

セラミックス全固体電池

首都大学東京
大学院都市環境科学研究科
分子応用化学域
金村 聖志

蓄電池への期待

- 環境とエネルギーの両立には
- 電気自動車や家庭用定置型蓄電池の実現
- 電力系統網のスマートグリッド化のための必需品
- 自然エネルギー高効率利用のための必需品
- クリーンなエネルギー社会構築のキーテクノロジー
- どんな電池が必要か？

自然エネルギー用の電池

- 太陽光発電や風力発電など地熱発電以外の自然エネルギーに対応できる電池
 - 地熱発電はベースとして使用できる発電システム
- 電池性能を決める二つの要因
 - 電池のエネルギー密度
 - 電池の出力密度
- エネルギー密度は大きい方は有利であるが、出力密度が重視される

移動体用電池

- 現状: 100 ~ 150 Wh/kg
 - ハイブリッド自動車 プラグインハイブリッド自動車
- 第一段階: 200 Wh/kg
 - 電気自動車 プラグインハイブリッド自動車
- 第二段階: 500 Wh/kg
 - 電気自動車
- 第三段階: 700 ~ 1000 Wh/kg
 - リニアモーターカー 飛行機

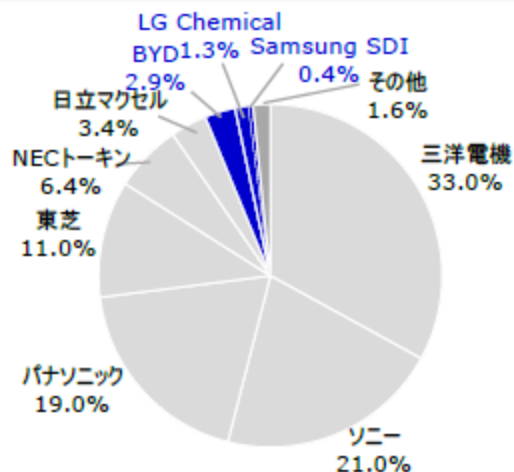
電池のエネルギー密度

- リチウムイオン電池には限界
- 革新的な新型電池への期待
 - リチウム金属電池 リチウム空気電池 マグネシウム電池 など
 - セラミックス電池に対する期待も大きい
- セラミックス電池＋リチウム金属負極
 - 電池設計理論的に800 Wh/kgのエネルギー密度が可能
 - 安全な電池を作製でき移動体や定置用に適合

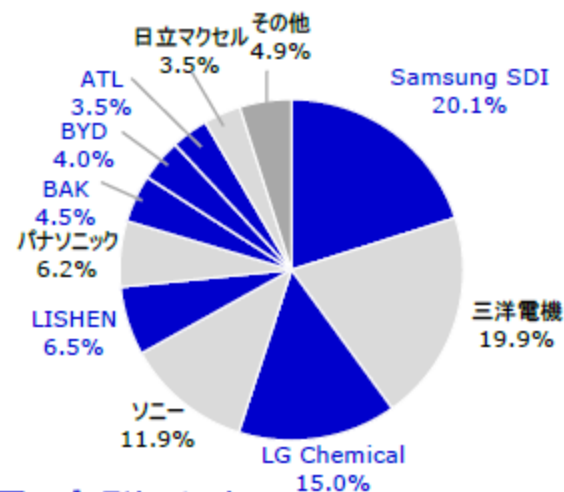
蓄電池の市場

シェアを拡大する中国・韓国メーカーが主要顧客

2000年 LiBの世界シェア(出荷数量ベース)



2010年 LiBの世界シェア(出荷数量ベース)



■ ブルーのハイライトは日本を除く中国・韓国のバッテリーメーカー

注: シェアは2010年1月～10月の実績であり、11月～12月は計画値。
出所: インフォメーションテクノロジー総合研究所、日経ビジネス(2010年12月6日)

全固体型セラミックス電池の課題

- イオン伝導性セラミックスの難しさ
 - 界面形成の課題
 - イオン伝導度の課題
 - 電池作製プロセス技術における課題
 - 固体電解質と電極活物質の反応性
- 自由度の少ない固体材料を用いて電池を作製するための革新技術の必要性

