



高温耐久性に優れる高出力全固体電池

上村 卓*・後藤 和宏・小川 光靖
原田 敬三

High-Power All-Solid Secondary Battery with High Heat Resistance — by Takashi Uemura, Kazuhiro Goto, Mitsuyasu Ogawa and Keizo Harada — We have developed an all-solid lithium-ion secondary battery consisting of a sulfide-based thin film electrolyte and pellet-type electrodes. The safety of lithium-ion batteries is significantly increased by replacing the electrolyte solutions with flame-retardant solid electrolytes. This battery has high performance characterized by a high discharge rate and excellent high-temperature cycle property. The battery showed a discharge capability of 10C for one minute and capacity maintenance rates of 90% after 1500 cycles at 60°C, 90% after 500 cycles at 80°C, and 70% after 500 cycles at 150°C. We conclude that the thin film electrolyte has improved both the discharge rate and high-temperature cycle performance.

Keywords: all-solid secondary battery, sulfide-based thin film, discharge rate, high-temperature cycle performance

1. 緒言

従来から二次電池は主に携帯型の電子機器用の電源として幅広く利用されており、現在は高エネルギー密度のリチウムイオン電池に関する研究開発が盛んである。更にリチウムイオン電池を車載電池にも適用する動きも活発になり、従来以上に安全性の向上が重要視されている。しかしリチウムイオン電池は可燃性の有機電解液を使用することに伴う発火および爆発の恐れがあるため、電解液を難燃性の電解質に置き換えることにより安全性を飛躍的に向上させる試みが多数なされている^{(1)~(3)}。その中でも、室温から360°Cという高温まで幅広い熱的安定性を有し⁽³⁾、室温で 1×10^{-3} S/cm以上の高いリチウムイオン伝導性を有するLi₂S-P₂S₅系の硫化物固体電解質⁽⁴⁾を適用できる全固体型のリチウム二次電池（以後全固体電池）が次世代型蓄電池として特に有望視されている。ただし、電解液を用いない全固体電池では電極活物質と固体電解質との界面における接触を確保し難い問題と、特に正極活物質と固体電解質の接触界面でリチウムイオンの移動度が極端に低下して抵抗が高くなり出力特性が低下する問題とがある^{(5)~(7)}。前者の接触面積の問題は特にバルク型全固体電池で特に顕著であり、緻密で欠陥のない電極や固体電解質層の形成が重要となる。後者の問題に対しては活物質表面をリチウムイオン伝導性酸化物の緩衝層（以後中間層）で被覆すれば界面抵抗を効果的に低減できることがわかっている⁽⁸⁾。また、固体電解質層の薄肉化による抵抗低減も出力特性向上のためには有効であり、我々は正極、固体電解質、負極を全て薄膜積層した構造の全固体電池を試作し、500サイクルの充放電でも固体電解質膜の性能が維持されることを確認している^{(9)~(11)}。また粉末合剂正極上に固体電解質膜を設け

た全固体電池についても報告例がある⁽¹²⁾。

本報では、粉末成形体の正負極の間に気相法による硫化物固体電解質薄膜を配した新構造の全固体電池を試作し、出力特性や高温サイクル特性を評価した結果を報告する。

今回報告の電池構造では、固体電解質薄膜化により正負極間距離が近くなるため高出力化が期待できる。

また粉末成形体の正負極それぞれに固体電解質薄膜を設けてから一体化することで、正負極間の固体電解質層の貫通欠陥が減少し緻密な電池構造が可能となるため、リーク電流が抑制され優れた高温耐久性が期待できる。

2. 全固体電池の試作と評価方法

2-1 電極材料の準備

正極活物質にはLiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂、負極活物質にはカーボン添加Li₄Ti₅O₁₂、固体電解質はLi₂S-P₂S₅系のガラスセラミックス粉末を用いた。活物質粉末と固体電解質粉末の混合体を電極材として用い、正極材にはLi:Pモル比が8:2である80Li₂S-20P₂S₅固体電解質、またはLi:Pモル比が7:3である70Li₂S-30P₂S₅固体電解質を用い、負極合剂には70Li₂S-30P₂S₅固体電解質を用いた⁽¹³⁾。

