

称号及び氏名 博士（工学）川口 貴士

学位授与の日付 2023年9月23日

論文名 乾式複合化プロセスを用いた全固体電池の電極活物質/固体電解質
界面の構築に関する基礎的研究

論文審査委員

主査 綿野 哲

副査 野村 俊之

副査 岩崎 智宏

副査 仲村 英也

論文要旨

リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、小型・軽量化が可能であるという特徴を有していることから、携帯電話やノートパソコン等の小型電子機器の電源として、広く活用されている。一方、近年では、持続可能な社会を目指すべく、カーボンニュートラルの実現に向けた取り組みとして、電気自動車や再生可能エネルギー貯蔵システムの導入が進められている。リチウムイオン二次電池は、これらの基盤となる車載用・定置用の大型蓄電池としても用いられており、その重要性は益々高まっている。しかしながら、既存のリチウムイオン二次電池のエネルギー密度では、ガソリン車並みの航続可能距離を確保することが困難である。さらに、大型化に伴い発火・爆発の危険性が強まることから、高い安全性の確保が必要となるが、既存のリチウムイオン二次電池は可燃性の有機電解液を構成材料として用いているため、発火・爆発の可能性はゼロではない。そのため、エネルギー密度及び安全性の高い次世代電池の開発が求められている。この2点の要求を満たすことが可能な次世代電池として、全固体電池が注目されている。

全固体電池とは、可燃性の有機電解液の代わりに、不燃性の固体電解質を用いた、電池部材全てが固体で構成された電池であり、高い安全性と高エネルギー密度化が期待されている。この

全固体電池開発の課題として、①リチウムイオンの伝導性に優れた固体電解質の開発、及び②電荷移動反応場である電極活物質と固体電解質間の固固界面構築が可能な電極層作製プロセスの開発が挙げられる。高イオン伝導性固体電解質の開発に関しては、有機電解液よりも高いリチウムイオン伝導性を有する固体電解質材料が近年見出されたことから、解決の目途が見えてきたと言える。固固界面構築が可能な電極層作製プロセスの開発に関しては、チップ型電源用途である薄膜型全固体電池では、物理蒸着法により電極層と固体電解質層を積層させるため、良好な固固界面構築が可能である。一方、電極活物質と固体電解質の混合物を圧粉成形して作製するバルク型全固体電池では、粒子状の電極活物質と固体電解質を用いるため、良好な固固界面構築が困難である。そのため、良好な固固界面構築が可能で、量産性にも優れた固固界面構築プロセスの研究が必要とされている。

そこで、本研究では、乾式複合化プロセスを用いた全固体電池の電極活物質/固体電解質界面の構築に関する基礎的研究を行った。固固界面構築においては、電極層成形前の粒子設計が重要であり、電極活物質と固体電解質が良好に接触した構造にすることが望ましい。そこで、大きな母粒子表面を小さな微粒子で直接被覆することが可能で、量産性にも優れている高速気流中衝撃装置を用いて、電極活物質粒子表面（母粒子）を固体電解質（子粒子）で被覆した複合粒子を作製した。そして、作製した複合粒子を用いることで、電極活物質/固体電解質界面の構築が可能な乾式複合化プロセスの開発を行った。本論文はその研究成果をまとめたものであり、以下に本論文を構成する各章の概要を紹介する。

第1章では、本研究の背景及び目的について述べ、固体電解質の開発や、薄膜型/バルク型全固体電池の電極層作製プロセス、粉体混合及び複合化プロセスを用いた固固界面構築に関する既往の研究をまとめた。そして、本研究の位置付けと目的を明確化した。

第2章では、大量入手が容易でなく、大気環境下での取り扱いが困難な硫化物固体電解質の代わりに、機械的特性が類似したモデル固体電解質として、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を用いて、乾式複合化プロセスの基礎検討を行った。乾式複合化装置として高速気流中衝撃装置を用いることで、電極活物質粒子 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, NCM) が破損することなく、電極活物質粒子の全表面がモデル固体電解質で被覆された複合粒子を作製することができた。また、複合粒子から作製した圧縮成型体では、電極活物質が均一に分散し、凝集や空隙が少なく、電極活物質とモデル固体電解質の固固界面が良好に構築されていることが確認された。