イオン伝導度

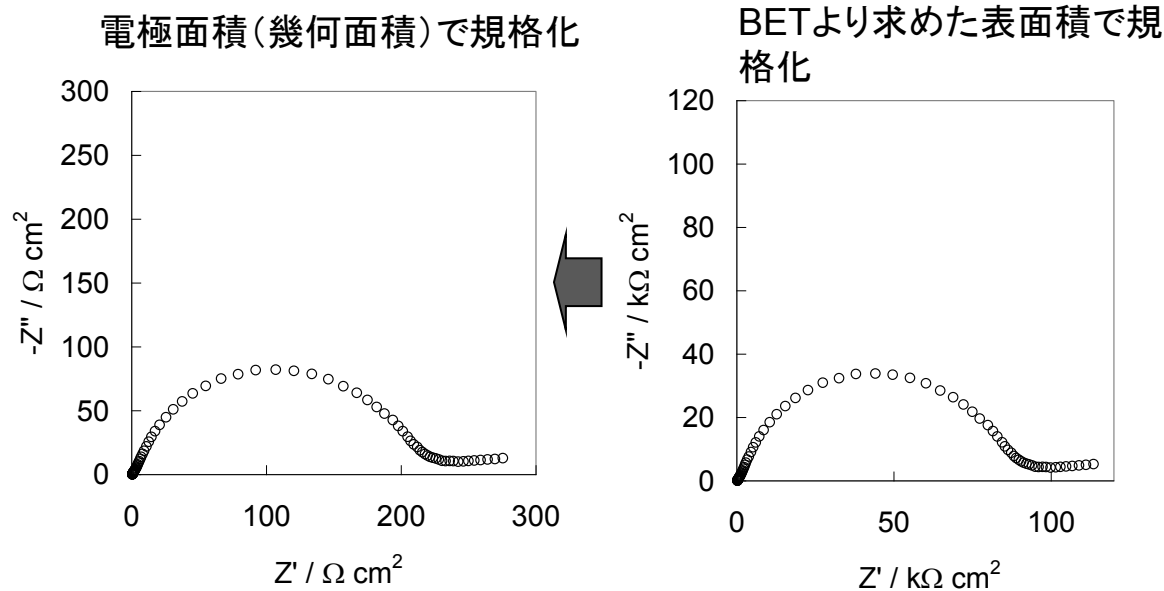
- セラミックス系固体電解質： Li^+ イオン輸率=1
- 伝導度は液体電解質の1/10以下

[15] V. Thangadurai, H. Kaack, W. Weppner, J. Am. Ceram. Soc. 86 2003 437.
[17] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Angew. Chem. Int. Ed. 46 2007 7778-7781
[20] K. Minami, F. Mizuno, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Solid State Ionics. 178 (2007) 837-841.
[21] K. Minami, F. Mizuno, A. Hayashi, M. Tatsumisago, J. Non-crystalline Solid 354 (2008) 370-373.
[22] T. Lapp, S. Skaarup, A. Hooper, Solid State Ionics, 11 (1983) 97-103.
[23] C. Masquelier, M. Tabuchi, T. Takeuchi, W. Soizumi, H. Kageyama, O. Nakamura, Solid State Ionics, 79 (1995) 98-105.
[25] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, Jr., F. X. Hart, J. Electro. Chem. Soc. 144 (1997) 524-532.
[26] B. J. Neudecker, W. Weppner, J. Electro. Chem. Soc. 143 (1996) 2198-2203.
[27] M. Casciola, U. Costantino, L. Merlini, I. G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, Solid State Ionics 26 (1998) 229-235.
[28] V. Thangadurai, W. Weppner, J. Power Sources 142 (2005) 339-344.

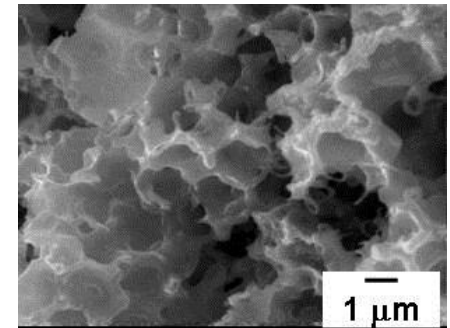
電解質	伝導度	文献
$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	2.1×10^{-3} (室温)	[20]
$70\text{Li}_2\text{S} \cdot 27\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$	3.0×10^{-3}	[21]
Li_3N	6×10^{-3}	[22]
$\text{Li}_{4.3}\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{O}_4$	6.7×10^{-4} (100°C)	[23]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)	4.7×10^{-4}	[17]
$\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$	2.3×10^{-6} (25°C)	[25]
$\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$	2.3×10^{-7} (25°C)	[26]
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	7×10^{-4} (300°C)	[27]
$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$	$\sim 10^{-6}$ (25°C)	[15]
$\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	4×10^{-5} (22°C)	[28]