全てのサンプルの正極活物質に中間層として、LiNbO₃をコートした。中間層形成は高田らの文献⁽⁸⁾と同様の手法を用いており、転動流動コーティング装置MP-01（株式会社パウレック製）を用いた。中間層の原料としては各金属元素のアルコキシド溶液を用いており、リチウム源としてはエトキシリチウム（構造式：Li(OC₂H₅))を5wt%含有するエタノール溶液を用い、ニオブ源としてはペンタ

エトキシニオブ（構造式： $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ，純度4N）を用いた。装置に投入した500gの $\text{LiNi}_{0.08}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ に対して、エトキシリチウム5wt%エタノール溶液とペンタエトキシニオブとを所定比に混合した溶液を80°Cの空气中で1g/minの速度で噴霧しコーティングを実施した後、大気下300°Cで30分間の熱処理を行い、中間層 LiNbO_3 を得た。中間層と正極活物質の元素比率はICP発光分光分析（Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES）により調べた。コーティング前後の粒子表面の形態変化は電界放射型オージェ電子分光測定（Field Emission Auger Electron Spectroscopy, FE-AES）で調べた。負極活物質には中間層などを形成していない。

2-2 電池試作と評価 粉末電極については、露点-55°C以下のドライルーム内で活物質粉末と固体電解質粉末をよく混合した後、金型に入れプレスして成形した。電極内部の様子は集束イオンビーム（Focused Ion Beam, FIB）による断面加工後に走査イオン顕微鏡像観察（Scanning Ion Microscopy, SIM）で確認した。なお、電極作製時に集電体として金属Al板を一緒にプレスしている。

バルク電極には正負極両方に固体電解質薄膜を成膜した。この硫化物固体電解質薄膜は Li_2S と P_2S_5 を出発物質にして真空蒸着法（Vacuum Deposition）により5μm厚に成膜した。正負のバルク電極の硫化物固体電解質薄膜側を貼り合わせて加圧し電極を一体化させた。貼り合わせた面積は直径10mmの領域であり、電池容量密度などはこの面積を基準に算出した。

各電池の出力特性やサイクル特性を調査するときの充放電試験は全て定電流充放電試験で実施した。また充電前後に交流インピーダンス測定を実施し、測定条件は交流振幅が10mVで周波数の範囲を10mHz～100kHzとした。

3. 結果と考察

3-1 電極材料観察結果 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正極活物質粉末に LiNbO_3 中間層をコーティングした後にICP分析で元素比率を調べた結果、コート済み粉末100mg中に含まれるNiとNbの元素重量はそれぞれ48mg, 0.85mgであった。粉末の比表面積（ $0.41\text{m}^2/\text{g}$ ）と中間層の理論密度から平均厚みを算出すると7.2nmであった。図1に示すオージェ分光分析による元素マッピングから中間層 LiNbO_3 の被覆率は80%程度あると見積もられた。全固体電池において、正極活物質 LiCoO_2 に対する中間層 LiNbO_3 や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の厚みは5nm～7nm程度が適正であることや⁽⁵⁾、⁽⁶⁾、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ に対する中間層 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の厚みは5nm程度が適正であること⁽⁸⁾がそれぞれ既に報じられており、本報における $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ に対する中間層 LiNbO_3 の上述の厚みはこれら先行事例と近い値であり界面抵抗低減の効果が十分期待できると言える。

