

錯体水素化物を用いた 高耐熱全固体リチウムイオン二次電池の開発

鈴木 渉平¹⁾¹⁾** 川治 純²⁾²⁾** 宇根本 篤¹⁾³⁾**
吉田 浩二⁴⁾¹⁾** 折茂 慎一⁵⁾²⁾**

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) は他の二次電池と比較して、高いエネルギー密度・入出力特性を有する。その特長を生かし、ポータブル機器用電源として普及してきた。さらに近年では、持続可能な社会にむけた蓄電デバイスとして期待が寄せられており、電気自動車や再生可能エネルギーの電力平準化用途などの大容量電池システムにまで適用が進められている。

このような電池システムの大型化に伴い、現行 LIB の耐熱性の問題が顕在化してきている。現行の LIB には有機電解液が用いられており、電解液の揮発・分解が始まる約 340 K 以上では充放電できない。充放電に伴う発熱量は電池システムの規模に比例し大きくなるため、大型電池システムでは現状、冷却機構により電池温度が耐熱温度以下になるように対策している。ここで、電池耐熱性を向上させることで冷却機構が不要となり、電池システムのコンパクト化、低コスト化に寄与できる。

電池の高耐熱化を可能とする次世代二次電池の一つが全固体 LIB である。全固体 LIB は不揮発性の固体電解質を適用するため、耐熱温度の飛躍的向上が期待できる。

本報告では、固体電解質として錯体水素化物および酸化物電解質を適用した高耐熱全固体 LIB において、筆者らが新

たに開発した基礎技術について述べる。

2. 全固体電池の現状と開発課題

全固体 LIB の開発は、各研究機関で精力的に進められており、これまで硫化物系電解質⁽¹⁾⁽²⁾および酸化物系電解質⁽³⁾⁽⁴⁾を適用した全固体 LIB が主に検討されている。硫化物系電解質では 10^{-2} S/cm を超える高いイオン伝導性を有する Li-Ge-P-S⁽¹⁾ や Li-Si-P-S-Cl 系材料⁽²⁾ が開発され、これを適用した全固体 LIB での高速充放電が 373 K 環境で報告されている⁽²⁾。酸化物系電解質では、これまでに NASICON (Na-Super Ionic CONductor) 型の Li-Al-Ti-P-O 材料や⁽³⁾、ガーネット構造を有する Li₇La₃Zr₂O₁₂ 材料⁽⁴⁾ が検討されている。ただし、硫化物系電解質では大気中での H₂S 発生抑制、酸化物系では固-固界面の接触性改善といった実用化に向けた課題があり、これらの課題を解決する新規固体電解質が強く求められている。

3. 錯体水素化物の特徴

硫化物・酸化物系電解質の課題を解決する固体電解質材料の一候補として、錯体水素化物が挙げられる。図 1(a), (b)

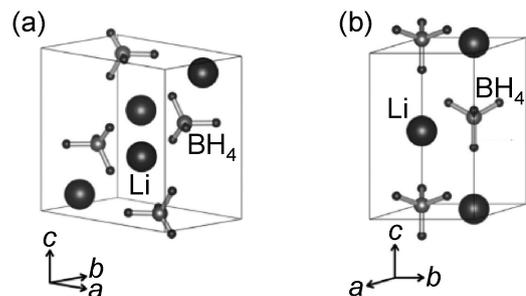


図 1 LiBH₄ の結晶構造 (a) 低温相 (S.G. P_{nma}), (b) 高温相 (S.G. P_{63mc})⁽⁵⁾. (John Wiley & Sons, Inc. より許可を得て転載.)

* 株式会社日立製作所 研究開発グループ 材料イノベーションセンター: 1) 研究員 2) 主任研究員

** 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構: 1) 客員共同研究員 2) 客員准教授 3) 講師 4) 助手 5) 教授

*** 東北大学 金属材料研究所:

1) 研究支援者 2) 教授

Development of High Temperature Durable All-solid-state Lithium Ion Secondary Battery Employing Complex Hydride; Shohei Suzuki^{***}, Jun Kawaji^{***}, Atsushi Unemoto^{***}, Koji Yoshida^{****} and Shin-ichi Orimo^{****} (*Hitachi, Ltd.. **Tohoku University WPI-AIMR. ***Tohoku University Institute for Materials Research)

2016年10月31日受理[doi:10.2320/materia.56.76]

