

硫黄系固体電解質を用いた全固体電池の電気化学評価手法の検討

(LIBTEC, 産総研*) ○佐藤智洋, 八幡稔彦, 平瀬征基, 小森知行, 前田英之, 木下郁雄, 廣瀬道夫, 城間 純*, 竹内友成*, 蔭山博之*, 小島敏勝*, 幸 琢寛, 長井 龍, 太田 璋

Electrochemical Study of all-solid-state battery with sulfur-based solid electrolyte

Tomohiro Sato, Toshihiko Yawata, Masaki Hirase, Tomoyuki Komori, Hideyuki Maeda, Ikuo Kinoshita, Michio Hirose, Zyun Siroma*, Tomonari Takeuchi*, Hiroyuki Kageyama*, Toshikatsu Kojima*, Takuhiro Miyuki, Ryo Nagai, Akira Ota
Lithium Ion Battery Technology & Evaluation Center (LIBTEC), 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka, Japan
*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka, Japan

Internal resistance evaluation methods have been investigated for the all-solid-state battery with a sulfide-based solid electrolyte. The overpotential can be separated by the measurement with the cell having a Cu/CuS reference electrode. Further, the impedance measurement using an ion-blocking cell enables the selective separation of ionic and electronic conductivities.

1. 緒言

全固体電池の効率向上には内部抵抗の把握が必要である。そこで、硫化物系固体電解質を用いたバルク型全固体電池の内部抵抗評価手法を検討した。参照極を導入した粉体加圧セルを用いることにより間欠放電試験による過電圧を正極/電解質/負極に分離し、SOC および放電時間に応じた成分として評価し、更に正極合材層についてイオン電導度 (σ_{ion}) と電子電導度 (σ_e) を分離して測定する手法を開発したので報告する。

2. 実験方法

NCM523 (5nm LiNbO₃ 被覆処理) と Li₂S-P₂S₅(75/25)ガラスを 50/50(vol%) で混合した正極、固体電解質、黒鉛と Li₂S-P₂S₅(75/25)を 60/40(vol%)で混合した負極を用い、電解質層に Cu 参照極を接触させた粉体加圧型 3 極セルを作製した。電極は 11.3 mm φ、各層の厚みは正極 53 μm、電解質 840 μm、負極 57 μm であり、設計容量 2 mAh とした。5 端子測定が可能な充放電装置を用い、初期充放電、レート試験、間欠放電試験を実施した。また、未充放電の正極合材層を SUS 極で挟んだイオンブロッキングセルを作製し、AC インピーダンス測定を実施し、これについてイオン電導と電子電導の並列伝送線モデル等価回路を適用して σ_{ion} と σ_e を数値化した¹⁾。

3. 結果と考察

作製した 3 極セルは、参照極が Cu/CuS 平衡電位近傍で比較的安定に機能することがわかった。そのレート試験の結果 (Fig.1)、高レート放電端で正極電位が低下し拡散律速の発生が示唆された。

Fig.2 に 0.1C 300 s パルス、1 h 休止を繰り返した間欠放電試験の結果を示す。休止時に理想に近い OCV が得られていることから極板深さ方向で活物質は均一に利用されていると推定できる。パルス放電時の ΔV から、正極の放電端および負極の相転移前に過電圧が増加する傾向となることがわかった。各パルスの応答を $\Delta V/I$ (Ω) とし放電時間に応じた値を解析することで、抵抗成分を正極、固体電解質、負極に分離するとともに、バルク抵抗、界面抵抗、拡散由来の抵抗に分離することが可能となった。詳細は当日報告する予定である。

正極活物質/固体電解質比を変えた合材層の σ_{ion} と σ_e の解析結果 (Fig.3) から活物質比率の増加に伴う電子電導の向上とイオン電導の低下が明らかとなった。正極/固体電解質 = 50/50(vol%)の時、活性化エネルギーはそれぞれ 34 kJ/mol、22 kJ/mol と求められた。 $\sigma_{eff} = \sigma_0 \varepsilon^\beta$ (σ_{eff} は有効電導度、 σ_0 はバルク電導度、 ε は固体電解質比率) における β は約 3.2 であった。電極内の屈曲度を定量化できるため、本手法による評価はより優れた電極構造の構築と高性能電池の材料開発に有効であると考えられる。

参考文献

- 1) Z.Siroma et al., *Electrochimica Acta*, **160**, 313-322(2015).

謝辞

本研究は NEDO 「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」の委託を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝致します。

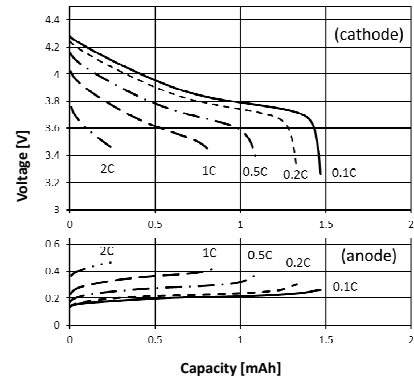


Fig.1. Discharge-rate performance of 3-electrode cell.

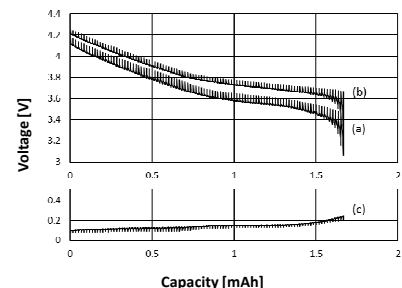


Fig.2. GITT discharge curves of 3-electrode cell. (a) ion cell (b) cathode (c) anode.

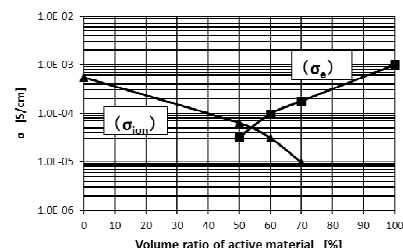


Fig.3. Ionic and electronic conductivities for mixture of NCM523 coated with 5-nm LiNbO₃ and Li₂S-P₂S₅(75/25) glass electrolyte at 25°C.