酸化物系固体電池の課題

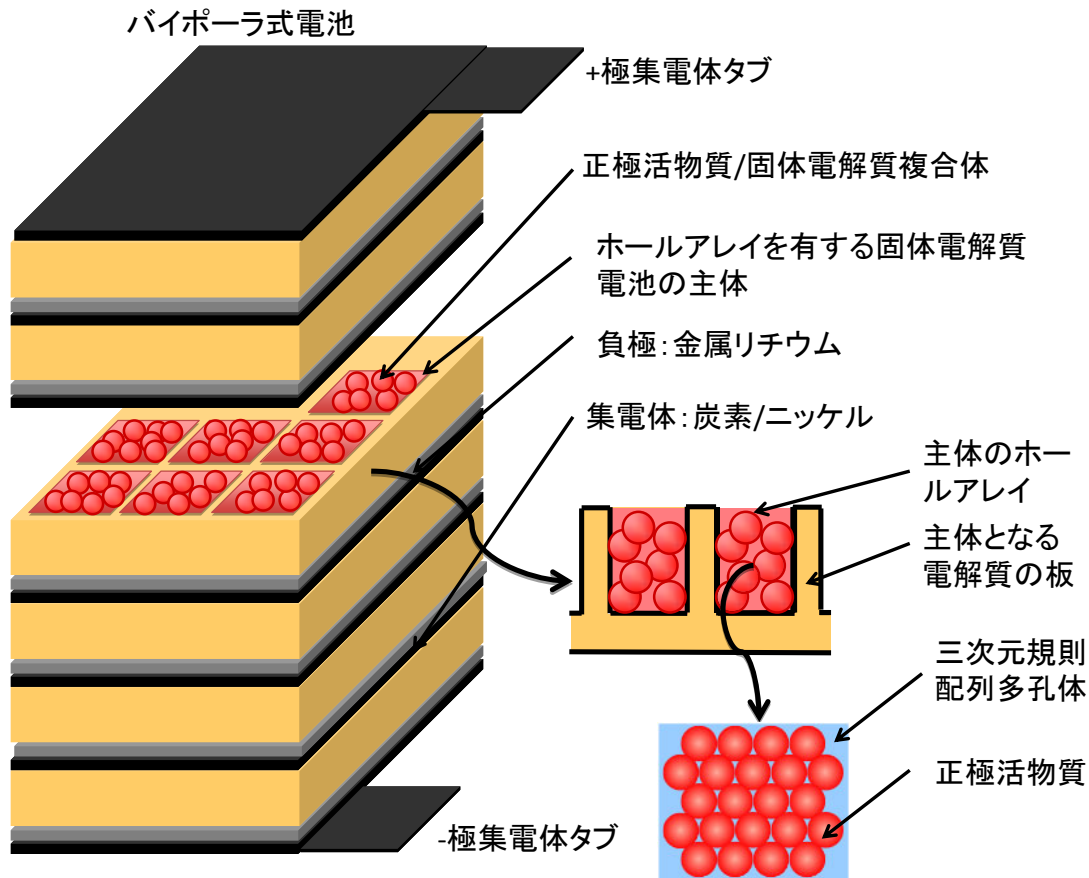
- 固体活物質と固体電解質の接触
- 界面インピーダンスの問題



多孔質化により界面インピーダンスを実質的に低減したケース



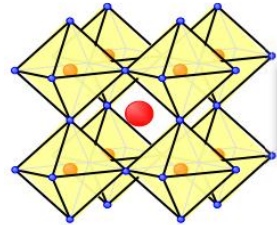
目標とする全固体電池の例



- ・電圧: 200V以上
- ・電池としてのエネルギー密度:
800~1000 Wh kg⁻¹
- ・10分以内で充放電可能
- ・高安全性
- ・長寿命

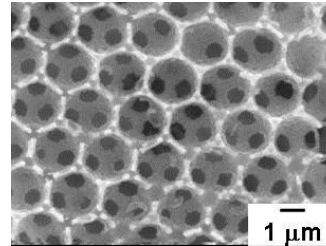
作製するための開発要素

第一原理計算
ナノ粒子合成



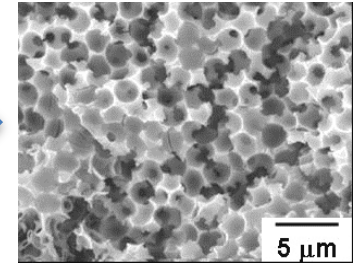
スケールアップ
構造化

移流集積法による構造化



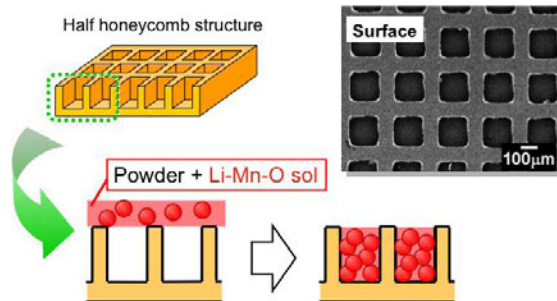
複合化による
構造化

溶媒置換法による構造化

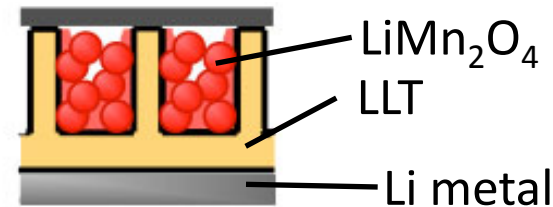


光造形法によるスケールアップと構造化

スケールアップ
構造化



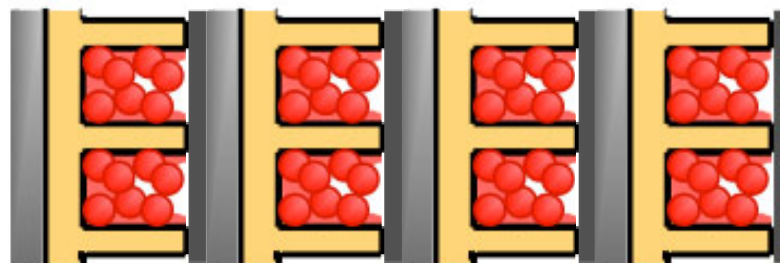
集電体



界面構造の最適化が必要

バイポーラ式スケールアップ構造化

スケールアップ
構造化



界面構造変化のその場
観察が必要 (nm + μm)

プロセスコスト
