

全固体電池の研究開発に資する分析技術

Analytical Techniques Contributing to the Research and Development of All-Solid-State Batteries

坪田 隆之

TSUBOTA Takayuki

株式会社コベルコ科研
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 室長
博士(理学)

Manager
EV Battery Analysis & Evaluation section
EV Battery Solution Center
Kobelco Research Institute, inc.
Doctor of Science



走行中CO₂削減のために、自動車のEVシフトが世界的に加速しており、二次電池の需要が高まっている。高いリチウムイオン伝導を発現する固体電解質を用いた全固体電池の研究開発が進められており、その開発動向と課題について概説する。全固体電池の実用化には大気非暴露に対応した分析技術が必須であり、固体電解質の化学状態・構造解析や、全固体電池における固体粒子間の接合界面の観察技術や電子導電パス解析など、総合的な分析評価・解析技術が重要となる。

The worldwide shift to EVs in automobiles is accelerating in order to reduce CO₂ during driving, and the demand for rechargeable batteries is increasing. Research and development of all-solid-state batteries using solid electrolytes that exhibit high Li ion conduction is underway, and this paper outlines the development trends and challenges. Analytical technology corresponding to non-atmospheric exposure is essential for the practical application of all-solid-state batteries. Comprehensive analytical evaluation and analysis techniques are important, including chemical state and structural analysis of solid electrolytes, observation techniques for the junction interface between solid particles in all-solid-state batteries, and electronic conductivity path analysis.

はじめに

2015年に開催されたCOP21(国連気候変動枠組み条約第21回締約国会議)にてパリ協定が採択されて以降、世界は脱炭素社会の実現に向けて大きく舵を切った。我が国においては、2020年10月に「2050年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現」が宣言された。カーボンニュートラルとは、温室効果ガスの排出量と吸収量を均衡させ、実質ゼロとすることを意味している。同年12月には「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定されている。

エネルギーの脱炭素化には電化・水素化・カーボンリサイクル燃料の活用などがあるが、電化の推進には蓄電池が不可欠である。自動車産業においては、欧州連合(EU)では、2035年にガソリン車などの内燃機関車の販売を事実上禁止することで合意した。我が国においても2021年に「2035年までに乗用車新車販売で電動車100%を実現する」方針が示された。ここでの電動車とは電気自動車(EV)ハイブリッド車(HV)、プラグインハイブリッド車(PHEV)、燃料電池車(FCV)である。こうした脱炭素を背景に、自動車産業に

おいてはEVシフトが加速している。

EVには液系リチウムイオン二次電池が主に使用されているが、電池性能が航続距離や加速など車両性能に与える影響が大きいため、高容量化や高入出力化、耐久性向上のために正負極の活物質やセパレータ、電解液などの材料開発が進められている。しかしながら、液系リチウムイオン二次電池のエネルギー密度は250 Wh/kg程度が限界と言われており、さらなる高エネルギー密度となる新型電池が求められている。ポストリチウムイオン電池としてナトリウムイオン電池や、カルシウムイオン電池などの多価カチオン電池などが検討されている。

近年、高リチウムイオン伝導体である硫化物系固体電解質の開発が盛んに進められており、液系リチウムイオン電池を凌ぐエネルギー密度が期待できる新型電池として全固体リチウムイオン電池が注目され、実用化に向けた研究開発が進められている。

コベルコ科研では、リチウムイオン二次電池の試作・内部

抵抗解析技術、電池解体・機器分析による部材の劣化解析技術、コンピューターシミュレーション技術、安全性評価技術を保有しており、二次電池の総合評価・分析解析技術を構築している。全固体電池においても固体電解質の合成から電池試作・評価技術を有しており、全固体電池の研究開発を支援している。

本稿では、全固体電池の研究開発に必要な分析技術について、株式会社堀場製作所との連携事例を中心に報告する。

全固体リチウムイオン電池の特徴と課題

全固体リチウムイオン電池は、電解液を高イオン伝導体である固体電解質に置き換え、正極合材層、固体電解質層、負極合材層がすべて固体で構成されていることが特徴である。固体電解質は主に $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)に代表される硫化物系^[1-7]と、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)に代表される酸化物系^[8]に大別される。電解液と比較して高電位での電気化学的安定性を有している固体電解質を選択することで、液系電池では適用が難しかった $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などの5V級活物質を使用することができ、エネルギー密度を上げることができる。