第3章では、モデル固体電解質を用いて、乾式複合化処理条件が複合粒子の物性に及ぼす影響を検討した。重要なプロセスパラメーターであるローター先端速度、処理時間、母粒子と子粒子の初期質量分率が複合粒子物性に及ぼす影響を解析した。ローター先端速度が低すぎる場合では、粉体試料に対して十分な衝撃力が与えられず、電極活物質粒子表面をモデル固体電解質粒子で完全に被覆できなかったが、十分に速い先端速度にすることで、電極活物質粒子表面はモ

デル固体電解質粒子で完全に被覆され、凹凸形状の被覆層を観察することができた。処理時間に関しては、処理時間の増加に伴い、モデル固体電解質粒子の塑性変形と合一が促進され、連続膜化した被覆層が形成された。さらに処理時間を長くして、粉体試料に加える機械的エネルギーを増加させると、電極活物質粒子の破損が発生した。乾式複合化処理条件の影響解析結果に基づいて、最終的に最適な処理条件を決定した。最適条件下では、電極活物質粒子が破損することなく、モデル固体電解質が連続膜化した被覆層を形成することに成功した。

第4章では、第2章と第3章で検討した結果に基づき、最適化した処理条件下で、実際の硫化物固体電解質 (Li_3PS_4) を用いて複合粒子を作製した。そして、複合粒子から作製した全固体電池と、従来プロセスから作製した全固体電池との電池性能を比較することで、本プロセスの有効性を評価した。まず、最適化した処理条件下で、実際の硫化物固体電解質を用いて作製した複合粒子を観察した結果、電極活物質粒子表面が連続膜化した硫化物固体電解質で均一に被覆された複合粒子の作製に成功した。さらに、電極活物質粒子の摩耗や破壊も確認されなかった。次に、この複合粒子から作製した全固体ハーフセルの電気化学的性能を評価した。評価の結果、複合粒子から作製した全固体ハーフセルは、単純混合物（従来プロセスである乳鉢混合で調製）から作製したハーフセルと比較して、レート特性とサイクル性能が大幅に向上することが示された。最後に、複合粒子から作製した電極層の3次元構造解析を、画像再構成技術を用いて FIB-SEM (Focused Ion Beam System - Scanning Electron Microscope) で定量化した。その結果、複合粒子から作製した電極層は、電極活物質と固体電解質の接触面積が高く、イオン輸送経路が十分に確保されていることを確認した。

第5章では、複合粒子を圧縮成型して電極層を作製する工程における重要因子を明らかにすることを目的とし、電極層作製条件が全固体電池の電気化学特性に及ぼす影響について、実験計画法を用いて解析した。そして、複合粒子から作製した全固体電池と単純混合物から作製した全固体電池の統計解析結果を比較することで、電極作製条件の影響度に複合粒子に特有の傾向がないか解析した。電極層の作製条件としては、電池性能への影響度が高いと考えられる固体電解質比率 X_s [-]・プレス成形圧 P [MPa]・セル拘束力 T_c [N・m]の3つの因子を選定した。また、電気化学特性としては、1サイクル後の放電容量 Q_{1st} [mAh/g]と50サイクル後の放電容量維持率 $Q_{r1st-50th}$ ($= Q_{50th} / Q_{1st}$ [%])、および、電極内部抵抗として固体電解質抵抗 R_s [Ω]および電荷移動抵抗 R_{ct} [Ω]を評価した。解析の結果、 Q_{1st} への各因子の影響度の大きさは、単純混合物では $P > X_s > T_c$ の順であり、 P の増加は、 R_{s1st} の低下に寄与していることが分かった。一方、複合粒子では、 $X_s > T_c > X_s T_c$ の順であり、 X_s の増加に伴い、 R_{ct1st} が増加することで Q_{1st} は低下したが、 X_s が小さい場合でも、高い Q_{1st} を示すことを明らかにした。次に、50サイクル後の放電容量維持率 $Q_{r1st-50th}$ への各因子の影響度の大きさは、単純混合物では、 $X_s > T_c > X_s P > X_s T_c > P$ の順であり、 X_s の増加は、NCM 粒子の割れ抑制に寄与していることが分かった。一方で、複合粒子では、 P および T_c が $Q_{r1st-50th}$ に及ぼす影響度は低く、 P や T_c に依らず、高い放電容量維持率を発揮することがわかつ

