

次世代蓄電池用電解質の研究開発

産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門
機能集積モジュール化研究グループ
濱本 孝一

k-hamamoto@aist.go.jp



産総研 先進製造プロセス研究部門 としての取り組み

次世代自動車に貢献するセラミック材料・部材製造技術

中部地域

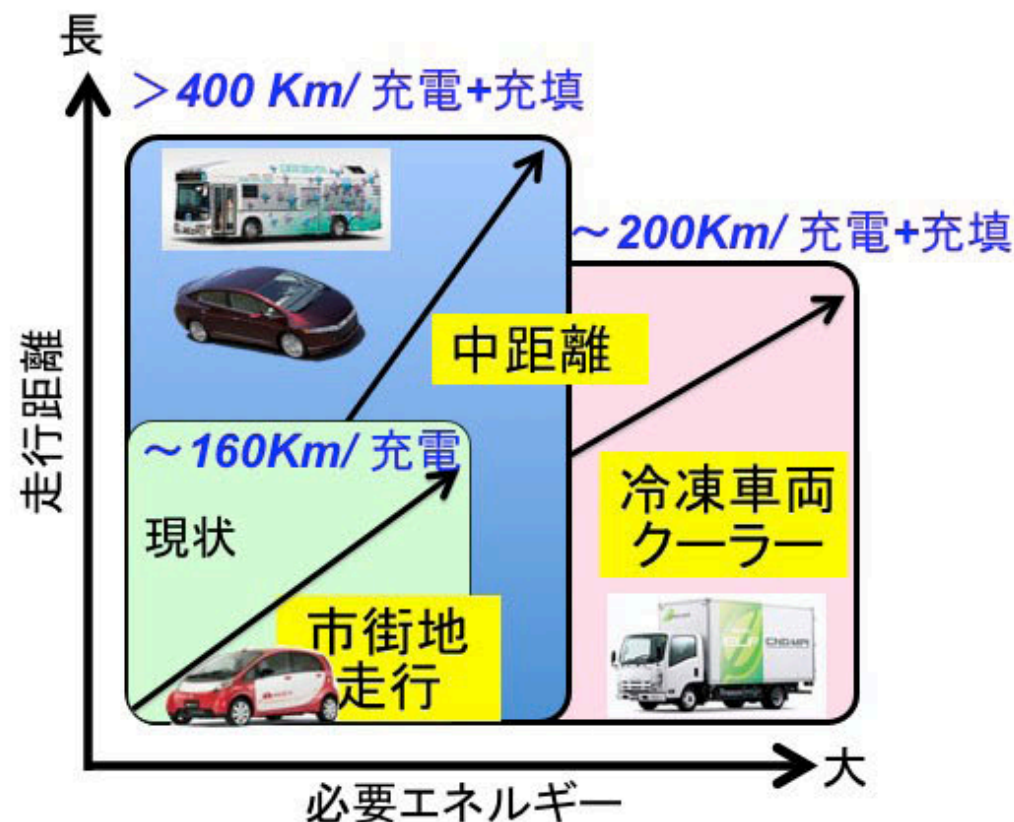
→ 次世代自動車に関する技術開発の優位性確保が重要課題

産総研
先進製造プロセス研究部門
としての次世代自動車への
取り組み

- ◆ 電動自動車の長距離走行化
- ◆ 自動車の電動化に伴う高機能部材開発ニーズへの対応



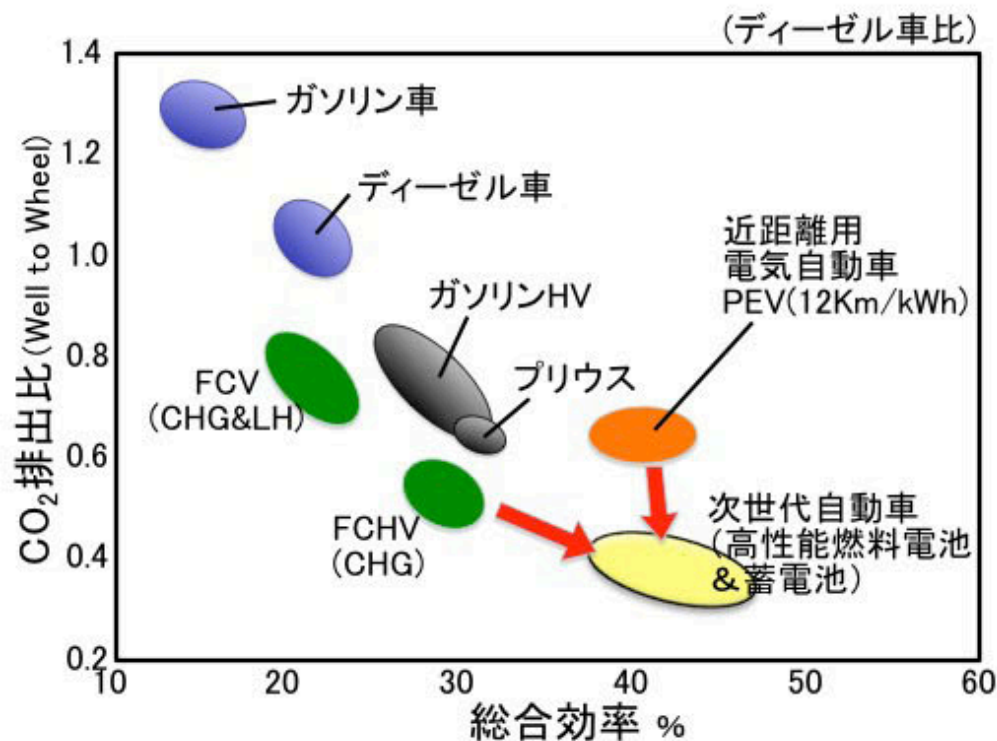
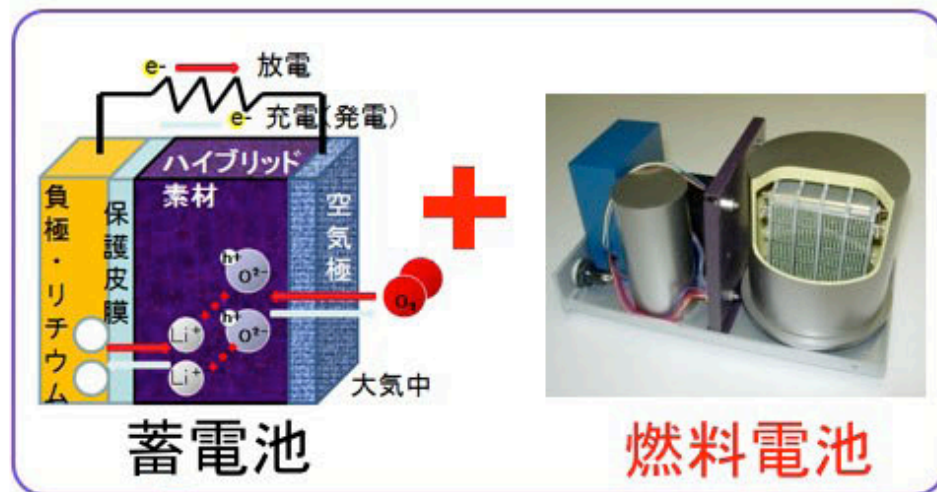
- ・ハイブリッド電源モジュール開発
- ・サーマルマネジメント部材開発
- ・高温実装・高温部材開発





グリーンビークル向けハイブリッド電源の開発

ハイブリッド電源



燃料(エネルギー)の採掘、精製、製造を考慮したCO₂ 排出量の比較

出典:自動車用大容量二次電池の開発(CMC出版 2008年)