また、良好な入出力特性も期待されている。電解液ではリチウムイオンに加えてアニオンも伝導に寄与するため輸率が低くなるが、固体電解質のアニオンは骨格を形成しているのみで伝導には寄与しない。つまり固体電解質はリチウムイオンのシングル伝導体であり輸率は1となるため高いイオン伝導率となる。

硫化物ガラス電解質の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ^[1,2]や、結晶性電解質の $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)^[3-5]、アルジェロダイト型 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl, Br, I)^[6,7]に代表される硫化物系固体電解質はイオン伝導性に優れ、有機電解液を超える 10^{-2} S/cmオーダーのイオン伝導率を示す固体電解質も報告されている。当社にて合成した固体電解質のイオン伝導率をFigure 1(a)に示す^[9]。結晶性電解質を代表してアルジェロダイト型硫化物系固体電解質の $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の結晶構造をFigure 1(b)に示す。塩化物イオンは面心立方格子(4a, 4c)を形成し、リチウムイオンは四面体位置にランダムに分布している。Pは四面体サイト(4b)を占有し、Sは PS_4^{3-} 四面体ユニットを形成した構造となっている。

全固体リチウムイオン電池は高エネルギー密度化や高入出力特性が期待される一方で、実用化には材料や製造プロセスに課題があり、その観点から研究開発が進められている。全固体電池は構成要素がすべて固体であるが故に、固体電解質と活物質界面との良好な接合界面を形成し維持することが求められる。電池の成型時の変形や、充放電に伴う活物質の膨張収縮に追従することが重要であり、柔軟な変形能力を持つ硫化物系固体電解質を用いた全固体電池の開発が車載用途を中心に進められている。硫化物系固体電解質は反応性が高く、大気中の水分により容易に加水分解し硫化水素が発生するため、厳密に水分管理された低露点Ar雰囲気グローブボックス中にて取扱う必要がある^[10]。各種分析においてもサンプリングから分析機器までの輸送、測定まで一貫して大気非暴露の取扱いが必須となる。全固体電池の研究開発に必要な分析技術の一覧をTable 1に示す。