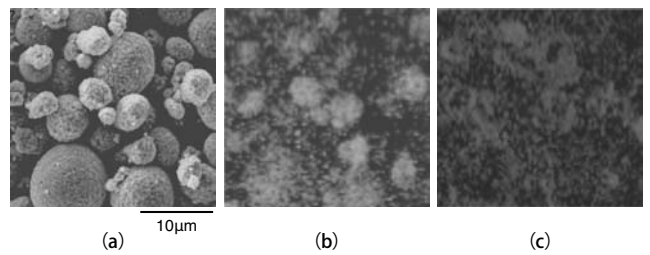


図1 LiNbO_3 層被覆正極粉末のSEM像と元素分布
(a) SEM像、(b) Nb元素分布、(c) Ni元素分布

図2に示す断面FIB-SIM像から、プレス成型した電極材内部が緻密であり正負極活物質と固体電解質との間で良好な接触がとれていることがわかる。両活物質とも1μm以下の一次粒子と6μm程度の二次粒子が観測されている。固体電解質粒子間では境界すら見えないほどであり、固体電解質粒子間での接触抵抗はかなり小さいと思われる。

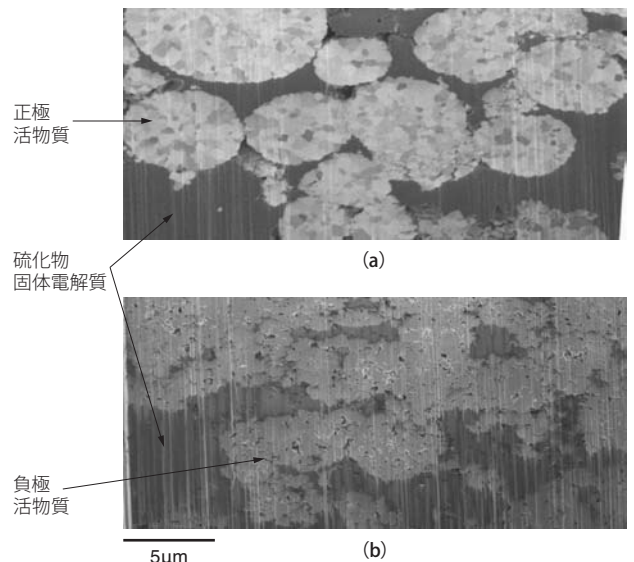


図2 粉末プレス成型したバルク電極の断面FIB-SIM像
(a) バルク正極断面、(b) バルク負極断面

3-2 出力特性 正極側の固体電解質に80 Li_2S -20 P_2S_5 固体電解質、負極側の固体電解質には70 Li_2S -30 P_2S_5 固体電解質を用いた電池の充放電特性を調べた。室温25°C、充電電流0.1C（ $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ ）で充電し、異なる電流値で放電した結果を図3に示す。10C（ $30\text{mA}/\text{cm}^2$ ）という高電流密度でも15秒の放電が可能であり、6.4mAh/gの放電容量が得られた。

更に正負極側両方に70 Li_2S -30 P_2S_5 固体電解質を用いた電池を試作した。室温25°C、充電電流0.1C（ $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ ）で充電し、異なる電流値で放電した結果を図4に示す。正

極側に 80Li₂S-20P₂S₅ 固体電解質を用いたセルに比べ、5C, 10C といった高レート放電時の容量が向上しており 10C (30mA/cm²) で 1 分間の放電が可能であり、25.7mAh/g の放電容量が得られた。固体電解質を圧粉体でイオン伝導度評価したところ 80Li₂S-20P₂S₅ 固体電解質のイオン伝導度 4 × 10⁻⁴ (S/cm) に対し、70Li₂S-30P₂S₅ 固体電解質のイオン伝導度 1 × 10⁻³ (S/cm) と高いため、容量が向上したと考えている。