次世代自動車(グリーンビークル)向けのエネルギーモジュール創製

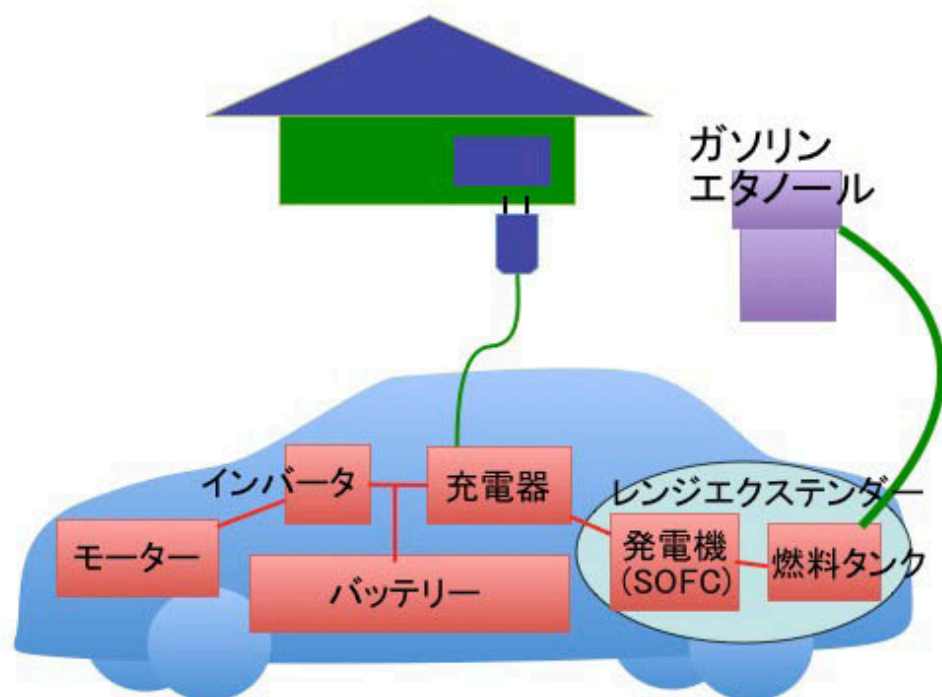


ハイブリッド電源を利用したSOFC-EVの航続距離

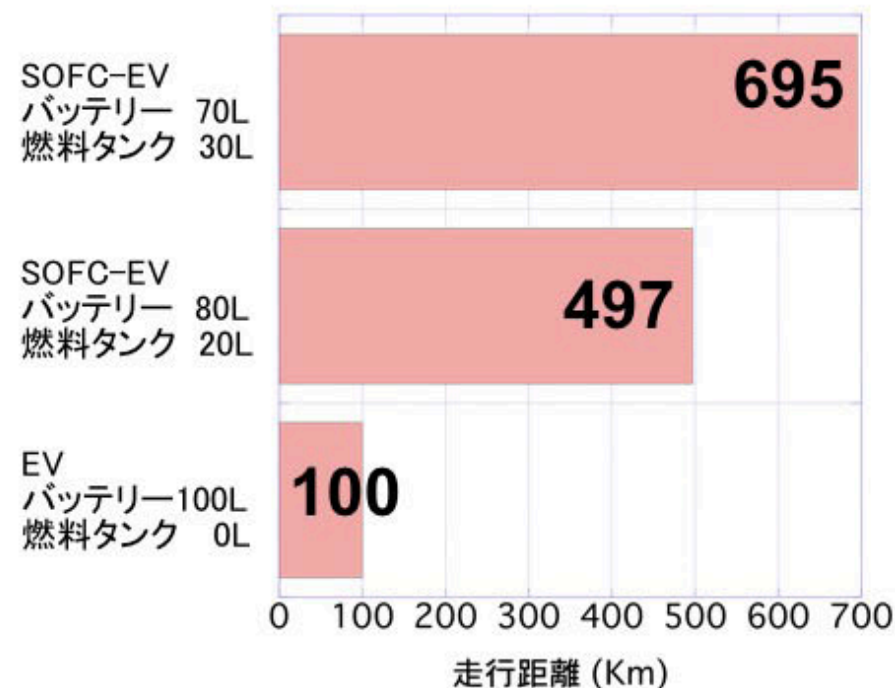
SOFC効率50%、4.5kW

(車重1400kg、BOPエアコン1.6kW)

出典：日産：燃料電池, vol10, p70, 2010



ハイブリッド電源によるSOFC-EV



レンジエクステンダー (航続距離延長装置)

エンジン系発電機 → 燃料電池
高効率化



グリーンビークル向けハイブリット電源の開発

高効率 μ SOFCモジュール製造技術

SOFCの特徴(利点)

- 高い発電効率(>40%)
- 多燃料適応性
- コスト・資源性(白金を使用しない)



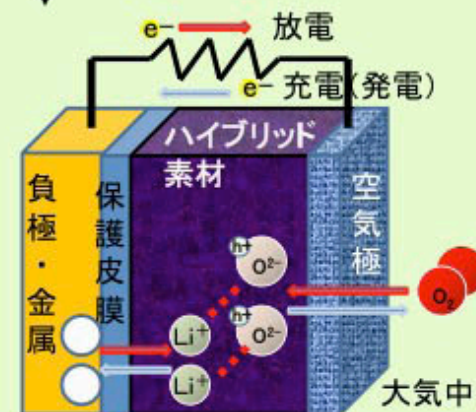
発電機としての
高効率マイクロ燃料電池技術

高効率充電技術と
蓄電池技術の融合

新しい製造技術、素材

蓄電デバイス製造技術

- ・全固体二次電池
- ・空気二次電池
- ・ポストリチウム蓄電池技術



現在のリチウム二次電池の欠点

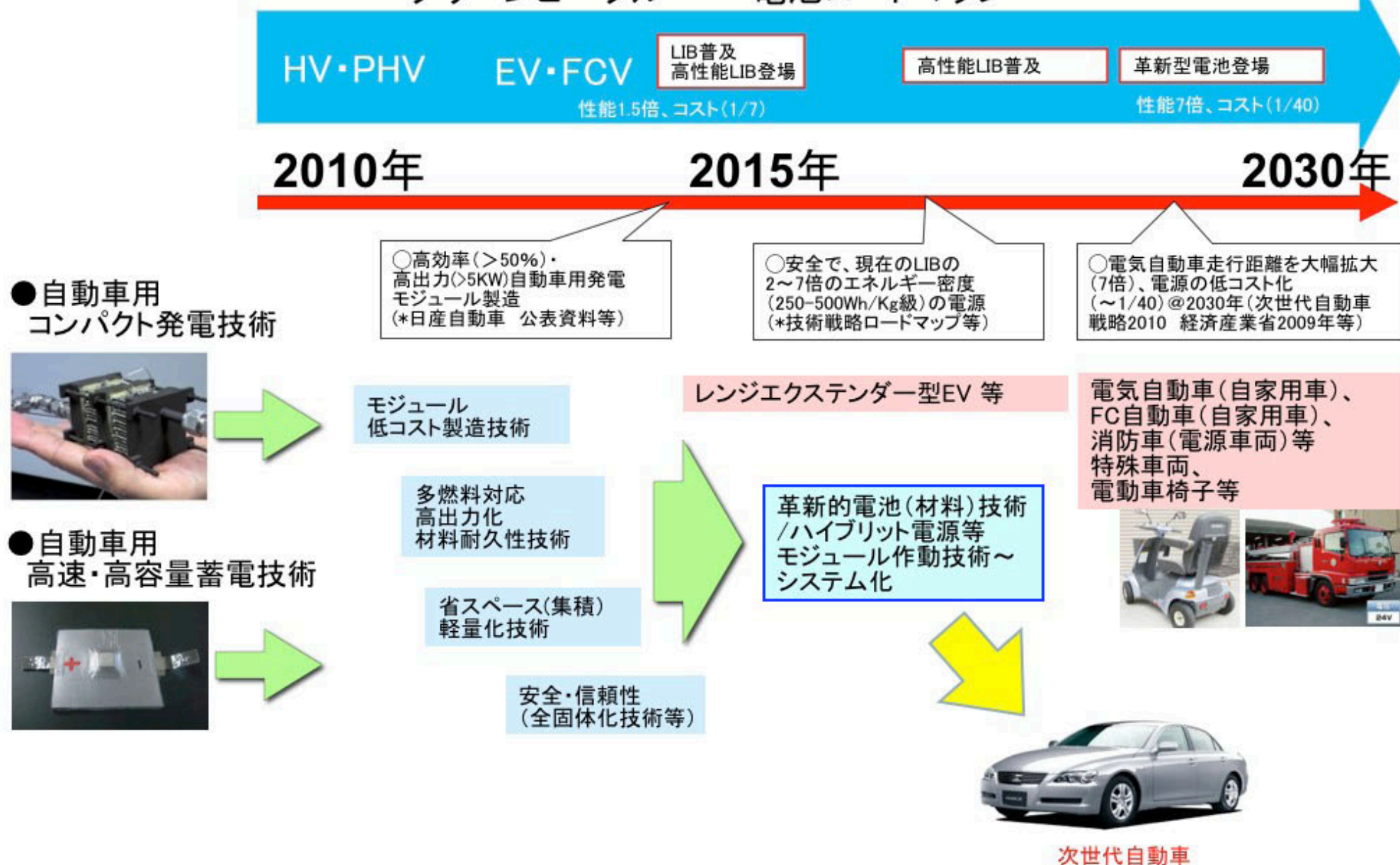
- 容量の限界(理論密度200Wh/Kgレベル)
- 急速充電や過充電・過放電に弱い
- 大型化