の最適化

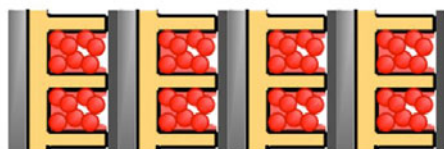
5年後の目標

10年後の目標

研究開発項目

- (1)固体電気化学の基礎的検討:全固体系単粒子および薄膜測定システムの構築
- (2)その場観察による界面挙動の視覚化:電子顕微鏡内でのその場観察用固体電池の作製
- (3)固体電解質の三次元構造化:光造形法を用いた電池主体の作製
- (4)活物質および固体電解質ナノ粒子の合成:構造化電極作製のための前駆体
- (5)新規固体電解質の開発:リチウム金属との反応性
- (6)バイポーラ式電池の作製:集電体の開発

5年後の目標



固体電気化学の基盤構築

プロトタイプバイポーラ式全固体リチウム
金属電池の作製

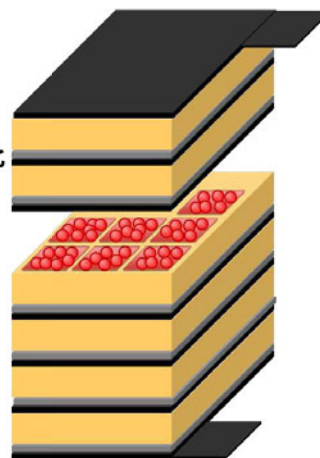
(20 V、10分で充電可能な電池

電池のエネルギー密度: 900 Wh kg^{-1})

プロセスの最適化



10年後の目標



構成メンバー

首都大学東京

金村聖志(教授)

研究総括

棟方裕一(助教)

固体電解質/電極界面の構築

若杉淳吾(修士1年)

薄膜電極を用いた固体電解質/電極界面
の設計

安藤慧佑(修士1年)

固体電池用高容量正極材料の開発

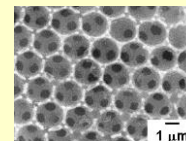
西岡輝明(特任助教)

光造形技術を応用した固体電解質の構造化

固体電解質の開発および構造化

大曾根 遼(修士2年)