には錯体水素化物の典型例である LiBH_4 の結晶構造を示す。 LiBH_4 は室温では斜方晶(図1(a))であるが、390 Kで相転移し六方晶(図1(b))構造となる。この相転移により Li 伝導度が1000倍に向上し、 10^{-3} S/cm を超える高速 Li 伝導が実現されることが分かっている⁽⁵⁾。さらに、LiI を 25 mol% 添加した $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ では室温で高温相を安定化することができ、300 Kにおいて $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の Li 伝導度が得られる⁽⁶⁾。この電解質を適用した全固体電池で 300~423 K の広温域での充放電が可能であることが報告されている⁽⁷⁾。また、 LiBH_4 と LiNH_2 とを複合させた $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料は室温にて高い Li^+ 伝導度 ($>10^{-4} \text{ S/cm}$) を示すことに加え⁽⁸⁾⁽⁹⁾、 LiBH_4 よりも低融点化することが報告されている⁽¹⁰⁾。代表的な $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料である $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ 、 $\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$ の融点はそれぞれ 365 K、490 K であり、 LiBH_4 の融点 550 K より低い⁽¹⁰⁾。錯体水素化物は柔らかいためにプレスにより緻密な電解質層や複合電極が形成できるが、低融点であることで熔融・浸透させることによっても緻密な固-固界面形成が期待できる。これらの特徴により酸化物電解質で課題であった固-固界面の接触の問題が解決できる可能性がある。錯体水素化物はこのような成形性に加え、硫化物電解質で課題であった H_2S の発生がない優れた固体電解質である。

4. 本開発の全固体電池の構成と特徴

我々は、錯体水素化物固体電解質として $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ を適用したバルク型全固体 LIB の開発を試みた。図2には開発した全固体 LIB の構成を示す。錯体水素化物は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) などの負極活物質に対して優れた安定性を示す一方⁽⁷⁾、充電した 4 V 級活物質と副反応し、電池抵抗を増大させることが報告されている⁽¹¹⁾。このため、図2(A)に示す 4 V 級活物質を保護する目的で、活物質粒子間の空隙に Li 伝導性酸化物を充填した複合正極を作製した。さらに、錯体水素化物と複合正極との接触抵抗を低減する目的で、図2(B)に示す接合層 ($\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$) を適用した。

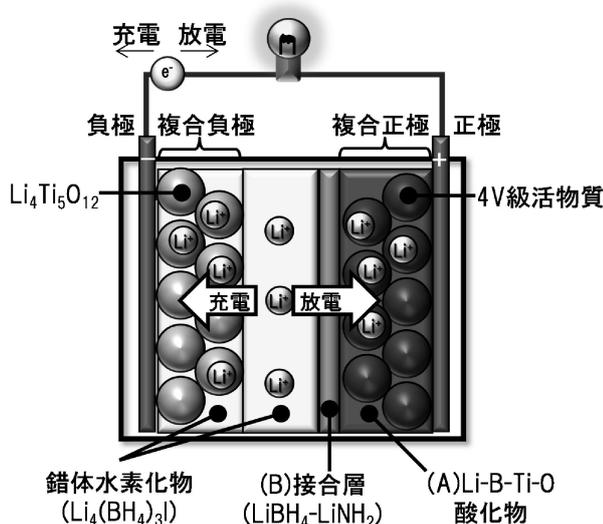


図2 錯体水素化物を用いた開発電池構成。

(1) Li-B-Ti-O 電解質を充填した複合正極の作製

錯体水素化物と 4 V 級活物質の直接接触による電池の高抵抗化を防ぐために、 Li_3BO_3 と TiO_2 ナノ粒子の混合物 (Li-B-Ti-O) を適用した複合正極を作製した。4 V 級活物質である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) と Li-B-Ti-O の混合物を集電体上にスラリー塗工・乾燥した後、 Li-B-Ti-O の融点 (630°C) 以上に加熱することで Li-B-Ti-O を溶融させた⁽¹²⁾。図3に作製した複合正極の断面 SEM 像を示す。NCM は図中で明るい灰色の粒子状の部分であり、 Li-B-Ti-O は暗い灰色で粒子状の NCM を包埋するように分布している。このように、NCM 粒子間の空隙に Li-B-Ti-O が充填され、NCM を錯体水素化物との直接接触から保護できる構造の複合正極を作製することができた。

