

広い動作温度域を持つ全固体リチウム電池の開発

小川光靖*・吉田健太郎・原田敬三

Development of All-Solid-State Lithium Batteries with Wide Operating Temperature Range — by Mitsuyasu Ogawa, Kentaro Yoshida and Keizo Harada — All-solid-state batteries do not use a flammable organic liquid electrolyte which has a risk of boiling, freezing, or burning, and are therefore expected to operate in a wide temperature range. This paper reports on the development of a solid-state thin film lithium battery using a high conductive sulfide solid electrolyte and its charge-discharge characteristics at high and low temperatures. The high ionic conductivity of the sulfide solid electrolyte can reduce internal resistance, which greatly affects the charge-discharge characteristics of a battery. Test results show that, at room temperature, the capacity of this battery at a high discharge rate (24C) reaches 89% of the capacity at a low discharge rate (0.5 C). Furthermore, in cycling tests, no degradation was observed after 100 cycles at both 150°C and -40°C.

Keywords: solid-state battery, lithium battery, solid electrolyte, operating temperature range

1. 緒言

リチウムイオン二次電池は図1に示すように高電圧、高エネルギー密度の特徴を有し、携帯電話をはじめ、ノートPC、PDAといった携帯小型機器に広く使用されている⁽¹⁾。しかしリチウムイオン二次電池は電解液^{*1}に可燃性の有機溶媒を使用していることから、破裂や発火といった危険がぬぐい切れず、実際、過充電^{*2}や製造時の異物混入が原因と見られる発火事故等が発生している。現在はこれに対し電池に保護回路を付加するなどしてリスクを低減しているのが実情であるが、電池の高密度化とこのような安全面のリスクはトレードオフの関係にあるため、近年のますます高まる高エネルギー密度化への要求に応えるのは容易ではなくなっている。さらに自動車用・産業機器用など電池が大型化する場合、安全性の確保はますます重要な問題となる。

一方、性能面に関しても、寒冷地では電解液が凍結して電池容量が著しく低下したり、電池が使用不能になるなど、やはり有機電解液を主因とした不自由さがある。また電解液系においては溶出やデンドライトの問題で硫黄正極や金属リチウム負極といった高容量の活物質^{*3}を使用することができず、エネルギー密度が限界に達しつつある。

このような問題点を抜本的に解決するものとして、全固体型のリチウム電池が提案されている(図2)^{(2)~(4)}。これは有機電解液の代わりに固体電解質^{*4}と呼ばれるリチウムイオン伝導性のセラミックスを使用することで、電池部材に液体を一切使用しない構成とし、上記電解液に起因する種々の問題を原理的に解決することが期待されるものである。全固体電池はこれまで、電池の内部抵抗^{*5}が高く性能面で電解液電池よりも大きく劣っていたが、リチウムイオン伝導性の高い固体電解質が見出されたことに加え、活物質と固体電解質との間に緩衝層を形成することで、課題で

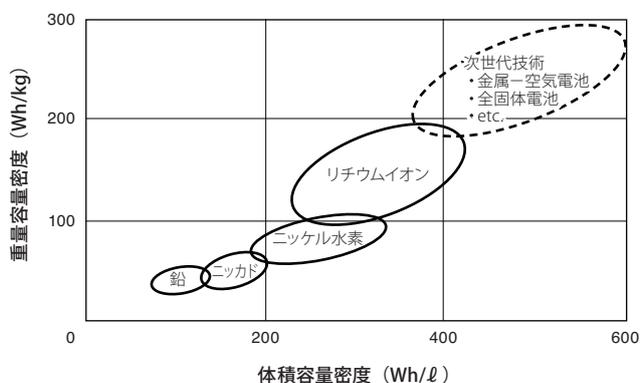


図1 各種二次電池の容量密度の比較

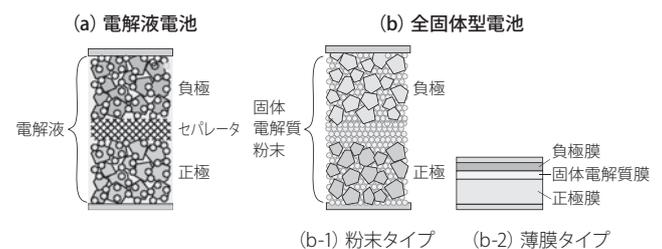


図2 電解液電池と全固体電池の断面模式図

あった界面抵抗も大きく低減されるなど近年開発が急速に活発化してきている^{(5),(6)}。

全固体電池のキーマテリアルとも言える固体電解質には大きく分けて酸化物系、硫化物系の二種類があり、酸化物系は一般に取扱性に優れるもののイオン伝導性や電池電圧を決定する電位窓^{*6}が小さい。一方、硫化物系はイオン伝導性に優れるが、大気中の水分により加水分解して硫化水素を発生するためドライ雰囲気を取り扱う必要があるという特徴をそれぞれ持っている。当社ではリチウムイオン伝導性に優れる硫化物系固体電解質薄膜の研究を行っており、硫化物系固体電解質薄膜を使用した全固体薄膜リチウム電池の動作もこれまでに確認している^{(7),(8)}。本報においては全固体薄膜リチウム電池に期待される高温・低温域での充放電特性と、併せて室温における出力特性に関して報告する。