三次元規則配列多孔構造
を有する固体電解質の作製



大西杏奈(修士2年)

タンタル系固体電解質を用いた
構造化技術の開発



斎藤直人(学部4年)

ジルコニア系固体電解質を用いた
構造化技術の開発

研究協力者

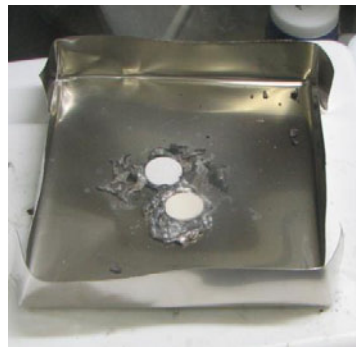
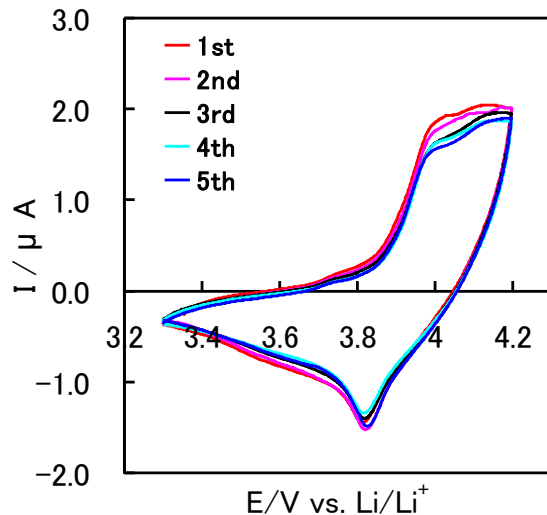
大阪大学

名古屋工業大学

桐原聡秀(准教授) 中山将伸(准教授)

酸化物系固体電解質の反応性

- Tiを含む電解質のすべてがリチウム金属と容易に反応
- リチウム金属を使用できる電解質が必要
- $\text{Li} / \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} / \text{LiCoO}_2$ の電流－電位曲線



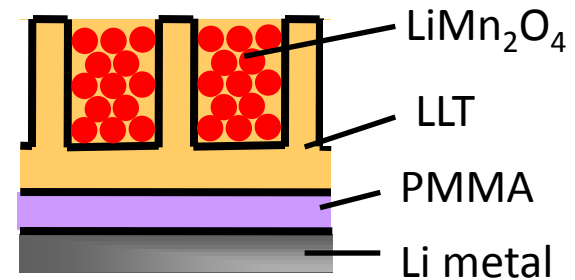
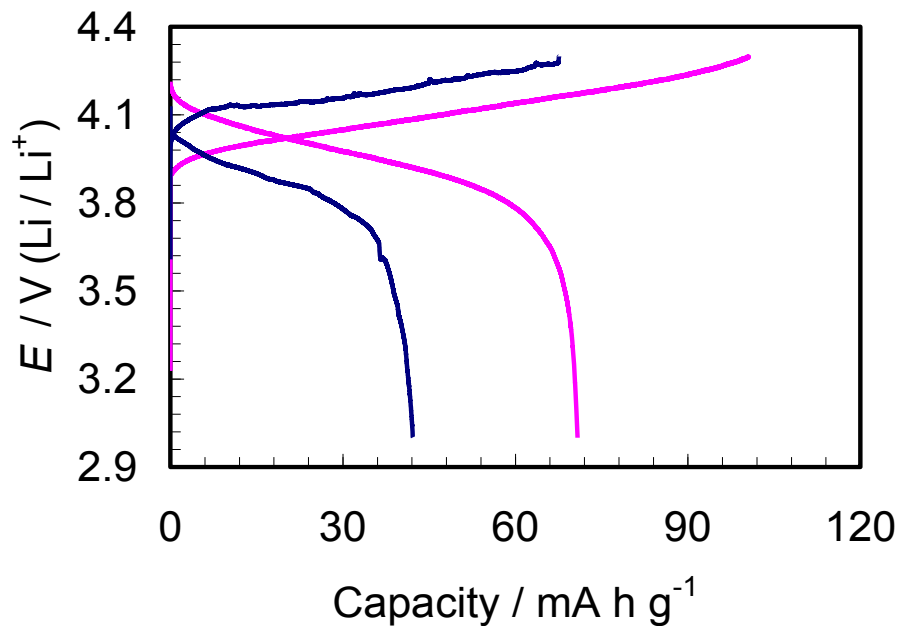
After 72 h