た。これは、複合粒子の構造に起因して固体電解質が電極層内で均一に分布するため、いずれの電極層作製条件でもリチウムイオン伝導パスが切断されることなく連結するためであると考えられる。

第6章では、本研究で得られた知見を総括した。

審査結果の要旨

全固体電池とは、可燃性の有機電解液の代わりに、不燃性の固体電解質を用いた、電池部材全てが固体で構成された電池であり、高い安全性と高エネルギー密度化が期待されている。本論文は、乾式複合化プロセスを用いた、全固体電池の電極活物質と固体電解質の界面構築に関する基礎的研究を行ったものであり、以下の成果を得ている。

(1) 硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) をモデル電解質として、乾式複合化プロセスの基礎的検討を行った。乾式複合化装置として高速気流中衝撃装置を用いることで、電極活物質粒子 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, NCM) が破損することなく、電極活物質粒子の全表面がモデル固体電解質で被覆された複合粒子を作製することができた。また、複合粒子から作製した圧縮成型体では、電極活物質が均一に分散し、凝集や空隙が少なく、電極活物質とモデル固体電解質の固固界面が良好に構築されていることを明らかにした。

(2) モデル固体電解質を用いて、乾式複合化処理条件が複合粒子の物性に及ぼす影響を検討した。重要なプロセスパラメーターであるローター先端速度、処理時間、母粒子と子粒子の初期質量分率が複合粒子物性に及ぼす影響を解析した。その結果、最適な処理条件を決定することができた。また、最適条件下では、電極活物質粒子が破損することなく、モデル固体電解質が連続膜化した被覆層を形成することが可能であることを明らかにした。

(3) 最適化した処理条件下で、実際の硫化物固体電解質 (Li_3PS_4) を用いて複合粒子を作製した。さらに、複合粒子から作製した全固体電池と、従来プロセスから作製した全固体電池との電池性能を比較することで、本プロセスの有効性を評価した。その結果、電極活物質粒子表面が連続膜化した硫化物固体電解質で均一に被覆された複合粒子の作製に成功した。また、電極活物質粒子の摩耗や破壊も確認されなかった。さらに、この複合粒子から作製した全固体ハーフセルの電気化学的性能を評価したところ、単純混合物から作製したハーフセルと比較して、レート特性とサイクル性能が大幅に向上することが示された。最後に、複合粒子から作製した電極層の3次元構造解析を、FIB-SEM (Focused Ion Beam System - Scanning Electron Microscope) を用いた画像再構成技術で定量化したところ、複合粒子から作製した電極層は、電極活物質と固体電解質の接触面積が高く、イオン輸送経路が十分に確保されていることを確認した。

(4) 電極層作製条件が全固体電池の電気化学特性に及ぼす影響を実験計画法を用いて解析した。その結果、複合粒子を圧縮成型して電極層を作製する工程における重要因子を明らかにすることができた。

以上の諸成果は、全固体電池の電極活物質と固体電解質の界面構築に関して重要な知見を提供するものであり、全固体電池の学術・産業上の発展に大きく貢献するものである。また、申請者が今後自立して研究活動を行う上で必要とされる能力と学識が備わっていることを証したものである。