

全固体リチウムイオン電池 (AS-LiB[®]) の開発

Development of All-solid-state Lithium Ion Battery (AS-LiB[®])



西 浦 崇 介	Sosuke Nishiura	㊦
高 野 靖	Yasushi Takano	㊦
岡 本 健 児	Kenji Okamoto	㊦
岡 本 英 文	Hidetake Okamoto	㊦
砂 山 和 之	Kazuyuki Sunayama	㊦

あらまし

当社では、ポストリチウムイオン電池として次世代自動車などへの適用が期待されている全固体リチウムイオン電池の開発を進めている。当社グループの機械製造技術を活用した独自の乾式製造技術を開発し、従来は充放電時に必要であった機械的加圧を用いることなく、全固体電池を動作させることに成功した。この電池は、固体電解質が難燃性であるため、高い安全性を保持しており、また、 $-40\sim 100^{\circ}\text{C}$ という広い動作温度範囲を有している。電解液系の現行リチウムイオン電池では適用が難しい環境下でも動作可能であり、新しい分野・市場への適用が期待できる。

Abstract

Hitachi Zosen is promoting development into an all-solid-state lithium ion battery that is anticipated as a post-lithium ion battery applicable to next-generation cars. We have developed an original manufacturing method that has successfully created an all-solid-state battery without the mechanical pressure conventionally used during charging and discharging. Our battery maintains a high level of safety and has a wide operating temperature range of -40°C to 100°C . It can work under environments where current lithium ion batteries cannot, and its application to new fields and markets is expected.

1. 緒 言

地球環境や化石燃料枯渇等の問題に関連し、欧州では2021年に燃料規制が実施される予定である。また、中国では電気自動車 (EV) やプラグインハイブリッド自動車 (PHEV) が急激に普及しているなど、次世代自動車への注目が高まっている。一方、スマートフォンやタブレットPC、ノートパソコンなどの電子機器の小型化、軽量化が進むとともに、電動工具や掃除ロボットなどが普及している。これらを駆動させる目的で、高エネルギー密度を有する二次電池の需要が高まっており、多くの用途でリチウムイオン電池が使用されている。図1に示す通り、リチウムイオン電池を中心とした二次電池市場は今後大幅に拡大していくと予想されている¹⁾。

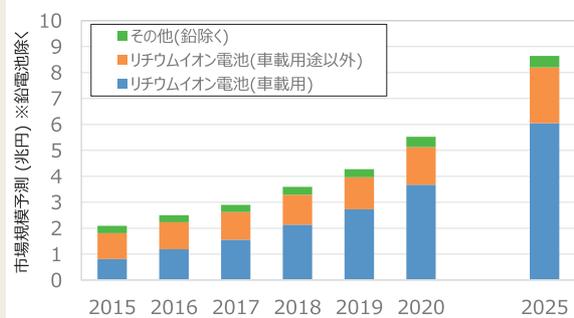


図1 二次電池市場推移予測(鉛電池除く)

リチウムイオン電池は、非水系の電解液を使用するため、単セルで3.6Vの高い電圧が得られ、高いエネルギー密度を有する。また、メモリー効果(継ぎ足し充電をすることで、放電中に一時的な電圧降下を発生する現象)が小さく、モバイル機器やHV等の継ぎ足し充電を行う機

㊦ 事業企画・技術開発本部 機能性材料事業推進室

器に適している。前記のような利点を有している反面、電解質に可燃性の有機電解液を使用しているため、過充電もしくは電池破損時に発熱・破裂などの危険性がある。現在、これらの課題に対し、電池への保護回路付加や、電解液組成の最適化²⁾等でリスク低減を図っているが、根本的な改善には至っていない状況である。

前記の安全面の課題に対し、電解質に難燃性の無機固体電解質 (Solid Electrolyte: 以下SE) を用いた全固体リチウムイオン電池が活発に研究、開発されている。当社では、グループ会社の機械製造技術を活用した独自の電池製造方法を開発し、商用化に向けて品質安定化や量産化に取り組んでいる。本稿では、当社全固体リチウムイオン電池 (AS-LiB[®]) について紹介する。