No difference

酸化物系固体電解質

- LiMn_2O_4 正極とリチウム金属を用いた全固体電池の充放電曲線



正極活物質に三次元構造を付与した電池設計

エネルギー密度 500 Wh kg^{-1} (既存電池
の倍)を有する全固体型リチウム金属電池
を30ミリ角以上の大きさで実現する

進捗状況：電池作製プロセス

LLZ粉末の調製

調製方法：固相法
煅焼温度・時間：900°C, 6h

LLZ粉末、光硬化性樹脂、
焼結助剤の混合

LLZ/樹脂の混合比：

25/75 in vol

焼結助剤と添加量：

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1.5wt% vs. LLZ

塗布

光

露光による硬化

硬化部

非硬化部

積層

緻密な電池主体を得るには
種々の条件の最適化が必要

LCO電極の埋込



焼結温度・時間・昇温
速度：
700°C・1h・5°C/min

焼結



焼結温度・時間・昇温
速度：
1200°C・12h・5°C/min

熱処理 (樹脂除去)

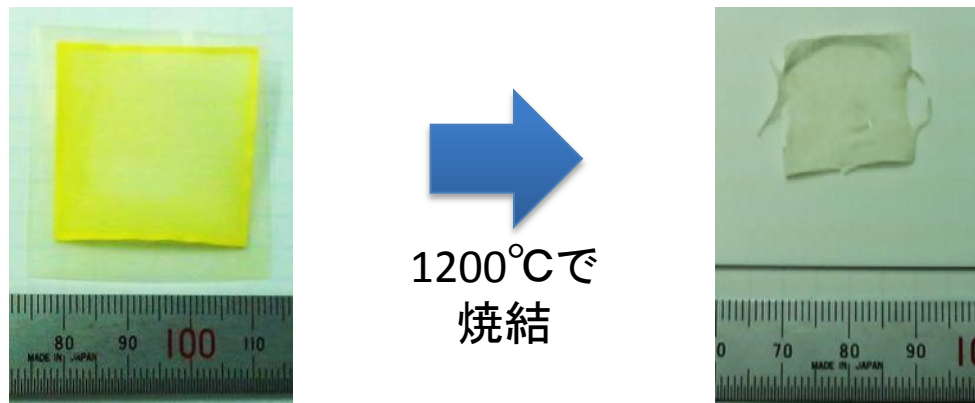


処理温度・時間・昇温
速度：
600°C・1h・1°C/min

超音波洗浄 (非硬化部の除去)