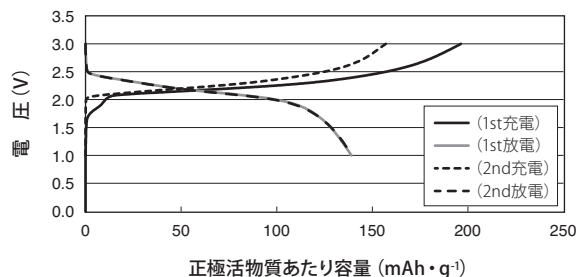


図5 1st、2ndサイクルの充放電カーブ

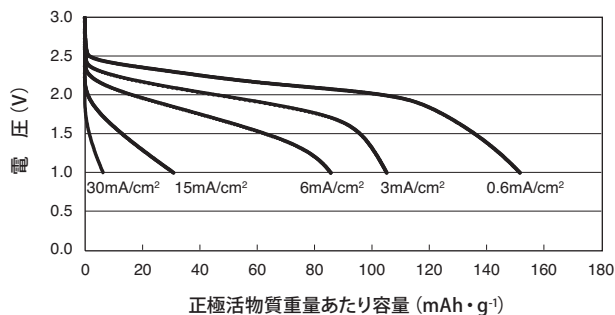


図3 放電カーブのレート特性
(正極側 80Li₂S-20P₂S₅、負極側 70Li₂S-30P₂S₅)

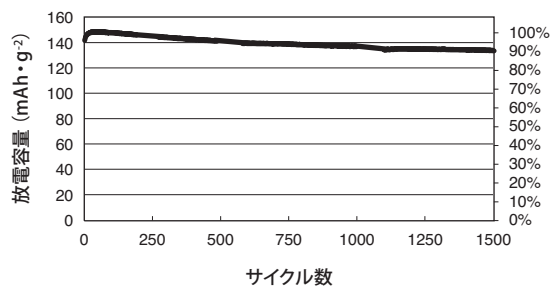


図6 60°Cにおける放電容量のサイクル依存性

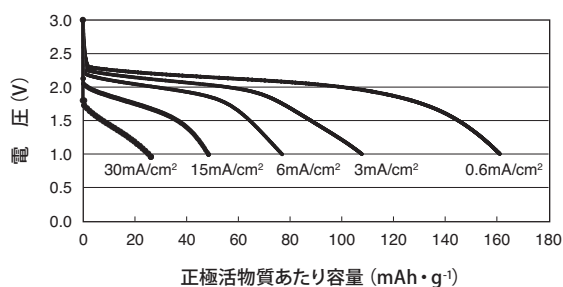


図4 放電カーブのレート特性
(正極側 70Li₂S-30P₂S₅、負極側 70Li₂S-30P₂S₅)

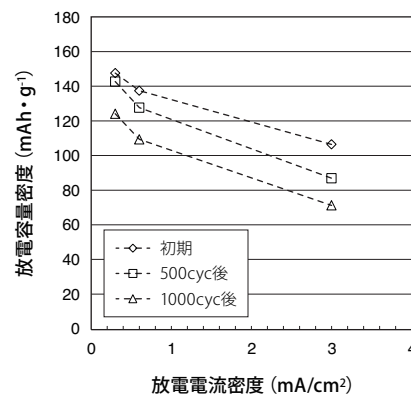


図7 室温での放電レート特性
(60°Cサイクル試験：初期、500cyc後、1000cyc後)

3-3 高温耐久性 正極側固体電解質に 80Li₂S-20P₂S₅ 固体電解質、負極側固体電解質に 70Li₂S-30P₂S₅ 固体電解質を用いた電池を充放電試験した結果を図5に示す。1サイクル目の電流効率73%、2サイクル目には電流効率94%であり148mAh/gの放電容量が得られた。

この電池を60°Cで1C (3mA/cm²) にて3V-1Vのカットオフ電圧にてサイクル充放電したところ、図6のような容量維持率依存性が得られた。5サイクル目で最大の放電容量149mAh/g (100%) を示し、500サイクル経過時点で143mAh/g (96%)、1000サイクル経過時点で137mAh/g (92%)、1500サイクル経過時点でも134mAh/g (90%) の放電容量が得られており、良好なサイクル特性を示した。

60°Cで500および1000サイクル経過後、室温に温度を下げた後、測定した放電レート特性を図7に示す。1000サイクル後でも初期の6割以上の1C放電容量が得られている。