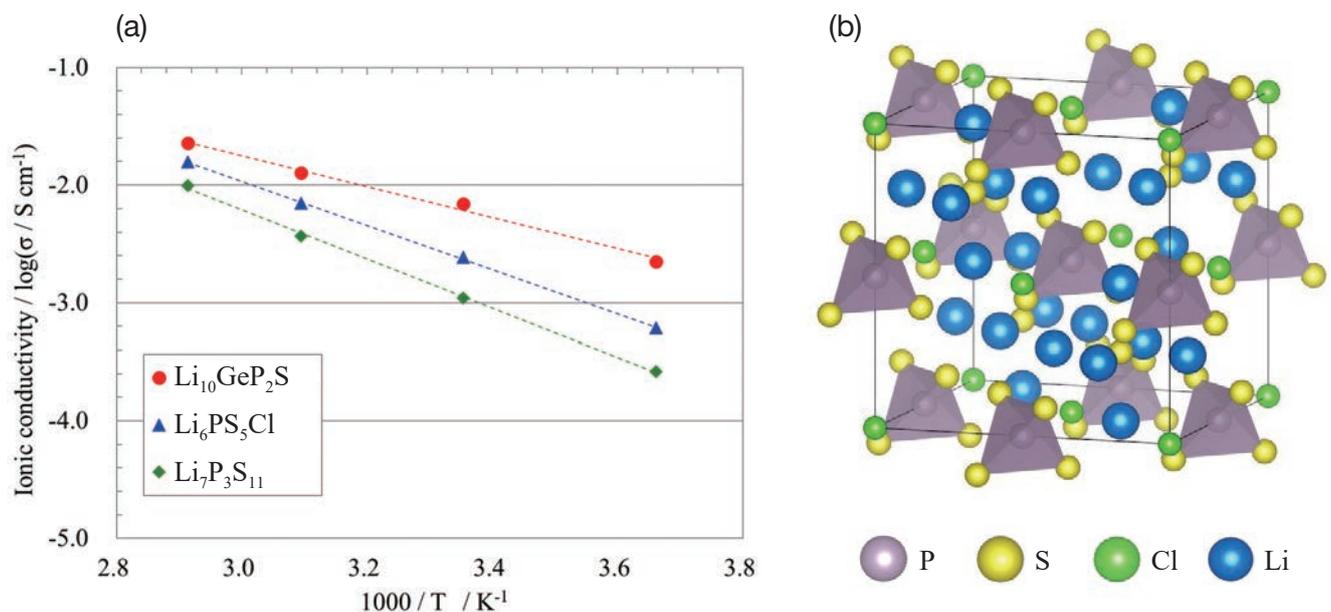


Figure 1 (a) Ion conductivity of sulfide-based solid electrolytes. (b) Crystal structure of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid electrolytes.

Table 1 Analysis technology for secondary batteries.

Development issues		Focus points	Analytical methods
Optimization of solid-state electrolytes	Improvement of ionic conductivity	<ul style="list-style-type: none"> Crystal structure Chemical state 	<ul style="list-style-type: none"> XRD, in-situ XRD Raman, in-situ Raman
	Improvement of stability	<ul style="list-style-type: none"> Atmospheric stability 	<ul style="list-style-type: none"> Exposure test + Gas analysis
Optimization of the coating layer	Improvement of coverage Homogenization of the coating	<ul style="list-style-type: none"> Coverage, uniformity 	<ul style="list-style-type: none"> XPS, TOF-SIMS
Optimization of electrode and cell structures	Improvement of the dispersibility of materials	<ul style="list-style-type: none"> Dispersion state, unevenness 	<ul style="list-style-type: none"> SEM + image analysis
	Improvement of the flowability of materials	<ul style="list-style-type: none"> Flowability, adhesion 	<ul style="list-style-type: none"> Flowability test
	Understanding of material and electrode strengths	<ul style="list-style-type: none"> Crushing strength, hardness Modulus of elasticity 	<ul style="list-style-type: none"> Crushing test, Nanoindentation SPM, Nanoindentation
	Improvement of the adhesion of each layer	<ul style="list-style-type: none"> Interface adhesion 	<ul style="list-style-type: none"> SAICAS, peel test
	Optimization of Li ion and electron paths	<ul style="list-style-type: none"> Electrode structure observation Effective conductivity analysis 	<ul style="list-style-type: none"> 3D-FIB-SEM Image analysis Symmetric cells + resistance analysis
Battery characteristics Optimization of battery characteristic control and management	Understanding of battery characteristics	<ul style="list-style-type: none"> Cycle characteristics, temperature characteristics 	<ul style="list-style-type: none"> Creating prototype cells + charge/discharge test
	Clarification of the degradation mechanism	<ul style="list-style-type: none"> Composition distribution in the electrode Chemical state distribution in the electrode Reaction phase at the interface between solid electrolyte and active material Valence and local structure of active material Morphological changes during charge/discharge 	<ul style="list-style-type: none"> GD-OES Diagonal cutting XPS Cryo biaxial Cs-STEM XAFS/Synchrotron radiation In-situ SEM
	Understanding of thermal properties	<ul style="list-style-type: none"> Thermal conductivity Specific heat 	<ul style="list-style-type: none"> Hot disk method, heat transfer analysis DSC, external heating evaluation of cells
	Understanding of safety	<ul style="list-style-type: none"> Reaction heat evaluation 	<ul style="list-style-type: none"> DSC Safety test