進捗状況: 30mm角の電池主体の作製

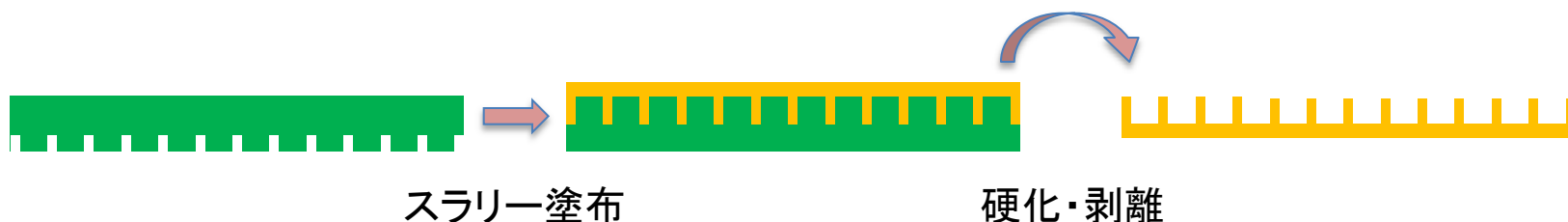


光造形法で30mm角のLLZ前駆体構造を作製したが、焼結により30%縮小

⇒30mm角の焼結構造体を作製するには、50mm角の前駆体構造の造形が必要だが、現状の装置では30mm角の前駆体作製が限界

更なる大型化には新規な作製法の開発が必要

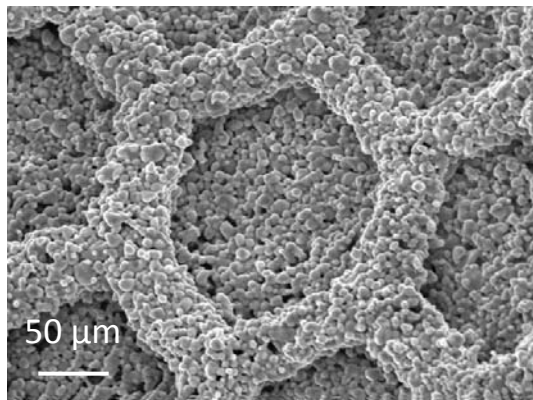
具体例: マイクロスケールの鋳型の使用



東京都立産業技術研究センターとの協力

「全固体電池用マイクロ構造化セラミックスの製造技術開発」 10,000千円

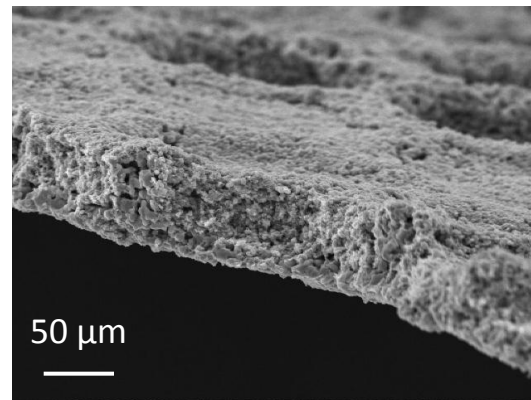
進捗状況：全固体電池の試作



焼結後のLLZ電池主体



LCO電極の埋込



LCO電極埋込後の電池主体

LCO電極が埋め込まれた**全固体電池を作製**したが、電池主体の緻密性が低いため、電池内部で短絡してしまう。

緻密性向上のための技術開発が必要

実施例

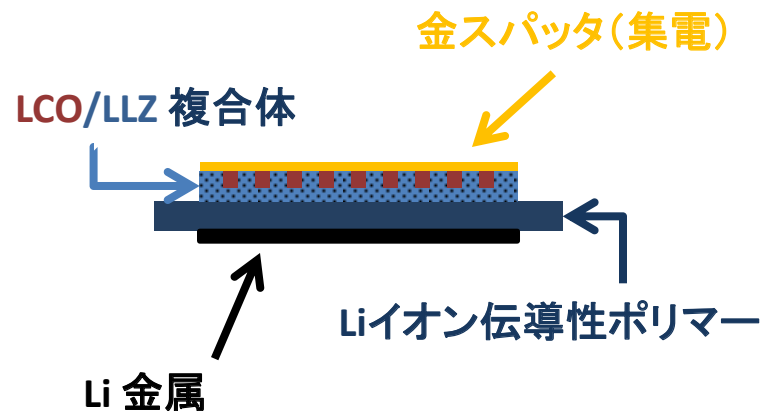
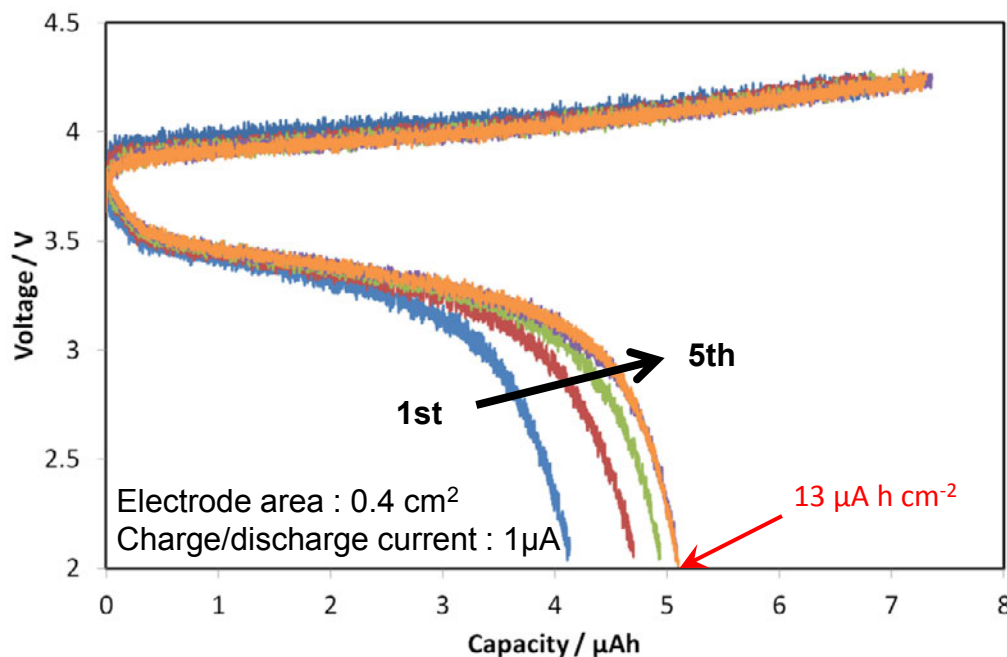
焼結を促進する添加剤の検討⇒現在、電池主体の抵抗増大を抑制する条件の探索