これらの放電レート特性評価直後に測定したインピーダンスのナイキストプロットが図8で、抵抗成分R1の変化はほとんどなく、主に抵抗成分R2のみが若干増加している。従来の検討より、抵抗成分R1は固体電解質薄膜部分の抵抗、抵抗成分R2は固体電解質/電極粉末界面の抵抗であることがわかっている。つまり放電レート特性の低下要因は活物質と固体電解質界面における抵抗増加であり、固体電解質薄膜のイオン伝導度は初期状態のまま保持されている。

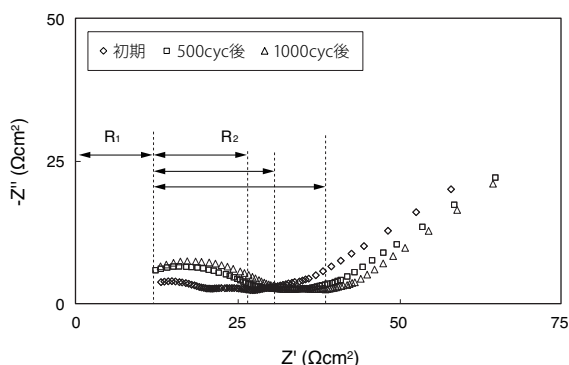


図8 室温での交流インピーダンス測定結果
(60°Cサイクル試験：初期、500cyc後、1000cyc後)

高温での劣化メカニズムについて、特に正極活物質と硫化物固体電解質界面で異相が形成され、界面抵抗が大きく増加することが既に報告されている⁽¹⁴⁾。そこで界面での異相形成を調査するため、60°Cで500cyc充放電させた後に正極活物質/固体電解質界面のTEM-EDX分析を実施した。

図9に結果を示すが、特に界面での異相形成は観測されていない。但し界面の固体電解質側に若干酸素が拡散し、硫黄濃度が減少しているように見える。サイクル試験前はこのような酸素拡散は確認できておらず、サイクル試験中に正極材から放出された酸素と考えている。正極材は過充電時に酸素を放出して分解しやすくなることから、こうした要因でサイクル試験中に界面抵抗が増加し、放電レート特性が低下したものと考えている。また界面抵抗増大に関連する物理的要因としては、電極活物質粉末の充放電時の体積変化による界面空隙形成の問題も考えられるが、特に負極活物質のLi₄Ti₅O₁₂は充電深度を0%～100%の範囲で変化させても体積がわずか0.2%変化する程度であり⁽¹⁵⁾、こうした物理的要因が抵抗上昇の主要因とは考えにくい。

結論として図6、7に示すような高い放電レート特性と

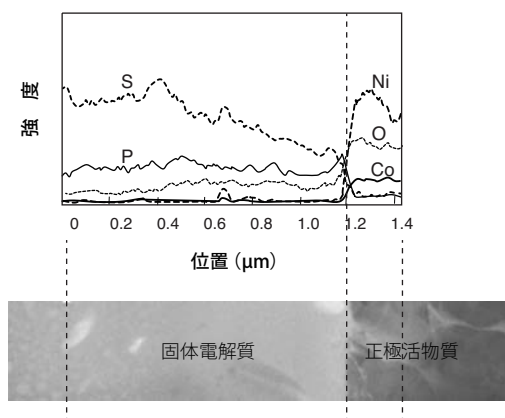


図9 正極活物質/固体電解質粉末界面のTEM-EDX結果
(60°C 500cyc 駆動後)

長期的サイクル特性を両立できるような報告はこれまでに無く、真空蒸着法で作製した緻密な固体電解質薄膜によるところが大きいと言える。また充電時に酸素放出しにくい正極活物質を選択することで、更なる高温でのサイクル特性向上が期待できる。