次世代グリーンビークル向けエネルギーモジュール



ハイブリッド電源の開発ロードマップ（概略）

グリーンビークル — 電池ロードマップ

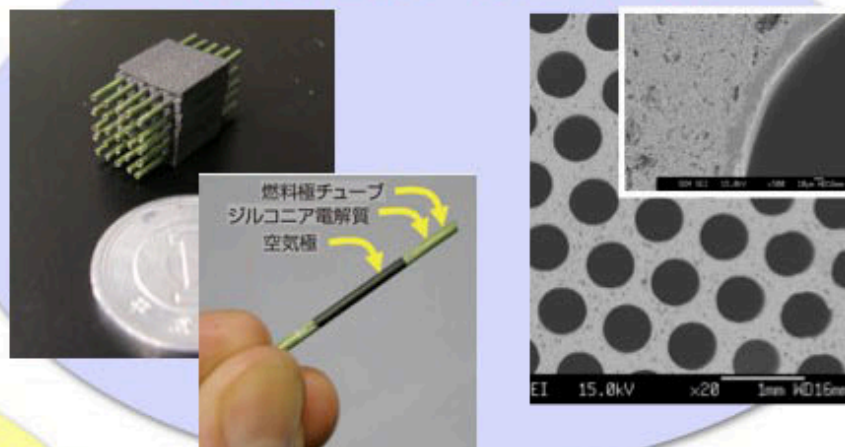




研究グループの取り組み

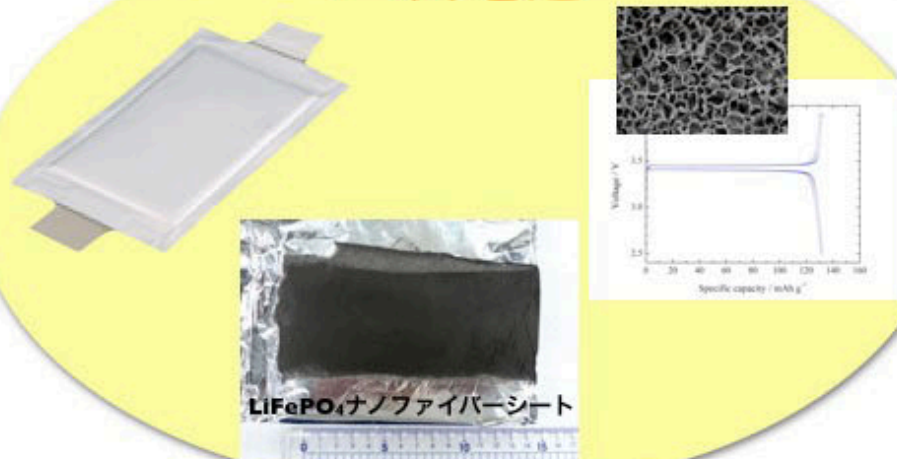
セラミック電気化学デバイスのためのプロセス技術開発

燃料電池 (SOFC)

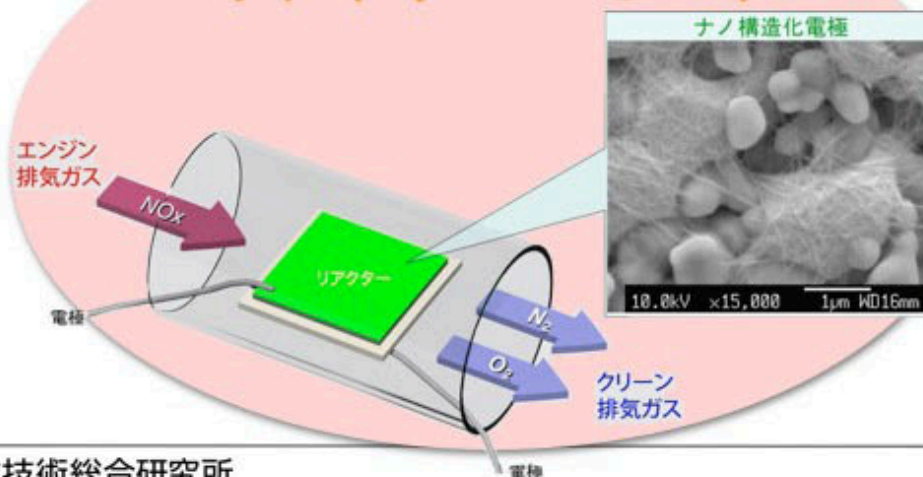


T. Suzuki *et al.* : *Science* 325, 852-855 (2009).

二次電池



自動車排ガス浄化用 リアクター・センサ



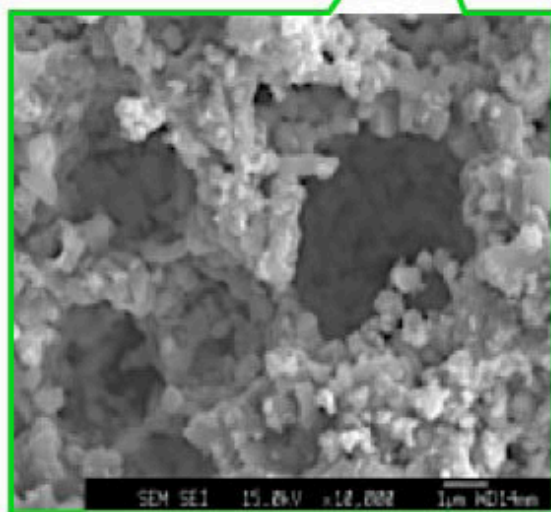
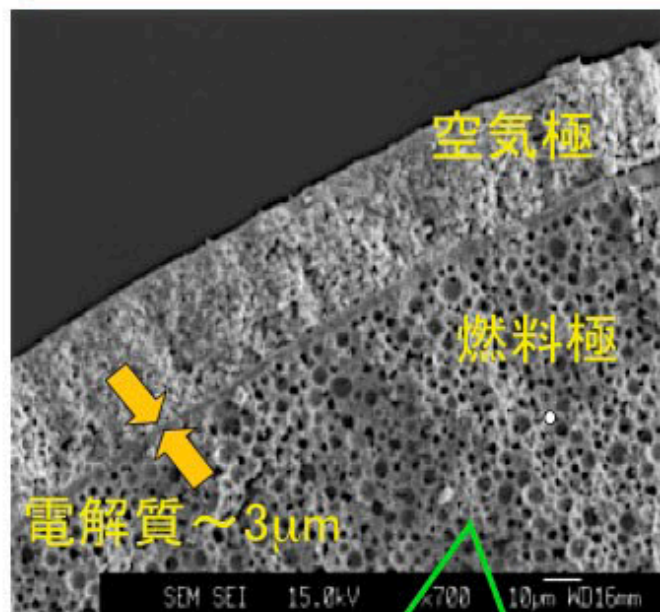