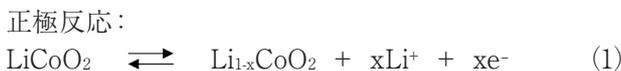
2. 全固体リチウムイオン電池の概要

2.1 液電池の概略

有機電解液を用いたリチウムイオン電池 (以下、液電池) の作動概略図を図2に示す。

液電池は、正・負極活物質を含む電極層の間に正極・負極を絶縁し、充放電に伴うリチウムの析出による短絡を防止するセパレータを介在させた構造を有している。液電池の電極反応は、Li⁺イオンの挿入・脱離反応であり、電気化学的な酸化・還元反応によってLi⁺イオンが正極・負極間で移動を繰り返す。

正極活物質にLiCoO₂、負極活物質に黒鉛を用いた際の反応式を(1)、(2)に示す。



このような反応形態をとることにより、電解質の量を最小限にでき、エネルギー密度を向上させることが可能となる。また、液電池は前記のように安全面に課題がある。

2.2 全固体電池の概略

全固体リチウムイオン電池 (以下、全固体電池) の作動概略図を図3に示す。全固体電池は、可燃性の有機電解液を難燃性のSEに置

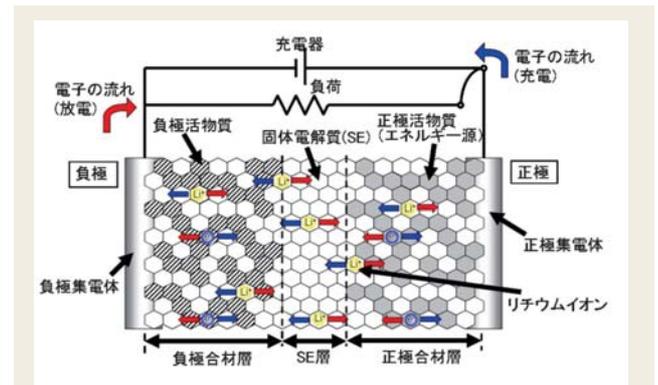


図3 全固体電池作動概略図

き換えることで、構成材料のすべてを固体化した電池である。SEには、ポリマー、酸化物系、硫化物系があり、それぞれに特徴がある。表1に種類と特徴を示す。

表1 電解質の種類と特徴

電解質	特徴	主な材料
ドライポリマー	①室温以下で低いイオン伝導 ②界面形成が比較的容易 ③大気中で安定	PEO (酸化ポリエチレン)
無機固体電解質 (酸化物系)	①低いイオン伝導 ②界面形成が比較的困難 ③大気中で安定	Li _{3-x} PO _{4-x/2} N _x 、Li _{1.3} Ti _{1.7} Al _{0.3} (PO ₄) ₃ 、La _{2-3x} Li _{3x} TiO ₃ 、Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂
無機固体電解質 (硫化物系)	①高いイオン伝導 ②界面形成が比較的容易 ③大気中での扱い困難	Li ₇ P ₃ S ₁₁ 、Li ₃ PS ₄ 、Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ 、Li ₆ PS ₄ X

また、無機固体電解質を用いた全固体電池では、構造の観点からも大きく2種類に分類され、薄膜型とバルク型が存在する。それぞれの特徴を表2に、断面構造のイメージを図4に示す。

表2 全固体電池の構造と特徴

構造	特徴	課題
薄膜型 (気相法等により膜生成)	①小容量 ②小型・薄型 ③長寿命	・大容量化困難 ・相対的に製造コストが高い
バルク型 (原材料に近い状態で成膜)	①大容量 ②小型～大型	・構造、製造工程が未確立