その他の改善案

高焼結性LLZ粉末の調製方法探索

LLZ/樹脂比の増加を可能とする光硬化性樹脂の探索

進捗状況: 充放電サイクル試験



ポリマー電解質を短絡防止層として適用すると、**充放電サイクルが可能**であったが、内部抵抗が大きく、容量が小さい。

内部抵抗の解析と低減が必要

- ⇒ 薄膜電池を作製し、収束イオンビーム(FIB)加工装置を用いて電池断面の分析を行なう。
- ・電池主体に電極・電解質複合体を埋め込み、接触面積を増大させる。

現在実施中の検討課題

(A) 全固体電池の作製

- 電解質・電極活物質複合体の作製と電気化学評価
- 新規電解質材料の探索
- 全固体電池に適用可能な正極活物質の探索

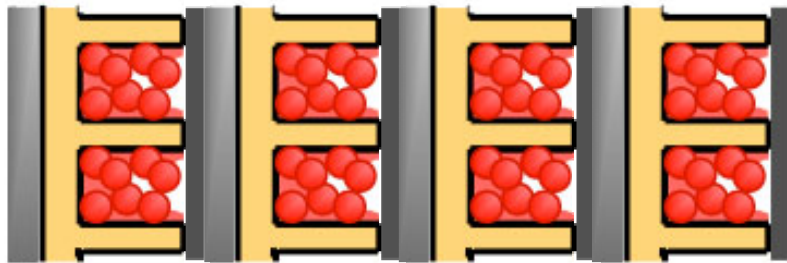
(B) 固体-固体界面に関する基盤研究

- スパッタ法による薄膜電池作製条件の確立
- FIB加工装置を用いた断面分析

→既存電池の三倍のエネルギー容量に相当する
500 Wh kg⁻¹を全固体電池で達成する。

将来展望

5年後の目標



プロセスの最適化

固体電気化学の基盤構築

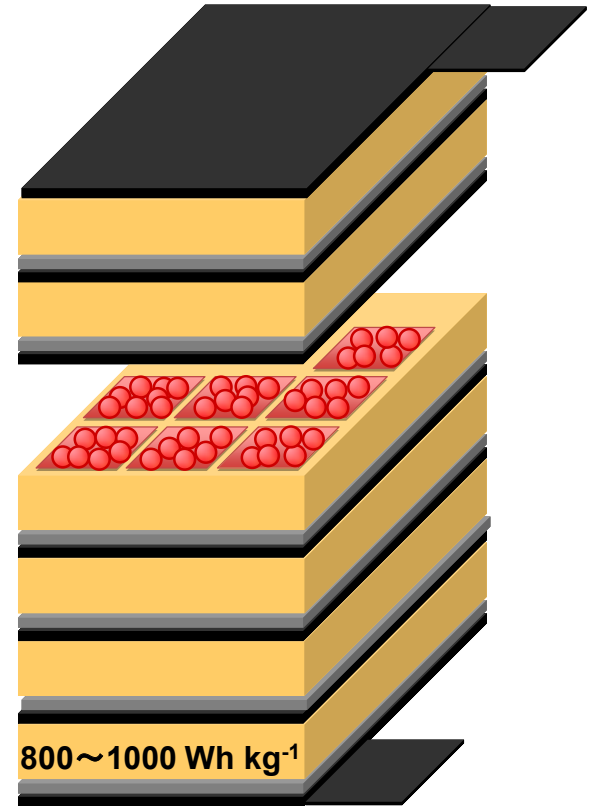
プロトタイプバイポーラ式全固体リチウム
金属電池の作製

(20 V、10分で充電可能な電池)

電池のエネルギー密度: 900 Wh kg^{-1}

- ・電圧: 200V以上
- ・電池としてのエネルギー密度: $800 \sim 1000 \text{ Wh kg}^{-1}$
- ・10分以内で充放電可能
- ・高安全性
- ・長寿命

10年後の目標



目標とする電池の作製