燃料電池関連技術

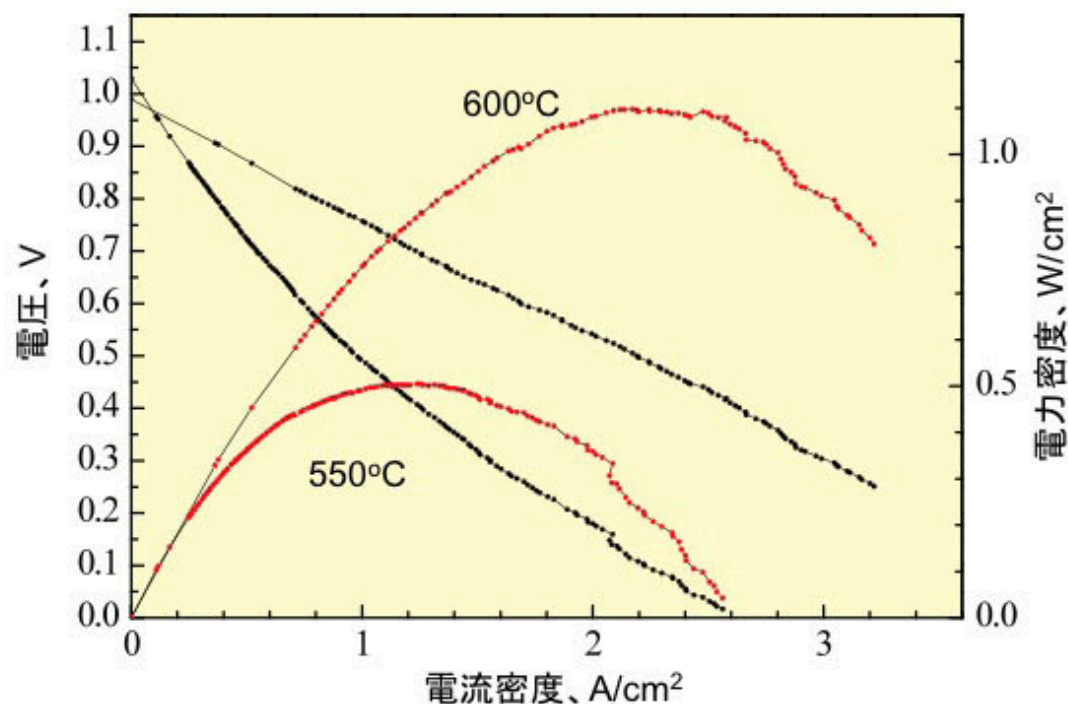


高性能マイクロチューブ型燃料電池

電極構造の最適化により、実用的なジルコニア材料での
低温・高出力作動を初めて実証



600°C以下の運転温度で
世界最高の発電密度1W/cm²を達成

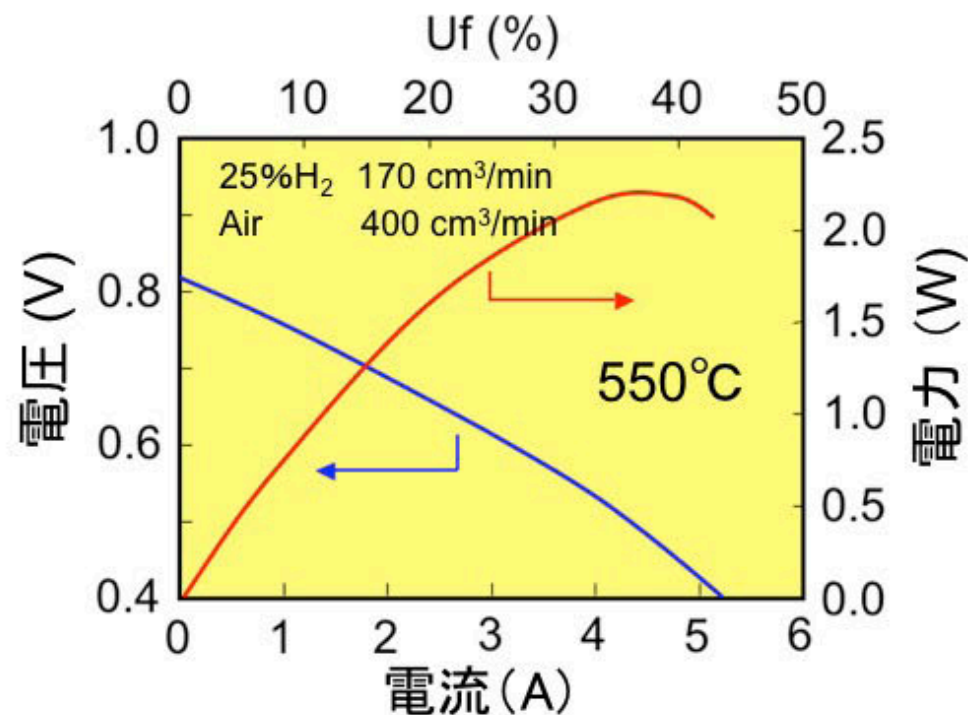
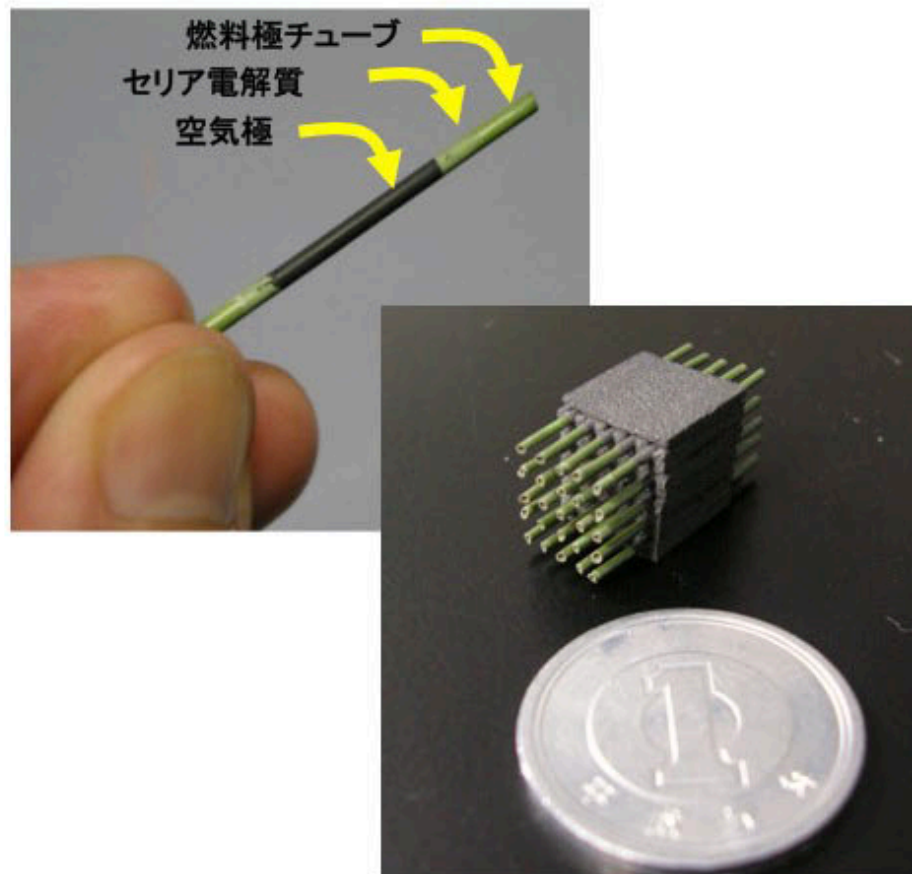


Impact of Anode Microstructure on Solid Oxide Fuel Cells
T. Suzuki *et al.*, *Science* **325**, 852-855 (2009).