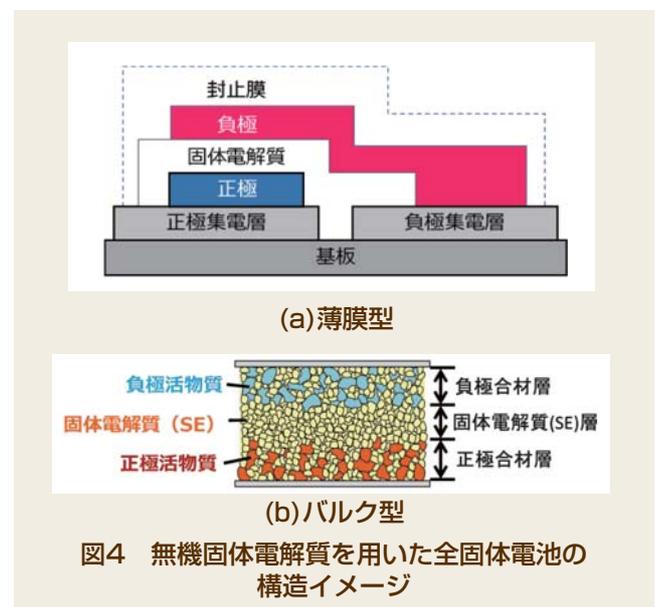


図4 無機固体電解質を用いた全固体電池の構造イメージ

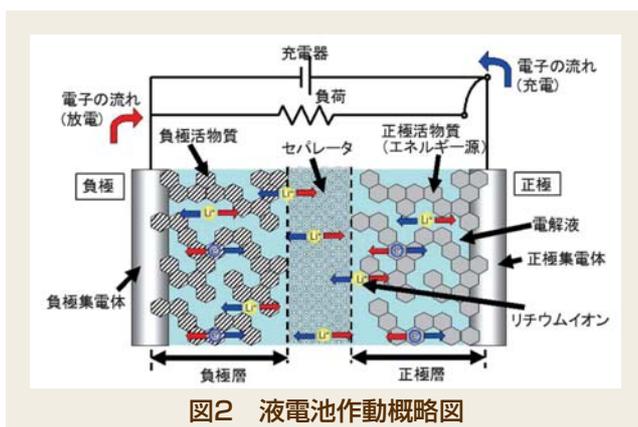


図2 液電池作動概略図

2.3 全固体電池の特徴 このような全固体電池は、以下の特徴を有する。反応式は液電池と同様である。

(1) 高い安全性

SEは非常に燃えにくく、発熱時の可燃性ガスの発生や過充電時の分解生成物がない。また、固体であるため液漏れの発生がないなど、極めて高い安全性を有する。

(2) 広い使用温度範囲

一般的な液電池は有機電解液を使用しているため、作動温度域は-20～60℃である。低温では電解液が凝固し、また高温では分解が懸念されるためである。

一方、全固体電池は構成材料がすべて無機材料であるため凝固や分解等がなく、当社では-40～100℃という広い動作温度範囲を実現している。

(3) 長寿命

有機電解液ではLi⁺イオン以外にアニオンや溶媒分子も移動するため、アニオンの酸化や溶媒の電気化学的分解反応等の副反応を生じやすい。一方、SEは可動のアニオンや溶媒分子が存在せず、Li⁺イオンのみが移動する。そのため、電池性能低下に繋がる副反応が抑制され、劣化の少ない安定な動作が可能である。

以上の特徴に加え、SE自体が高価なセパレータの役割を果たすため、低コスト化を図ることができる。また、SEに流動性が無いため、パッケージ内で単電池の積層化が可能である。

全固体電池は、これらの優れた特徴を持つことから、以下のようなアプリケーション分野、製品への適用が想定される。

① 広い使用温度範囲を活かした特殊環境対応電池

液電池が適用困難な環境下でも動作可能であることから、産業装置用途、宇宙用途、苛酷環境下での電源用途などへ適用できる。

② 高い安全性を活かした医療向け電池

発煙、発火等の危険性がないため、安全性が要求される医療器具、医療機器などへの適用が可能である。

③ 次世代自動車用電池

長寿命であることや、将来的な高容量化などの可能性があることから、電気自動車（EV）などの次世代自動車への適用が検討されている。

その他、広い分野への適用が期待されている（図5）。



図5 全固体電池の適用例

2.4 当社の全固体電池 当社では、硫化物系無機固体電解質を用いたバルク型全固体電池の開発を進めている。バルク型は容量が大きく、今後需要増大が見込まれる車載分野など広い範囲への適用が可能である。また、製造プロセスに当社保有技術を活用（後述）することにより、他社と差別化できる可能性があったため、バルク型を選択した。加えて、硫化物系固体電解質は酸化物系と比べイオン伝導度が高く、早期実用化の可能性があると判断した。

