固体電解質が注目されている。全固体電池は現行の電池より体積エネルギー密度も向上することから、電気自動車用途として大きく期待されている。

一方、硫化物系固体電解質は、主に3つの課題を有している。第一に「固体電解質は水分との反応により硫化水素が発生する」こと、第二に「粉体同士の接触構造であるため、界面抵抗が高くなり出力低下が懸念される」こと、第三に「活物質/固体電解質界面での化学反応等による異相形成によりLiイオン伝導が阻害される」ことが指摘されている¹⁾。これらの課題を克服するため、固体電解質材料の探索から製造方法の開発まで官民で積極的に取り組まれており、当社でもこうしたニーズに応えるべく硫化物系全固体電池の試作環境を構築した。

2.2 圧粉成型法による硫化物系全固体電池試作

当社の圧粉成型法による硫化物系全固体電池試作方法を紹介する。図1に硫化物系全固体電池のハーフセル構造の模式図を示す。硫化物系全固体電池の直径は、およそ

10 mm である。圧粉成型法は、比較的少量の粉体で評価できることが利点であり、特に活物質や固体電解質の材料評価に適している。固体電解質は、大気中の微量な水分と容易に反応し硫化水素を発生することから、当社では極低露点(-80℃以下)を維持できるグローブボックスを導入した。

2.2.1 硫化物系固体電解質の合成方法

硫化物系固体電解質は、 Li_2S と P_2S_5 をボールミルでメカニカルミリング処理することで合成する。メカニカルミリング処理の条件を変えることにより、粒径のサイズを制御する。

2.2.2 圧粉成型硫化物系全固体電池の組立方法

硫化物系全固体電池の組み立ては以下による。まず、硫化物系固体電解質を図1に示す筒内に投入しハンドプレス機により加圧する。正極層(Cathode composite)は、正極活物質、導電助剤、硫化物系固体電解質を乾式で混合し、さらに、硫化物系固体電解質層(Sulfide-based solid electrolytes layer)に注入し加圧することで得ることができ。対極には、In-Li合金を使用する。硫化物系全固体電池は、一定荷重で拘束し密閉容器に封入する。

2.3 試作・評価結果

図2に、硫化物系全固体電池正極ハーフセルの初回の充放電曲線を示す。N数は2で評価した。正極活物質には、抵抗層生成を抑制するための表面コーティングを施したものと、同じ正極活物質で表面コーティング無しのものとの2種類を用いて比較した。初回充電時の電流値は、1/20 C とした。表面コーティングを施すことにより、充電容量が120 mAh/g から150 mAh/g と増加した。また放電容量は、

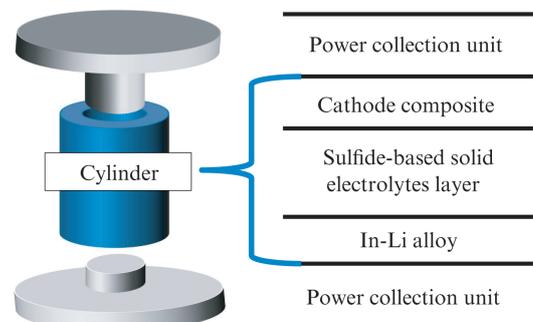


図1 全固体電池ハーフセル構造模式図

Fig. 1 Schematic diagram of structure of all-solid-state lithium secondary battery with sulfide-based solid electrolytes in half-cell

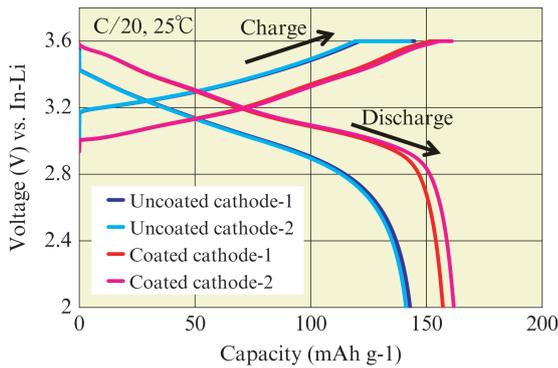


図2 硫化物系全固体電池ハーフセルの初期充放電曲線

Fig. 2 Typical charge/discharge curves about all-solid-state lithium secondary battery with sulfide-based solid electrolytes in half-cell