マイクロ燃料電池部材（チューブセル集積）

世界最高の小型高出力発電特性 ($2\text{W}/\text{cm}^3@550^\circ\text{C}$) を実証



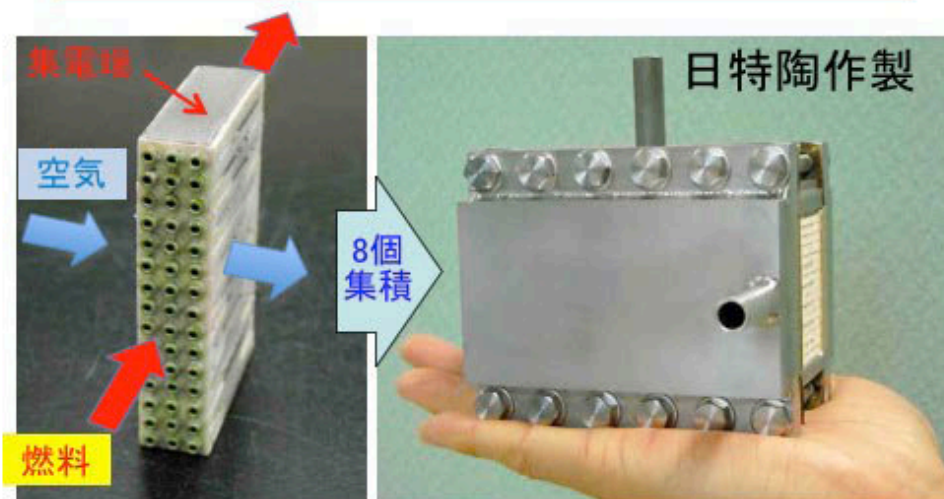
角砂糖サイズにチューブを集積して1個で2～3Wの発電出力を実現
・・・掌サイズで数kWの発電が可能



チューブ型燃料電池の集積化

マイクロチューブ型固体酸化物形燃料電池(SOFC)を集積したコンパクトで低温運転可能な燃料電池モジュールを開発

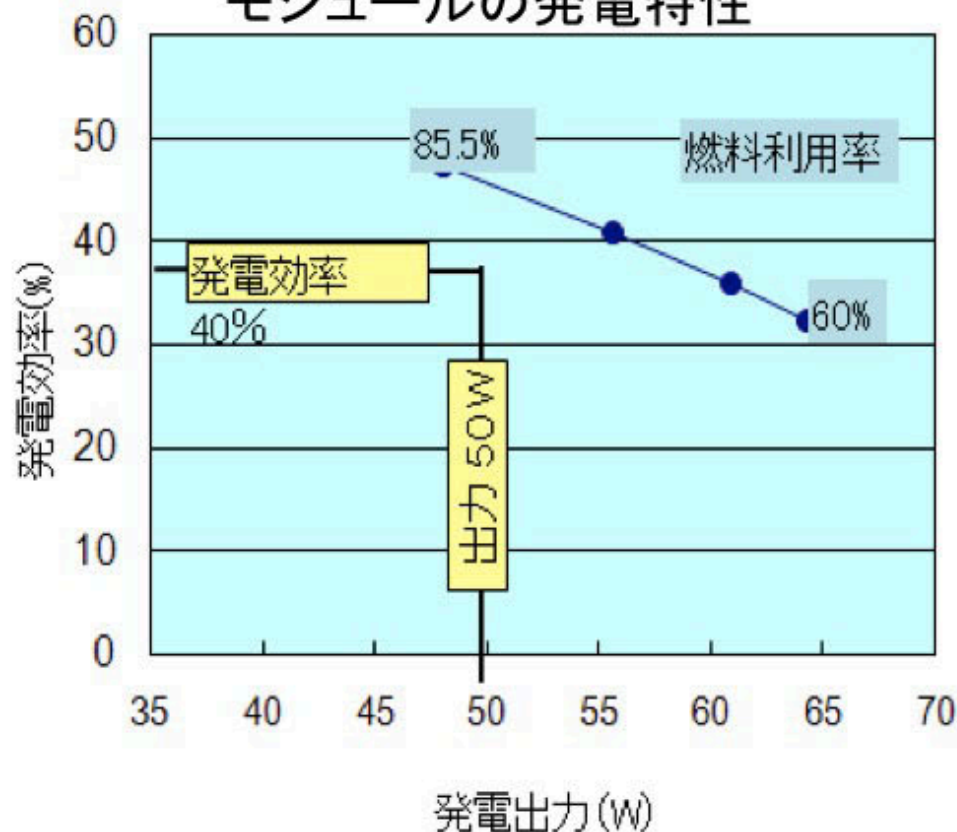
200W級プロトタイプモジュール



25W モジュール
(3並列×15段)