2.5 バルク型全固体電池の課題と当社の対策

前記特徴のある全固体電池であるが、電解液を活物質内の空孔に浸漬させる液電池とは異なり、活物質粒子とSE粒子の接触部をLi⁺イオンが移動する。そのため、粒子間の界面形成が重要である一方で、初期の界面形成や、充放電時の活物質の膨張収縮によって粒子間接触の維持が非常に困難なため、電池動作時に機械的加圧が必要であるという課題がある。一般的な全固体電池は、液電池の製法を採用しており、集電体への電極塗布、乾燥の後に正極層、SE層、負極層の順に積層し、加圧して電池を形成している。製法イメージを図6に示す。本製法は、既に確立されたものである一方で、乾燥によって有機溶媒を除去した後に生ずる空隙が残存し、粒子間の界面形成を阻害するため、電池性能が低下する要因となり得る。界面形成を確実に行うためには前記機械的加圧が必要であり、バルク型全固体電池製品化への大きな障壁の一つとなっている。

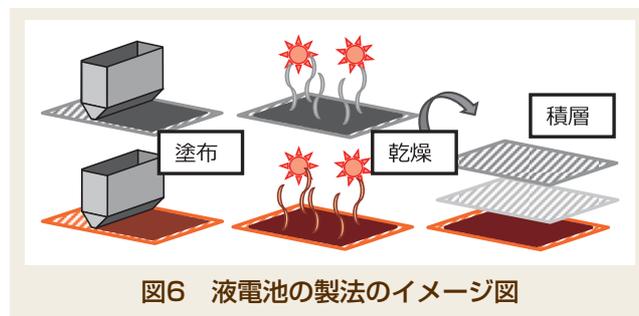


図6 液電池の製法のイメージ図

そこで当社は塗布方式を用いず、乾式で全固体電池を作製する方法を開発した。当社が得意とする、成膜技術、粉体加工技術、加圧成形技術を活用し、乾式で均一な電極層、SE層を成膜した後に加圧成形によって電池を形成する製造プロセスにより、機械的加圧を用いることなく大気圧下で全固体電池を動作させることに成功した。

本製造プロセスにより、全固体電池のポテンシャルを最大限に引き出すことが可能となり、商用化に向けて大きく前進したと言える。

3. 当社全固体電池の性能

本章では、前記の製造プロセスで作製した当社全固体電池の性能について紹介する。正極活物質にはリチウム含有遷移金属酸化物を用い、負極活物質には炭素材料を用いた。SEには硫化物系固体電解質を用いている。

3.1 安全性 内部短絡を模擬した試験として、釘刺し試験を実施した。φ3 mmの鉄釘を電池に貫通させた際の発煙、発火、破裂の有無や、発熱、電圧変化を調査した。釘刺し試験の様子を図7に、試験結果を図8に示す。

内部短絡後(鉄釘の貫通後)、電池温度は30℃程度上昇したが、発煙、発火、破裂は発生しなかった。続いて過充電試験、温度試験を実施した。過充電試験では、電池に電圧16Vを24時間印加した。また、温度試験では、100℃炉内に電池を1000時間設置した。その結果、電池に膨張などの外観の変化は見られず、発火が起こらないことを確認した。