(2) 接合層を用いた正極-電解質界面抵抗低減

4.(1)で作製した複合正極と $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 固体電解質間の界面抵抗を低減するため、図2(B)に記載した接合層を検討した。接合層には、融点が低く Li 伝導性の高い材料として $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料を選定した。 $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系材料を複合正極と固体電解質層間に配置し、加熱・溶融させることで両層を接合することを狙った。図4には接合層を適用した複合正極- $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 固体電解質界面の断面像を示す。試料は予め 423 K で加熱することで接合層を溶融させている。図中(a)は二次電子像を示し、(b)から(d)はそれぞれマンガン (Mn)、ヨウ素 (I)、ホウ素 (B) の元素分布像を示す。Mn は複合正極中、I および B は $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 固体電解質中に存在することから、(a)中の破線より上側は複合正極、下側は $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 固体電解質である。(a)より、複合正極および $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ 固体電解質間の界面は狙い通り空隙なく接合されていることが確認できた。

そこで、図2の複合負極の代わりに Li 金属を負極とし、複合正極、接合層、 $\text{Li}_4(\text{BH}_4)_3\text{I}$ を組み合わせた全固体電池を作製した。図5(a)にはこの全固体電池の 423 K における充放電曲線を示す。比較として接合層なしの全固体電池の結果を示す。接合層適用により、放電容量は 53 mAh g^{-1} から 110 mAh g^{-1} まで増大した。これは図中に示した設計値 (115 mAh g^{-1}) の 96% と高い。この放電容量増大の要因とし

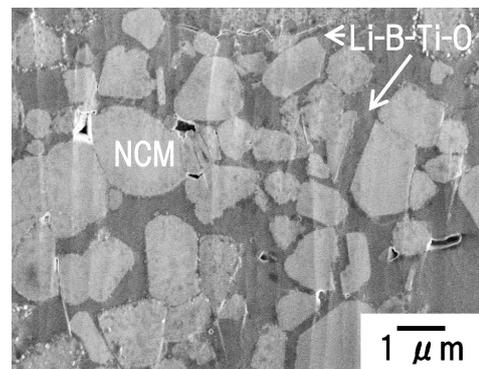


図3 作製した複合正極層 (NCM/ Li-B-Ti-O) の断面 SEM 像。

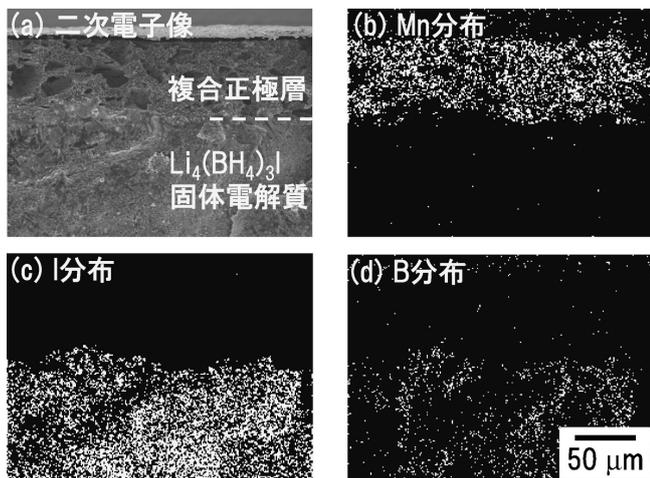


図4 LiBH₄-LiNH₂系接合層を用いた複合正極-固体電解質界面の断面像：(a)二次電子像、(b)マンガン(Mn)、(c)ヨウ素(I)、(d)ホウ素(B)の元素分布像。