平成21年9月 10日プレス発表
独立行政法人 産業技術総合研究所
ファインセラミックス技術研究組合
日本特殊陶業株式会社
東邦ガス株式会社

モジュールの発電特性

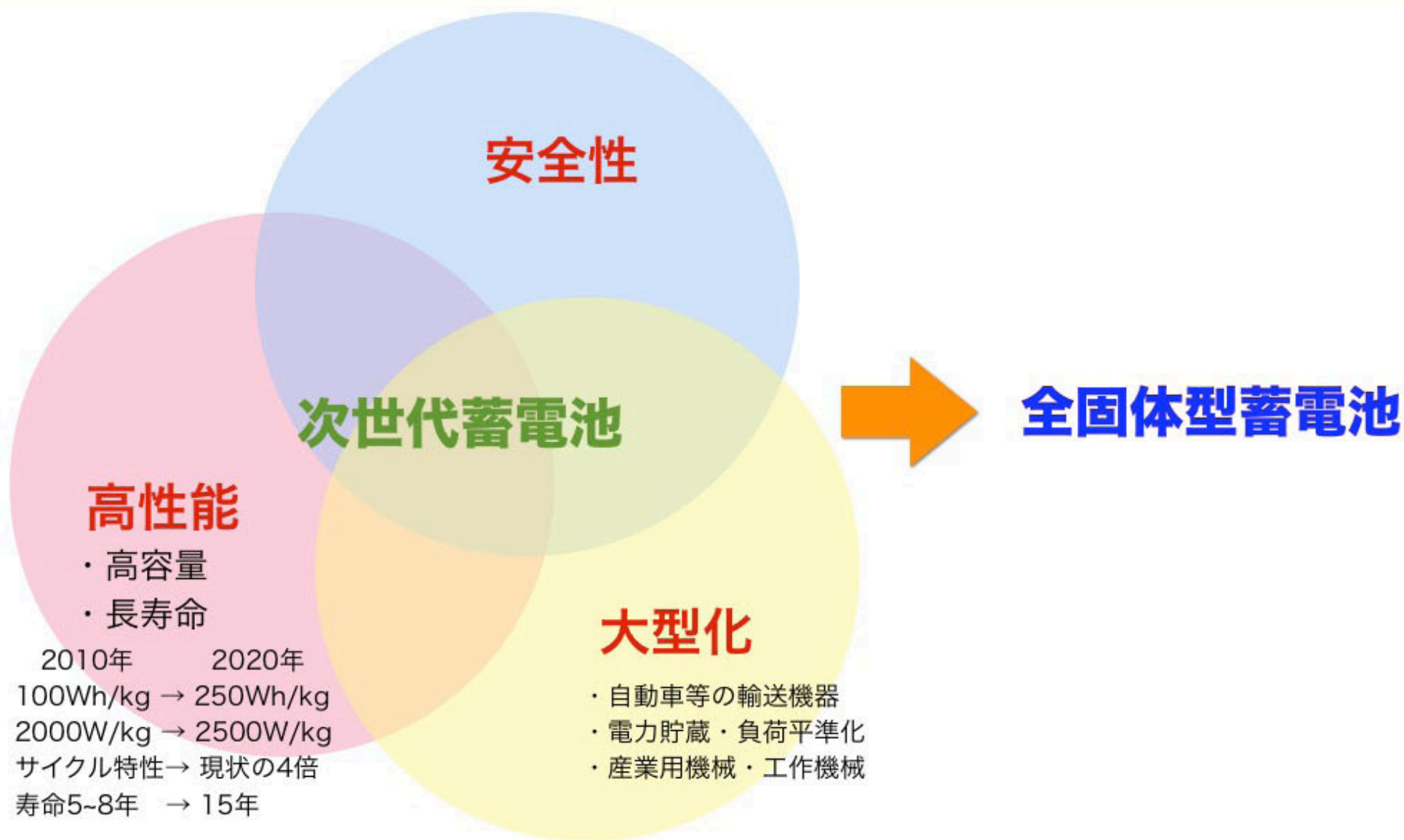




蓄電池関連技術



次世代蓄電池への期待



大容量電力貯蔵への関心が高り、安全性が重要な課題に



リチウムイオン伝導体

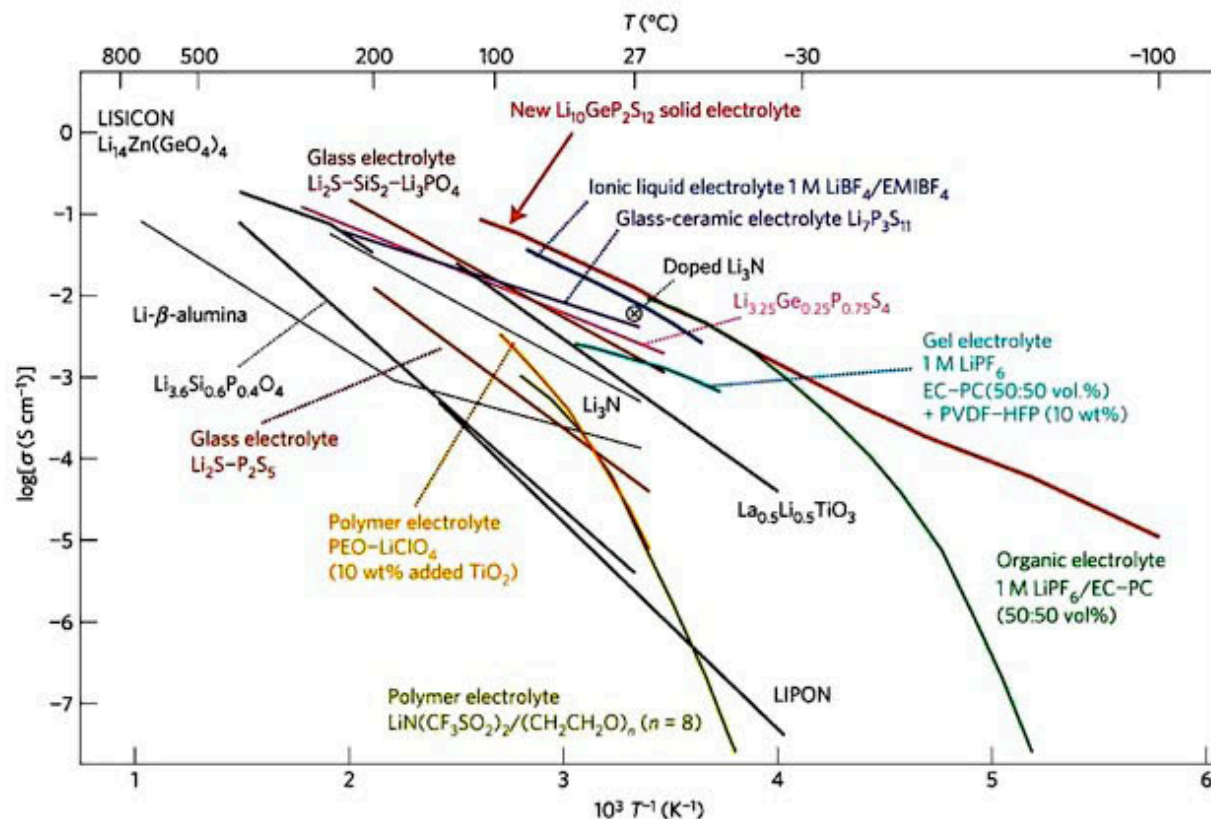
種類	長所	短所	
有機電解液 ゲルポリマ	・ 高いイオン伝導率 ・ 軽量 ・ 高エネルギー密度	・ 可燃性 ・ 液漏れ ・ 電位窓→狭い	← 従来型
固体高分子 (PEO等)	・ 加工性が高い ・ 柔軟 ・ 高電圧化	・ イオン伝導率が低い ・ 可燃性 ・ 低温特性が課題	← 全固体型
無機固体	・ 不燃性 ・ 高強度 ・ 広い電位窓 ・ 高電圧化	・ イオン伝導率が低い ・ 界面の接触抵抗が高い ・ 耐水性が低い（硫化物系）	

全固体型リチウムイオン電池

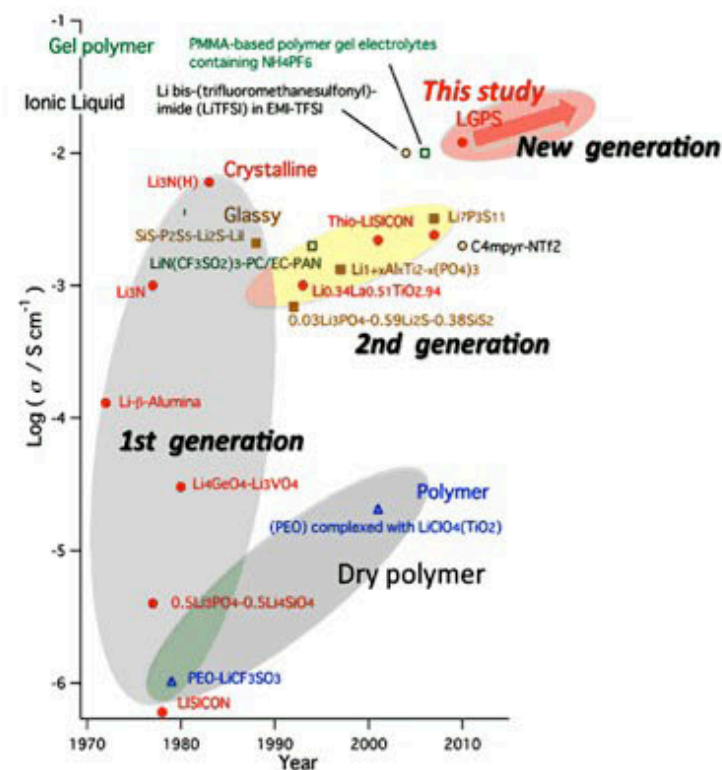
不燃性で流動性のない無機固体電解質の使用により、複数の単電池を1つのケースに直列接続で入れるなど、高電圧、高エネルギー密度の電池パックを実現できる。



リチウムイオン伝導体の導電率比較



出典: Nature Materials 10, 682-686 (2011)