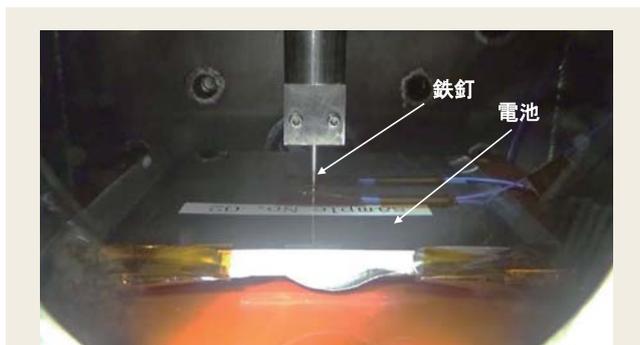


図7 釘刺し試験の様子

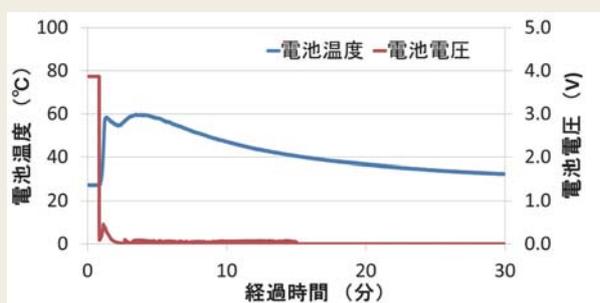


図8 安全性試験結果

これら安全性試験の結果から、当社全固体電池が高い安全性を有していることが確認できた。

3.2 温度特性

3.2.1 高温特性

100℃に設定したヒーターブロック上に全固体電池を載置し、動作テストを実施した。図9にその様子を示す。



図9 100℃のヒーターブロック上での動作試験

図9のような状況下でも電池に外観上の変化はなく、図中の扇風機を動作させることができた。また、100℃の恒温槽内で、大気圧(電池への機械的加圧なし)下で充放電を実施した結果、充放電可能であることを改めて確認した。また、100℃環境下では、内部抵抗の低下により、25℃での動作時と比較して約15%容量が向上した。

3.2.2 低温特性

25℃を基準とし、0℃、-20℃、-40℃の低温環境下での放電特性を確認した。充電はそれぞれ25℃ 0.1C(CC:定電流)条件で行い、0℃、-20℃では0.1C(CC)放電、-40℃では0.05C(CC)放電を実施した。C(CCレート)は電流値を表す単位であり、1Cは全容量を1時間で充電(放電)する電流値を表す(例えば、0.1C充電は10時間で全容量を充電・放電する電流値である)。また、充放電はすべて大気圧下で行った。25℃での放電容量を100%としてまとめた結果を図10に示す。

温度の低下にともない、放電容量は低下するものの、従来液電池では動作が困難であった-40℃という低温環境下でも放電可能であることが確認できた。

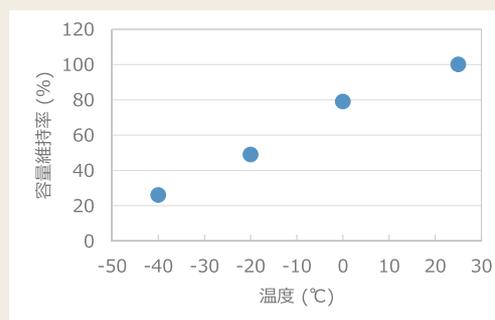


図10 低温環境下での放電試験結果

3.3 寿命特性

3.3.1 サイクル特性

室温でのサイクル特性を確認した。電池に対し、充電0.2C、放電0.5C(ともにCC)の条件で充放電を行い、50サイクル毎に充放電ともに0.1C(CC)の容量確認を実施した。サイクル試験は、25℃、大気圧下で行い、合計1000サイクル繰り返した結果、1000サイクル後の容量維持率が93.5%となり、非常に長寿命であることが確認できた。1サイクル目の容量を100%とした容量の推移を図11(グラフ中のプロットは、50サイクル毎の容量確認結果)に示す。

3.3.2 自己放電特性

電池を4.0V、4.1Vまで充電し、自己放電特性を確認した。充放電とも0.025C(CC)で行い、25℃、大気圧下で電池を保管し、適宜容量確認を実施した。結果を図12に示す。また、温度に対する自己放電特性についても確認した。充電電圧を4.0Vとし、温度は0℃、25℃の2条件として大気圧下で半年間保管し、容量確認を実施した。充放電は0.1C(CC)で行った。結果を図13に示す。