2. 全固体薄膜リチウム電池の作製

全固体薄膜リチウム電池は、基材に正極活物質、固体電解質 ($\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$)、負極活物質の薄膜を順に積層成膜することで形成される。図3に試作した電池の断面模式図を示す。正極にはコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、負極には金属リチウム (Li) を使用しており、界面抵抗低減のため酸化物の緩衝層を正極側界面に、固体電解質の還元劣化を防ぐことを狙ったシリコン界面層を負極側界面にそれぞれ設けている。正極膜はスパッタ法、緩衝層、固体電解質膜、界面層はレーザーアブレーション (PLD) 法、負極膜は真空蒸着法と、全て真空プロセスを用いて成膜を行っている。加水分解が生じる固体電解質膜だけでなく、金属リチウムについても禁水性物質であり大気中の水分を嫌うため、固体電解質膜形成以降の工程は全て露点管理されたドライ雰囲気下で行う必要がある。

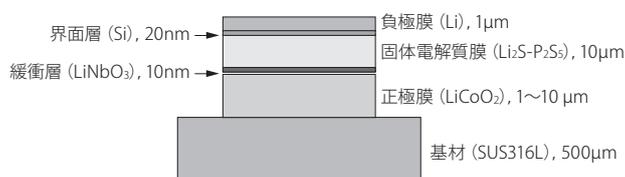


図3 試作した全固体薄膜リチウム電池の構造

上記のように負極まで成膜した電池素子を、市販の2032型コインセルにパッケージして電池評価を行った。コインセルはかしめにより密閉性を確保するが、高温での試験の際は通常のパッキンでは耐熱性がないため、フッ素樹脂のものを使用している。なお、コインセルケースに厚みを合

わせるため、500μm厚の金属リチウム箔を薄膜電池素子に載せて集電体としている。

高温・低温での電池評価は、コインセルを試験温度に設定した恒温槽内に入れて行った。試験は全て電流値を一定とする定電流方式により行っている。

3. 室温特性

全固体電池は高温、あるいは低温においての作動が原理的に期待されるが、まずは室温 (25℃) での出力特性を調査した。図4に示すように、24Cレートという高出力においても低レート時89%とほぼ同等の放電容量が確保できており、出力特性に優れることがわかる。なお、1Cレートとは、設計容量を1時間で充電 (あるいは放電) する電流値のことであるため、24Cレートとは2分30秒で充電が完了する電流値を示すことになり、本電池は3分足らずで9割の充電 (あるいは放電) を完了できることがわかる。ただし薄膜であるため容量自体はそれほど大きくない。

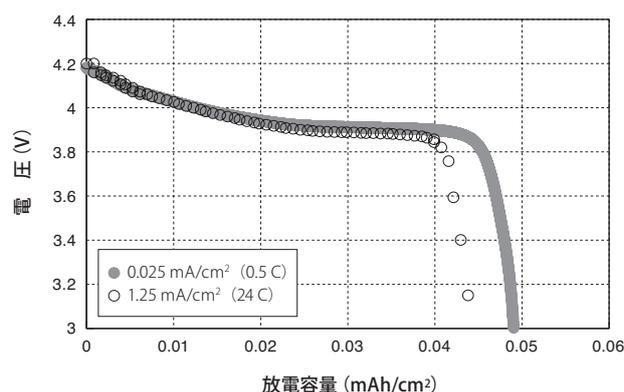


図4 全固体薄膜リチウム電池の出力特性

4. 高温特性

前述のように、現行のリチウムイオン二次電池は有機電解液を使用しているため液の揮発や沸騰の懸念があり、最高使用可能温度は概ね60℃程度となっている。また高温時には副反応や電解液の劣化などが促進されるため、一般に室温時よりも電池の寿命が短くなる傾向がある。電池の寿命判定の加速試験として高温中での試験が採用されることからその影響の大きさが推察される。

図5に全固体薄膜リチウム電池の高温170℃中での充放電試験結果を示す。これは負極の金属リチウムの融点180℃に近い温度である。なお試験は充電容量0.3mAh、放電電圧3.0V、0.3mAの定電流充放電とした。