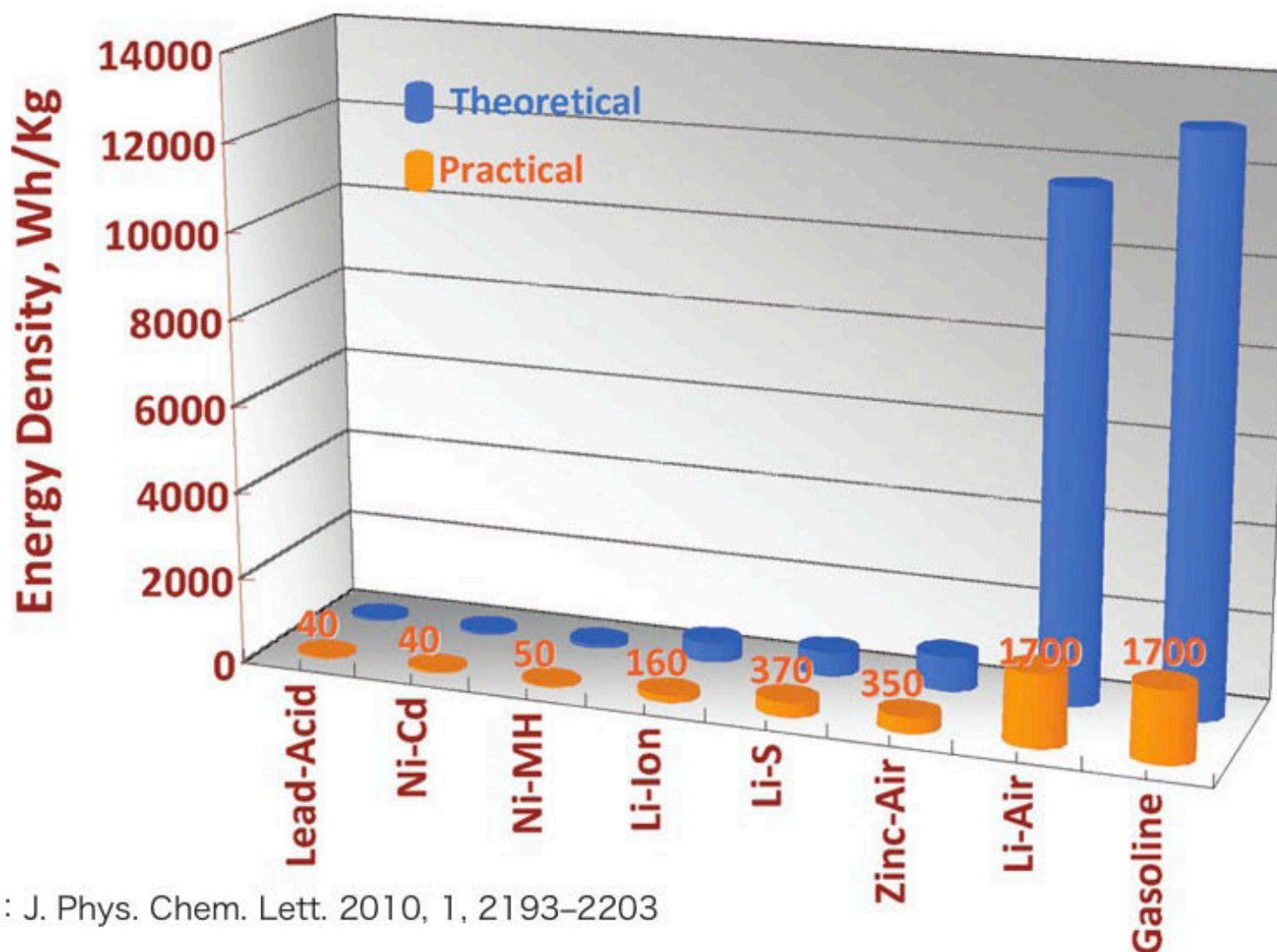


出典: 東京工業大学ホームページ

無機固体系のリチウムイオン伝導体の導電率は、有機電解液と比較しても遜色ないレベルに



エネルギー密度の比較



出展：J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 2193-2203

全固体型のリチウム-空気電池が究極の次世代電池になる可能性



- ・ 不燃性の無機固体電解質材料
- ・ 高温での使用も可能な材料
- ・ Li-空気電池へ対応可能な水の共存下でも安定材料



NASICON型の結晶構造を有するLTAP系固体電解質

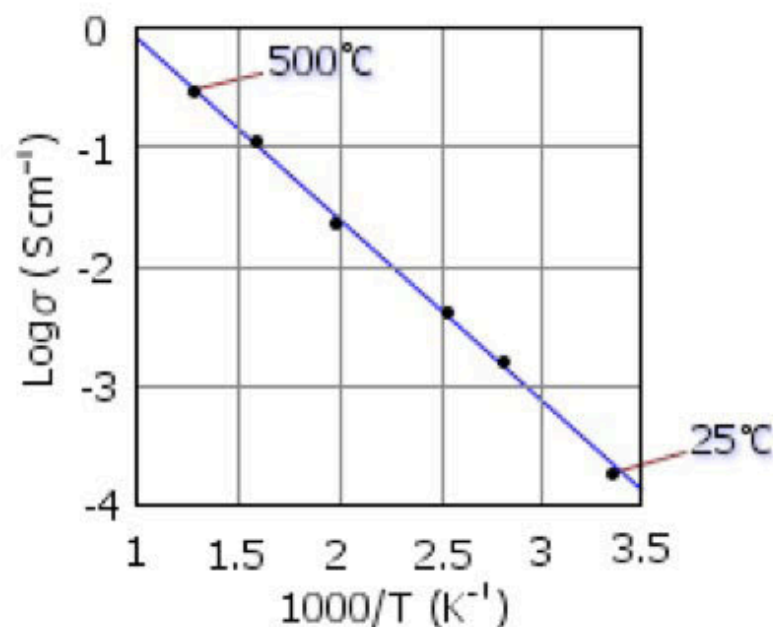




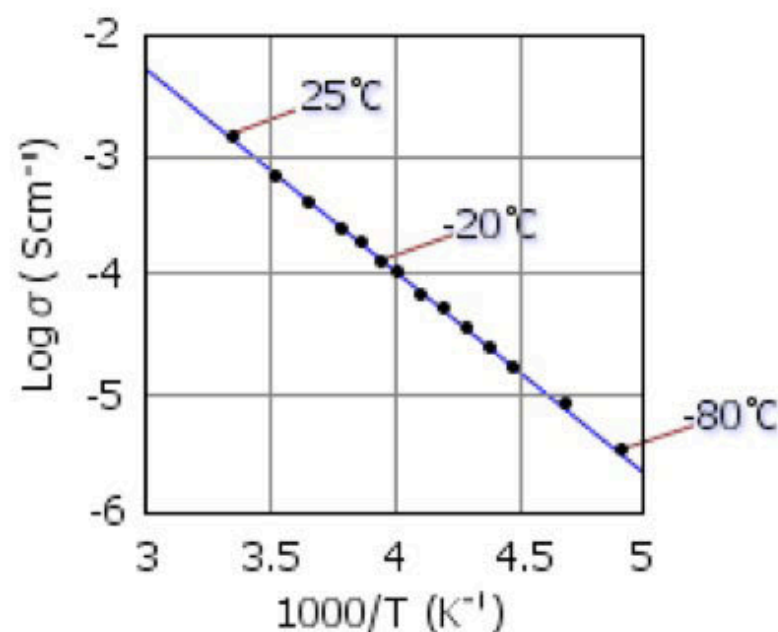
市販のLTAP系固体電解質

株式会社オハラ製

リチウムイオン伝導性ガラスセラミックス LICGC(開発品)