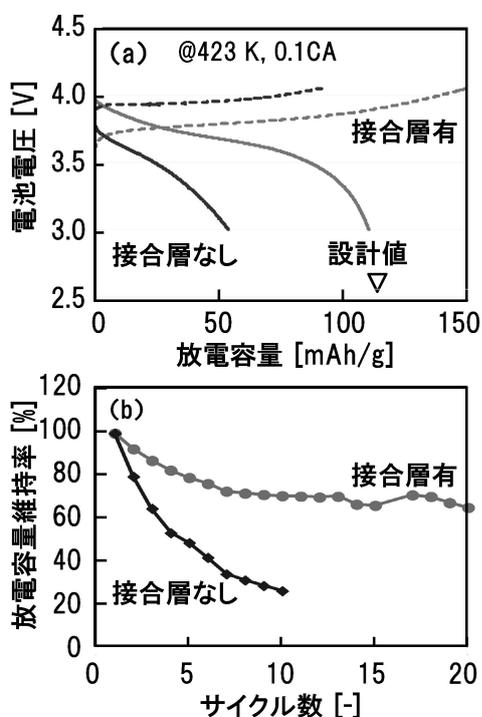


図5 LiBH₄-LiNH₂系接合層を適用した全固体電池の (a)初回充放電曲線、(b)放電容量の充放電サイクル数依存性。

ては、接合層の適用により界面の接触が改善(図4)した結果、電池抵抗が13 kΩcm²から200 Ωcm²まで低減したことが挙げられる。また、図5(b)には放電容量のサイクル数依存性を示す。接合層なしの場合では10サイクル充放電後に30%以下まで容量維持率が低下するのに対し、接合層適用により20サイクル充放電後でも約70%を維持することが分かる。充放電サイクルに伴いNCMの体積膨張収縮が起こるが、接合層で充填した複合正極-固体電解質界面の接合はこの体積変化でも保持されたことを示唆している。

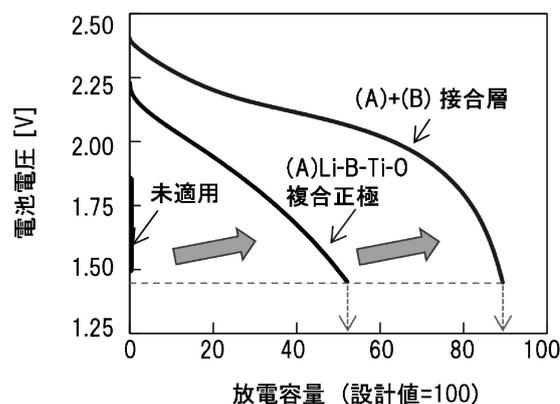


図6 Li-B-Ti-O複合正極、LiBH₄-LiNH₂系接合層を適用したLTO負極-NCM正極全固体電池の423 Kでの初回放電曲線。

5. まとめと今後の展望

図6にLi₄Ti₅O₁₂(LTO)複合負極⁽⁷⁾と複合正極を一体化して作製した図2の構成のバルク型全固体リチウムイオン二次電池(LIB)の423 Kでの初回放電曲線を示す。錯体水素化物のみで構成した全固体電池は放電容量が得られなかったが(図中「未適用」)、(A)のLi-B-Ti-O複合正極および(B)の接合層の適用が電池性能を向上させ、結果として設計値の90%を上回る放電容量を得ることができた。この結果は錯体水素化物を適用した高耐熱バルク型全固体LIBが実現可能であることを示している。

今後、持続可能な社会に向け、再生可能エネルギーの利用が拡大する中で、電気自動車の普及や電力貯蔵システムの大容量化が進むことが予想される。この中で、高耐熱全固体LIBへの期待はますます高くなるものと考えられる。今回開発した基礎技術は、高耐熱全固体LIBの実用化に大きく貢献することが期待される。

6. 特許

関連特許3件を出願。未公開。

文献

- (1) N. Kamaya, *et al.*: Nature Mater., **10**(2011), 682-686.
- (2) Y. Kato, *et al.*: Nature Energy, **1**(2016), 16030.
- (3) H. Aono, *et al.*: J. Electrochem. Soc., **136**(1989), 590-591.
- (4) R. Murugan, *et al.*: Angew. Chem. Int. Ed., **46**(2007), 7778-7781.
- (5) A. Unemoto, *et al.*: Adv. Funct. Mater., **24**(2014), 2267.
- (6) H. Oguchi, *et al.*: Appl. Phys. Lett., **94**(2009), 141912.
- (7) K. Yoshida, *et al.*: Solid State Ionics, **285**(2016), 96-100.
- (8) M. Matsuo, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **131**(2009), 16389-16391.
- (9) M. Matsuo, *et al.*: Chem. Mater., **22**(2010), 2702-2704.
- (10) A. Borgschulte, *et al.*: Energy Environ. Sci., **5**(2012), 6823-6832.
- (11) K. Takahashi, *et al.*: J. Power Sources, **226**(2013), 61-64.
- (12) S. Suzuki, *et al.*: J. Power Sources, (submitted).