図12より、4.0V、4.1V充電時の自己放電は70日で約

6%となった。また、図13より、温度については0℃、25℃ともに充電後半年保管での自己放電は約8%であった。自己放電に関しても、良好な結果が得られた。

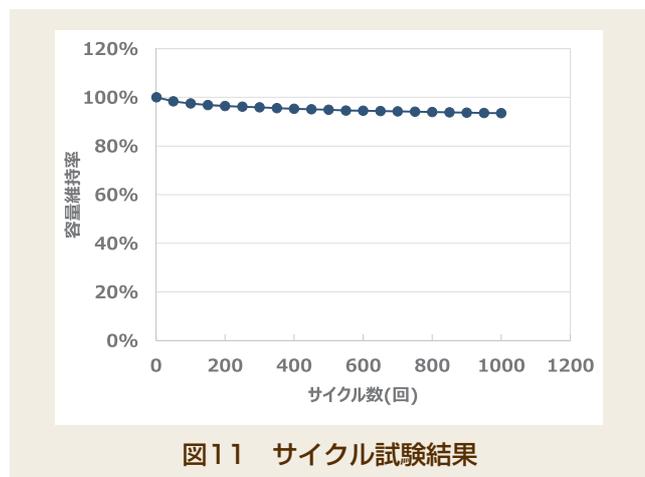


図11 サイクル試験結果

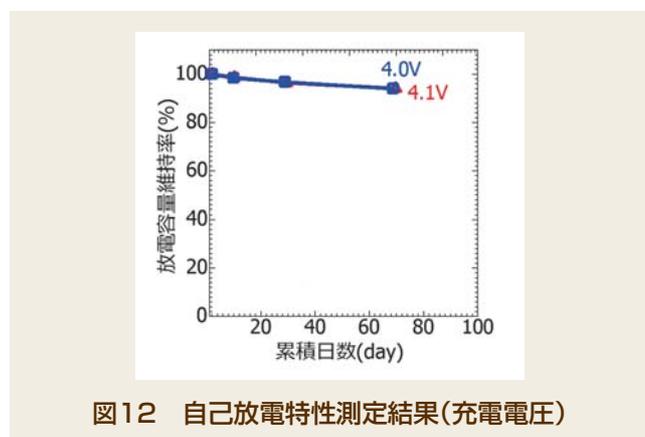


図12 自己放電特性測定結果(充電電圧)

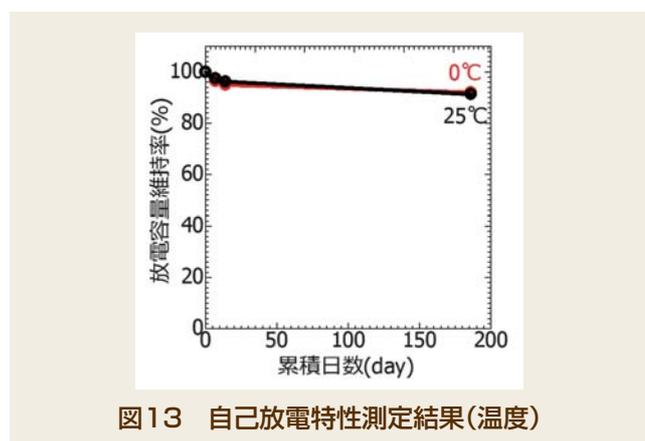


図13 自己放電特性測定結果(温度)

4. 結 言

当社では、全固体リチウムイオン電池に関して独自の乾式製造技術を開発し、電池動作時の機械的加圧を必要とせず、大気圧下での使用を可能とした。

本稿では、前記技術を用いて製造した当社全固体電池の特徴の一部について紹介した。

当社全固体電池は、釘刺し試験では発煙・発火が見られず、高い安全性を示すとともに、-40～100℃という広い温度範囲で動作可能であるなど、従来の液電池には見られない特徴を有していることから、液電池の使用が困難であった環境下への適用が可能である。宇宙、高温・低温の苛酷環境や、従来ワイヤレス化が困難であった機器での電源用途など、新しい分野・市場への適用が期待される。

今後も製造技術の高度化を行い、商用化に向けた品質安定化、量産化を図っていく予定である。また、全固体電池の特徴を活かして液電池との差別化を図りつつ、エネルギー密度の向上、低コスト化などに取り組み、各産業分野の進歩・発展に貢献していく所存である。

参考文献

- 1) 富士経済：エネルギー・大型二次電池・材料の将来展望2017 -エネルギーデバイス編-, 2017
- 2) T.Tsujikawa, K.Yabuta, T.Matsushita, T.matsushima, K.Hayashi, M.ArakawaJ : Power Sources, 2009, 189, pp.429-434

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 事業企画・技術開発本部
機能性材料事業推進室 電池グループ
西浦崇介
Tel : 06-6551-9206 Fax : 06-6551-9210
e-mail : nishiura_s@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Business Planning & Technology Development
Headquarters
Functional Materials Business Promotion Office
Battery Group
Sosuke Nishiura
Tel : +81-6-6551-9206 Fax : +81-6-6551-9210
e-mail : nishiura_s@hitachizosen.co.jp



西浦 崇介



高野 靖



岡本 健児



岡本 英丈



砂山 和之