固体電解質合成におけるラマン分光法の活用

固体電解質の合成は、固相プロセスと液相プロセスに大別される。固相プロセスに代表されるメカニカルアロイング(MA)は、機械的にエネルギーを加えることにより化学反応を促進させ、非晶質や熱力学的準安定相の固体電解質を得る手法である。一方、液相プロセスは、出発原料を有機溶媒に浸漬し、加振や攪拌により化学反応を促進した後に、加熱により有機溶媒を揮発させ固体電解質を得る手法である。今回は固相プロセスを採用し、車載用全固体電池への適用が検討されているアルジェロダイト型硫化物系固体電解質 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の合成を行った。露点 -70°C 以下の Ar 雰囲気グローブボックス中で出発原料を $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{LiCl} = 0.625 : 0.125 : 0.25$ at%のモル比にて混合した後、遊星型ボールミルを用いたMAプロセスにより前駆体を調整した。MA時間は5 h, 13 h, 20 h, 30 hとした。

MAプロセス中の化学結合状態の把握は、化学反応の進行状況を知る上で極めて重要である。X線回折(XRD: X-ray Diffraction)による結晶構造解析結果をFigure 2(a)に示す。前駆体合成が進むほど Li_2S , LiCl の原料由来のピークが減少するが、アモルファス化も進行するためXRDでの状態帰属が困難となる。つまり結晶性評価が得意なXRDでは化学反応の進行状況が判断できず、MAプロセス後の熱処理により結晶化した後で、XRDやイオン伝導率測定により評価することとなる。その後にMA時の化学反応不足が判明し

た場合には、大きくやり直しの工数が発生し、製造現場においては生産性を低下させることとなる。そこで当社と堀場製作所は、MA後の固体電解質についてインラインで評価可能な小型ラマン分光装置の検討を進めている。ラマン分光法はラマン散乱光を用いて物質の評価を行う振動分光法である。散乱光には入射光と同波長のレイリー散乱光に加え、入射光と物質の相互作用により入射光と異なる波長のラマン散乱光が含まれる。波長差は対象物質が持つ分子振動のエネルギー分に相当し、ピーク位置からは化学結合状態、スペクトル形状から分子構造情報や結晶構造、ピークの半値幅からは結晶性、ピーク位置のシフトから応力や歪みなどの物性情報を得ることができる。

堀場製作所製の小型レーザーラマン分光装置による結晶構造解析結果をFigure 2(b)に示す。レーザー波長は532 nm, レーザー出力は3 mWとした。MAにより前駆体合成が進むほど原料である Li_2S , P_2S_5 由来のピークが減少し、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の PS_4^{3-} 四面体ユニット由来のピークが出現し、シャープになっていくことが確認された。このようにラマン分光法によりMAにおける化学反応の進行状況を捉えることが可能であり、固体電解質合成における有用な分析手法である。

固体電解質の観察技術

固体電解質の結晶構造は球面収差補正機能付き走査透過型

全固体電池の電極試作と電極構造の評価技術

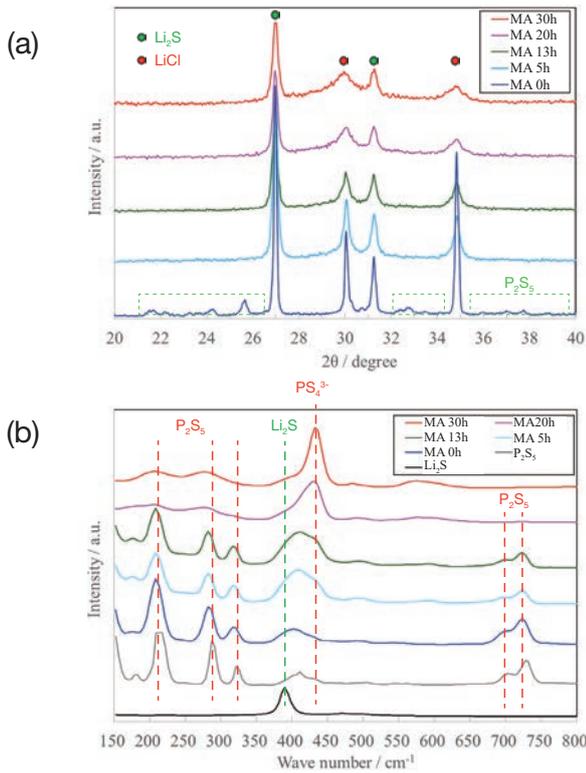


Figure 2 (a) Ion conductivity of sulfide-based solid electrolytes. (b) Crystal structure of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid electrolytes.