また同じく正極側に80Li₂S-20P₂S₅固体電解質を用いた全固体電池を用いて、80°C、150°Cの高温でサイクル充放電した場合の放電容量推移を調べた。80°Cでのサイクル試験の条件は電流値が1C (3mA/cm²)でカットオフ電圧を3V-1Vとし、150°Cでのサイクル試験の条件は電流値が3C (9mA/cm²)でカットオフ電圧を2.7V-1Vとした。これら高温で評価した結果を図10に示す。80°Cでは初期放電容量158mAh/g (100%)に対して500サイクル後でも142mAh/g (90%)の放電容量が、150°Cでは初期放電容量155mAh/g (100%)に対して500サイクル後でも108mAh/g (70%)の放電容量が得られており、150°Cでも500サイクルの充放電駆動に十分耐え得ることを確認した。

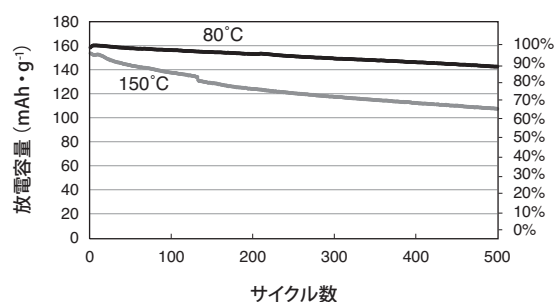


図10 80°Cと150°Cにおける放電容量のサイクル依存性

4. 結 言

全固体電池の分野では、近年、高い電流密度でも放電可能なことを示した先進的な文献も多く存在するが^{(8)、(16)}、これらの先行文献と比較して、本報は室温で高容量(約2.8mAh/cm²)・高出力でありながらも長寿命であることを低加圧のコイン電池で実証した点で先進的な成果と言える。

また、全固体電池の構成要素毎の耐熱性を調べた文献は種々あるが、それらを組み合わせて電池駆動させたデータの報告は少なく、本報では150°Cという過酷な温度環境にあっても全固体電池で500サイクルの充放電を繰り返すことが十分可能であるということを実証した。こうした電池特性を実現するには正極活物質への中間層被覆による界面抵抗低減に加え、固体電解質層の薄膜化によるバルク抵抗低減の効果が非常に大きいと考えられる。

参 考 文 献 -----

- (1) K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, Solid State Ionics 86 (1996) 877-882
- (2) R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto, T. Nohira, J. Chem. Eng. Data, 53 (2008) 355
- (3) A. Hayashi, J. Ceram. Soc. Jap. 115 (2007) 110-117
- (4) N. Kayama, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, Nature Materials 10 (2011) 682-686
- (5) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, Adv. Mater. 18 (2006) 2226-2229
- (6) N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, Electrochemistry Communications 9 (2007) 1486-1490
- (7) K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, K. Fukuda, I. Sakaguchi, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, Solid State Ionics 179 (2008) 1333-1337
- (8) Y. Seino, T. Ota, K. Takada, J. Power Sources 196 (2011) 6488-6492
- (9) M. Ogawa, R. Kanda, K. Yoshida, T. Uemura, K. Harada, J. Power Sources 205 (2012) 487-490
- (10) N. Ota, N. Okuda, K. Emura and A. Yamakawa, SEI technical review 61 (2006) 41-47
- (11) M. Ogawa, K. Yoshida and K. Harada, SEI technical review 74 (2012) 88-90
- (12) A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago, Electrochemistry 80 (2012) 839
- (13) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, Adv. Mater. 17 (2005) 918
- (14) A. Sakuda, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Chem. Mater. 22 (2010) 949
- (15) S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 857-861
- (16) A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, Electrochem. Solid-State Lett. 11 (2008) A1-A3

執 筆 者 -----

上村 卓* : エレクトロニクス・材料研究所
グループ長



後藤 和宏 : エレクトロニクス・材料研究所



小川 光靖 : エレクトロニクス・材料研究所 主査



原田 敬三 : 研究統轄部 主幹



* 主執筆者