図5より、高温での電池動作が可能であることが確認で

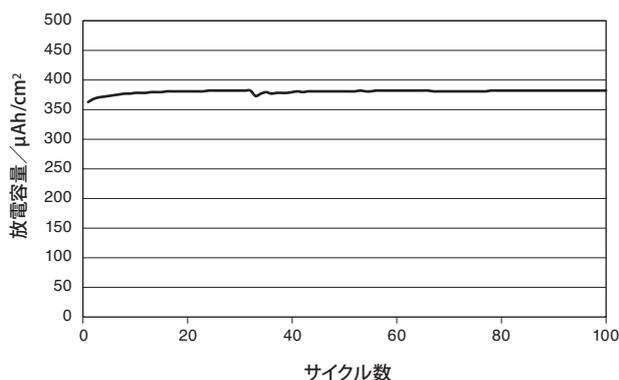


図5 全固体薄膜リチウム電池の高温サイクル特性

きた。さらに100サイクル容量劣化は見られず、副反応の大幅な促進などが無いことも確認できた。高温で動作可能であることは高温になる部位にも電池を配置できることを示しており、電池の用途が広がることが期待される。

5. 低温特性

電池反応は化学反応であるため、基本的には低温時に反応が起こりにくくなる、つまり電池の内部抵抗が高くなり出力特性は低下する。電解液を使用している場合にはそれに加えて電解液の凍結や粘度の増加により、急激に特性が悪化する場合がある。全固体電池の場合には凍結などは起こらないと考えられるため、性能低下は温度に応じたもののみになると考えられる。図5に、 -40°C の恒温槽内で全固体薄膜リチウム電池の充放電評価を行った結果を示す。評価条件は充電容量 0.02mAh 、放電電圧 3.0V 、 0.02mA の定電流充放電とした。やはり室温時に比べると容量が低いなど電池特性は低下するものの、基本的には電池動作が可能であることが確認できた。またサイクル特性についても、100サイクルまで劣化がないことが確認された。

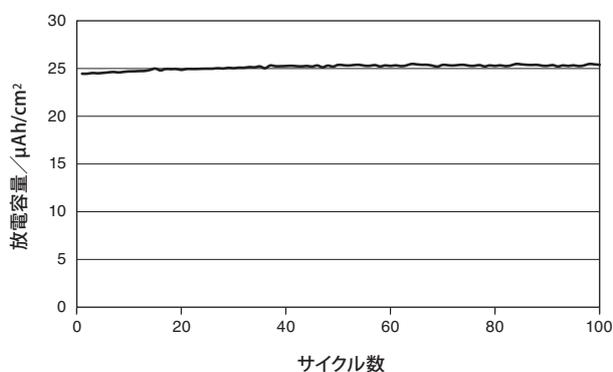


図6 全固体薄膜リチウム電池の低温サイクル特性

まだまだ性能は低いものの、原理的には低温までの使用が可能であることが示された結果と言える。

6. 結 言

全固体リチウム電池に期待される高温・低温での電池特性を調査し、高温・低温下でも安定した電池動作が可能であることを確認した。今後リチウム電池の用途が拡大していく中で、広い動作温度域を持つことは大きな強みとなると考えられる。

また室温での出力特性を調査し、現行の電解液系電池とも遜色のない性能を確認できた。全固体電池の持つ潜在能力の高さを示しており、今後ますます材料面・プロセス面の開発が進むことで安全性にも電池性能にも優れた二次電池の実現が期待される。

用語集

※1 電解液

電気を通すように電解質を溶解させた液体で、電池内部で電気の通り道となる。

※2 過充電

電池が想定以上の状態まで充電されること。電解液の分解や副反応など、電池の劣化の原因となる。

※3 活物質

電池の中で、電気を蓄える役目の物質のこと。電池の中には活物質以外にも、電気を通りやすくするための電解液や導電助剤などが入っている。

※4 固体電解質

イオンを通すことのできる固体のこと。リチウム電池に使用するにはリチウムイオンの伝導性が必要。

※5 内部抵抗

電流を流すと電池内部においてエネルギーロスが発生するが、その大きさは内部抵抗と電流値との積となる。従って大電流を流すには内部抵抗が小さい必要がある。

※6 電位窓

電池材料の分解などが生じない電圧の範囲。

参 考 文 献 -----

- (1) J. M. Tarascon, M. Armand, Nature 414 (2001) 359-367.
- (2) K. Iwamoto, N. Aotani, K. Takada, S. Kondo, Solid State Ionics 79 (1995) 288-291.
- (3) J.B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans, Solid State Ionics 135 (2000) 33-45.
- (4) S.D. Jones, J.R. Akridge, F.K. Shokoohi, Solid State Ionics 69 (1994) 357-368.
- (5) R. Kanno, M. Murayama, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A742-A746.
- (6) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada and T. Sasaki, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) 18 (2006) 2226-2229.
- (7) 太田 他、SEIテクニカルレビュー第167号、54-60 (2005)
- (8) 小川 他、第46回電池討論会講演要旨集、2C18 (2005)

執 筆 者 -----

小川 光靖* : エレクトロニクス・材料研究所
 固体電解質・リチウム電池の開発に従事



吉田健太郎 : エレクトロニクス・材料研究所 主席

原田 敬三 : エレクトロニクス・材料研究所 プロジェクトリーダー

*主執筆者