電子顕微鏡(Cs-STEM : Spherical aberration corrected Scanning Transmission Electron Microscope)にて観察を行う。固体電解質は水分と反応し容易に状態が変化するため、低露点Ar雰囲気グローブボックスにてサンプリングし、不活性ガス雰囲気を保持したまま収束イオンビーム加工装置(FIB: Focused Ion Beam)に挿入し、断面マイクロサンプリング法によりTEMサンプルを摘出し、FIB加工により薄片化する。硫化物系固体電解質であるLLZのCs-STEM観察結果をFigure 3に示す。LLZは酸化物であるが電子線のダメージに弱く、容易に変質するため、常温での観察は困難である。我々は観察中の冷却による熱ダメージの低減に加えて、二軸傾斜による晶帯軸観察が可能な大気非開放冷却二軸ホルダにより、LLZの原子コラム像の撮影に成功している。

液系リチウムイオン電池では多孔質電極にて電解液が染み込み活物質/電解液界面が自発的に形成される。硫化物系全固体電池では固体電解質と活物質、導電助剤を予め混合し、均一分散させる必要がある。活物質の利用率の向上や高い入出力特性を得るためには、電子伝導経路、イオン伝導経路それぞれを最適化した電極構造が必要となる。そのため、電極の深さ方向の元素分析や、活物質、固体電解質、導電助剤の3次元構造の可視化や、導電性マッピングなど種々の分析を用いて総合的に評価している。

一方、電池の観点では作製方法・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全固体電池が用いられることが多い。しかしながら、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。大容量電池とするための大面積の電極を作製する手法として、液系リチウムイオン二次電池と同様のプロセスである、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。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を行っている。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の表面に LiNbO_3 をコーティングした正極活物質と、合成した $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固体電解質、導電助剤、バインダーの重量比を74 : 23 : 3 : 3 wt%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、集電箔に塗工・乾燥させることで塗工型の正極を作製した。

塗工型正極の深さ方向の元素分析は、高周波グロー放電発光分析(GD-OES : Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)にて実施した。GD-OESは大気非暴露ユニットを取り付けた堀場製作所製のGD-Profiler2を使用した。電極の評価に用いられるSEM-EDXにおいては、軽元素であるLiの検出は困難であるが、GD-OESではLiの発光を高感度に検出することができるため分析可能である。分析エ

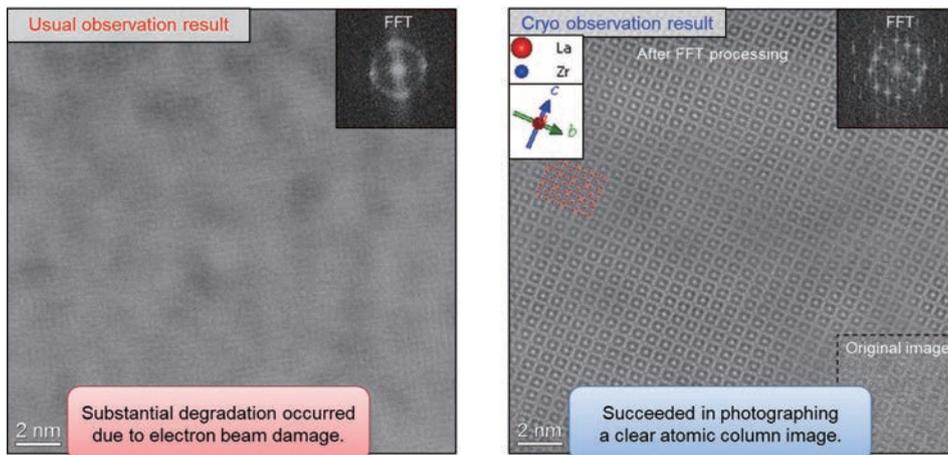


Figure 3 Cs-STEM images of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte.