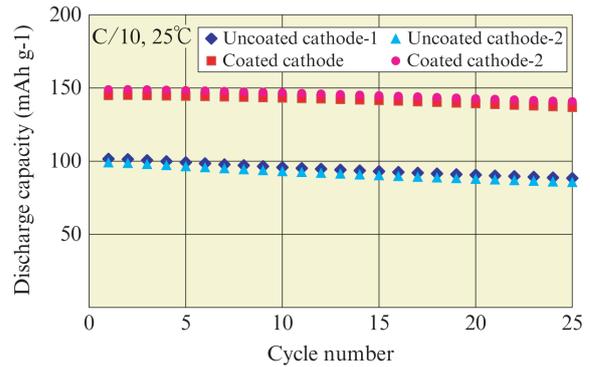


図4 硫化物系全固体電池ハーフセルのサイクル特性例

Fig. 4 Cycle performance of all-solid-state lithium secondary battery with sulfide-based solid electrolytes in half-cell

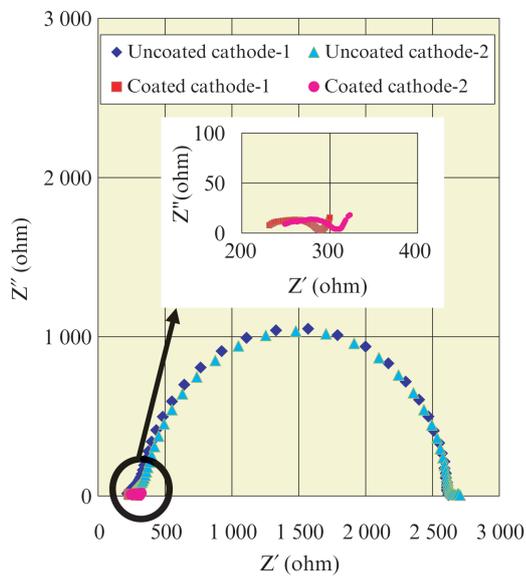


図3 SOC50%における硫化物系全固体電池ハーフセルの交流インピーダンス測定結果

Fig. 3 Impedance of all-solid-state lithium secondary battery with sulfide-based solid electrolytes in half-cell at SOC50%

140 mAh/g から 155 mAh/g に増加した。

図3に初期充放電試験後の充電状態が50%の状態での交流インピーダンス測定結果を示す。表面コーティングを施すことにより、反応抵抗成分の抵抗値が大きく減少した。

図4に硫化物系全固体電池ハーフセルのサイクル特性例を示す。電流値は、1/10 Cとした。表面コーティングを施すことにより、25サイクル目の放電容量は約90 mAh/gから約140 mAh/gに増加した。これらの結果は、正極活物質の表面コーティングが低抵抗化とサイクル特性向上に寄与していることを示している。当社における圧粉成型法による全固体電池のセル試作は、正極活物質のコーティング評価にも有用な手法であると考えられる。

3. おわりに

本稿では、圧粉成型法による硫化物系全固体電池の試作技術の概要について紹介した。JFEテクノリサーチ電池試作・解析センターは、更なる全固体電池の電池試作ニーズに応えるため、塗工方式による電池試作の検討およびラミネートセル開発を進めている。今後も様々な電池の試作技術を高め、お客様にご満足いただけるよう研究開発を進めていく所存である。

参考文献

- 1) たとえば、全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス、評価技術、技術情報協会、2020、490p.

〈問い合わせ先〉

JFEテクノリサーチ 営業本部 TEL: 0120-643-777
 電池試作・解析センター TEL: 043-262-2490
 ホームページ: <http://www.jfe-tec.co.jp>