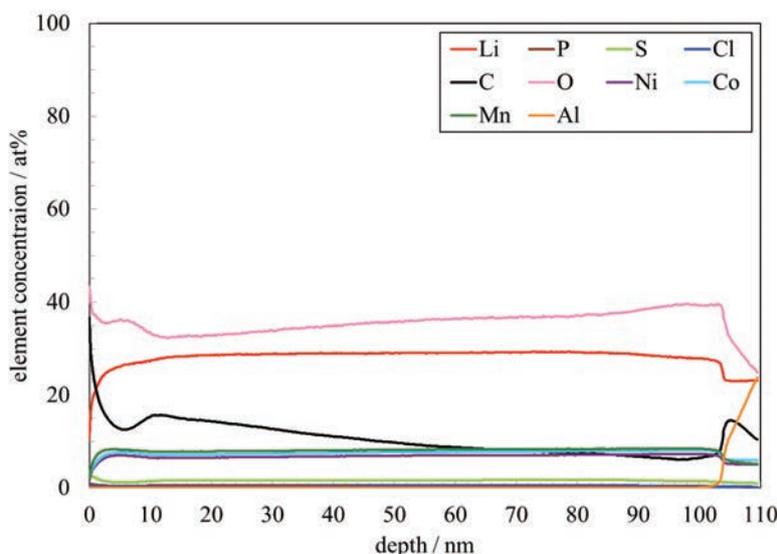


Figure 4 Depth profile analysis of cathode by GD-OES.

リアは例えばΦ4 mmなど広いこと、Arスパッタリングにより表層から100 μmの深部まで測定できるなどユニークな特徴を有しており、電極の深さ方向分析に有用な分析手法である。低露点Ar雰囲気グローブボックス内で電極をサンプリングし、大気非暴露対応のトランスファーベッセルにて輸送し、GD-OESにセットした。塗工型正極の深さ方向の元素分析結果をFigure 4に示す。塗工厚みが約100 μmの電極について、表層から集電箔まで、構成元素であるLi, P, S, Cl, C, Ni, Co, Mn, Alを捉えており、活物質や固体電解質、バインダーの混合状態を評価することができる。

電極の3次元構造は、FIB-SEM (Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopes)を用いて解析を行っている。FIBにより断面加工を行い、断面SEM像を取得する。続いて加工面をさらに削り、新たな断面SEM像を取得することを繰り返し、複数の2次元断面像から3次元構築像を取得する。さらに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することで構造の最適化を行っている。固体電解質は断面加工時の熱により容易に変質してしまうことから、熱影響を抑えるため冷却加工(クライオ加工)が必要となる。断面観察時もサンプルへのダメージを抑えるため低加速電圧やクライオ対応など観察条件を最適化することで初めて全固体電池の断面観察が可能となる。一方、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、固体電解質の流動性や付着性は電極合材の設計や製造プロセスを考える上で非常に重要なパラメータとなる。流動性が高い固体電解質ほど電極合材作製時の分散性は高くなるが、一方で流動性が高いほど粒子同士の界面形成や維持に必要な付着性は低くなるため適切な粉体設計が必要である。我々は流動性評価とせん断試験が同一の装置で評価でき、比較的少量のサンプルで測定が可能なパウダーレオメータをドライ

ルームに設置し、動的流動性試験により固体電解質の流動性を、せん断試験にて付着・凝集性を評価している^[11]。

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。我々は低露点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法 (SPM: Scanning Probe Microscopy)により、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評価している。

全固体電池の試作・評価技術

正極活物質Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂と合成した固体電解質Li₆PS₅Cl、導電助剤の合材からなる塗工正極と、負極活物質であるグラファイトと固体電解質Li₆PS₅Cl、導電助剤の合材からなる塗工負極を、固体電解質を挟んで対向させ、プレスにより緻密化・界面形成を行うことで塗工型全固体電池を作製した。

放電レート特性試験の結果をFigure 5(a)に示す。電圧範囲を2.0 Vから4.2 Vとし、環境温度25℃にて定電流-定電圧充電の後、Cレートを変えて放電を行った。なお、1Cは定格容量を1 hで放電する電流であり、2C, 3Cは定格容量をそれぞれ1/2 h, 1/3 hで放電する電流である。5C放電においても高い容量維持率を示し、良好な出力特性であった。

1Cにおける充放電サイクル試験の結果をFigure 5(b)に示す。300サイクルでの容量維持率は98%であり、充放電効率は約100%であった。このように1Cにて300サイクルの繰り返し充放電が可能であり、長期の耐久性評価が可能である。

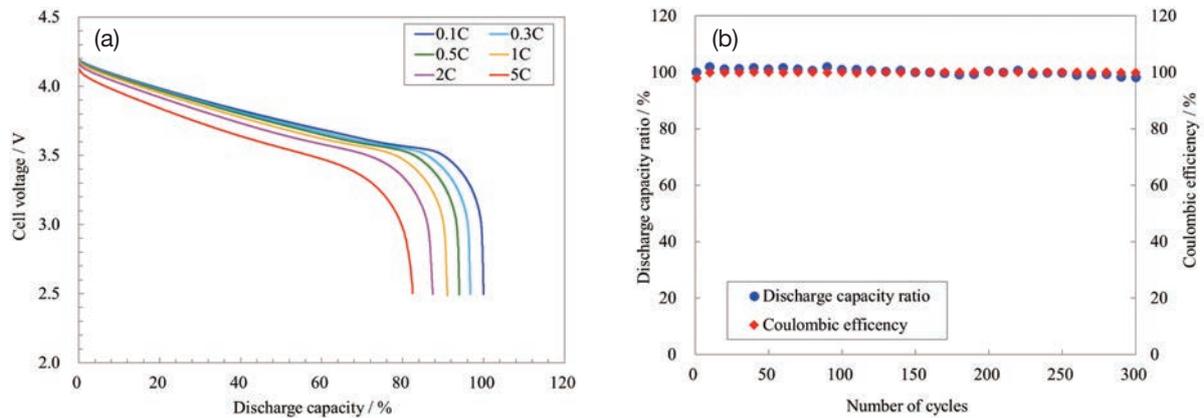


Figure 5 Electrochemical performances of solid-state battery. (a) Discharge rate performance. (b) Charge-discharge cycle performance.

おわりに

次世代電池として期待される全固体電池について、材料開発やプロセス開発開発に資する分析技術を紹介した。硫化物系全固体リチウムイオン電池は液系リチウムイオン電池と比較して、高エネルギー密度、優れた入出力特性が期待できることから、車載用途を中心に実用化に向けた研究開発が加速している。全固体電池のキーマテリアルである固体電解質では、合成プロセスに応じた大気非暴露の分析技術が必要であり、MAプロセスにおける小型ラマン分光装置での評価事例を紹介した。全固体電池はすべて固体粒子から構成されることから良好な電池特性を得るには、固体/固体界面形成と維持、電極内の導電パス・リチウムイオンパスの形成が必要である。FIB-SEMによる電極構造の3D構造解析やTEM観察によるナノ構造解析、GD-OESによる電極の深さ方向分析、SPMによる電子伝導パスの評価など、種々の分析手法を組み合わせることで総合的に評価していく必要がある。

我々は二次電池の試作、物理解析や化学分析を駆使した解体調査、安全性試験、および計算科学との複合解析により、全固体電池をはじめとする二次電池の研究開発に貢献していく。

参考文献

- [1] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago: *Adv. Mater.*, 17(2005)918.
- [2] M. Tatsumisago, M. Nagao, and A. Hayashi, *J. Asian Ceram. Soc.*, 1(2013)17.
- [3] 菅野了次, イオン伝導体創出から固体電池構築へ, *応用物理*, 第90巻 第1号, (2021)6.
- [4] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, *Nat. Energy*, 1(2016)16030.
- [5] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, *Nature Materials*, 10(2011)682.
- [6] S. Boulineau, M. Courty, J.-M. Tarascon and V. Viallet, *Solid State Ionics*, 221(2012)1.
- [7] H.J. Deiseroth, S.T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiss, and M. Schlosser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47(2008)755.
- [8] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46(2007)7778.
- [9] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.*, 44(2011)1272.
- [10] H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 182(2011)116.
- [11] 阿知波敬, 全固体電池の性能向上のための粉体物性評価技術, *粉体工学会誌*, 第59巻 第11号, (2022)575.