薄板 : 25°C~500°C



粉末 : -80°C~25°C

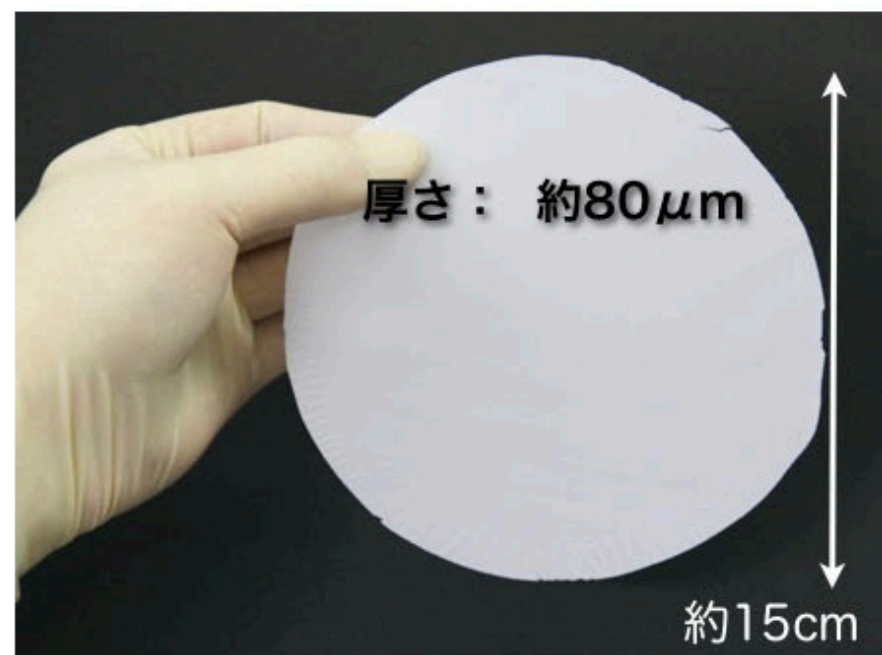
出典：株式会社オハラ ホームページ

問題点

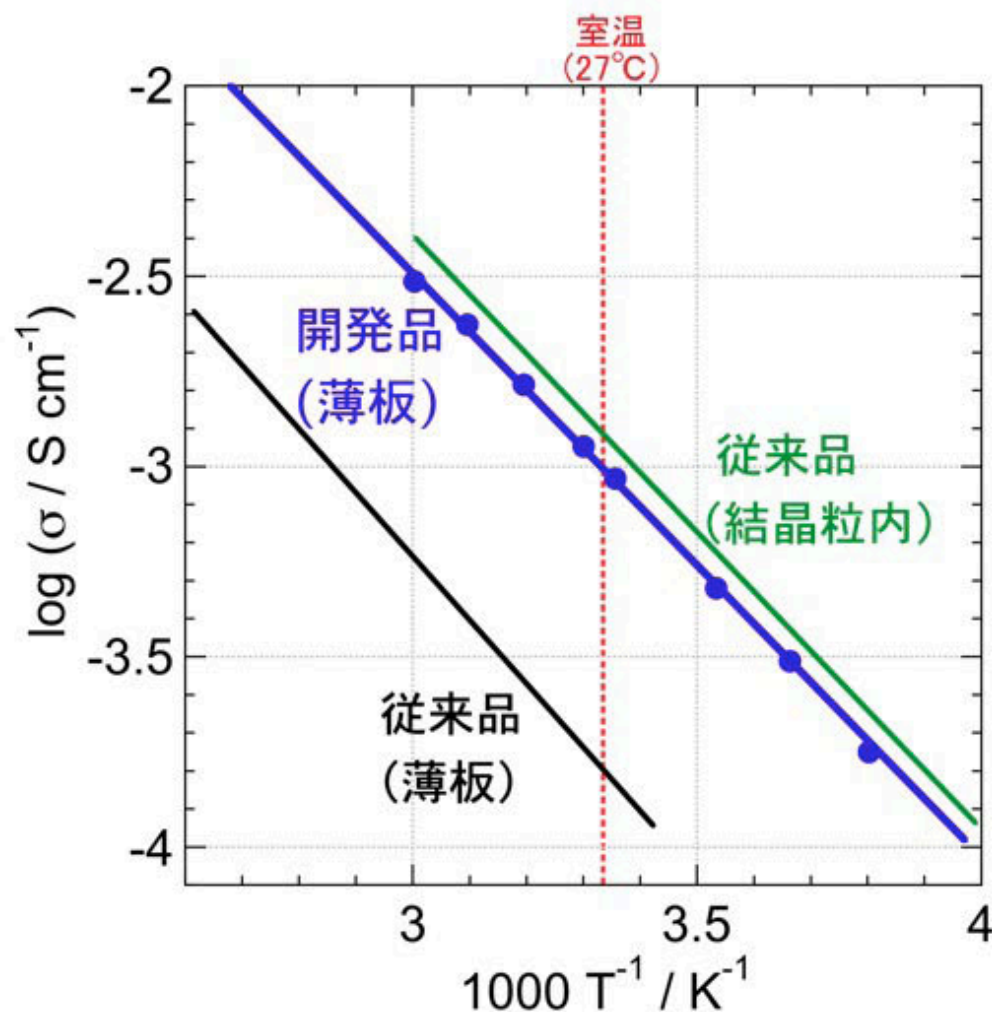
粒界抵抗が高いため、板状にした場合の総合リチウムイオン伝導率が低い



産総研が開発した固体電解質シート



室温で 1×10^{-3} S/cmの伝導率を示す、大型のセラミックシートを実現



室温で $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の伝導率を示す、大型のセラミックシートを実現



固体電解質シートの曲げ特性

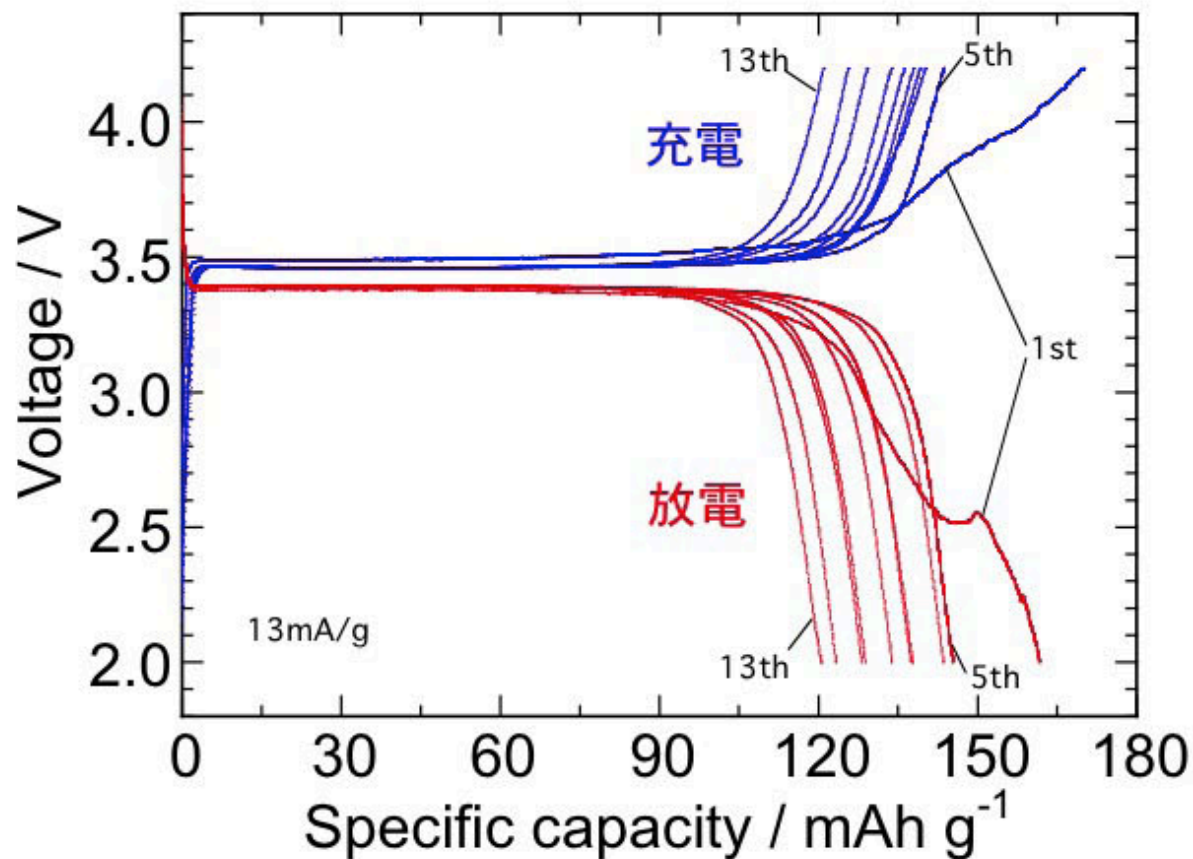
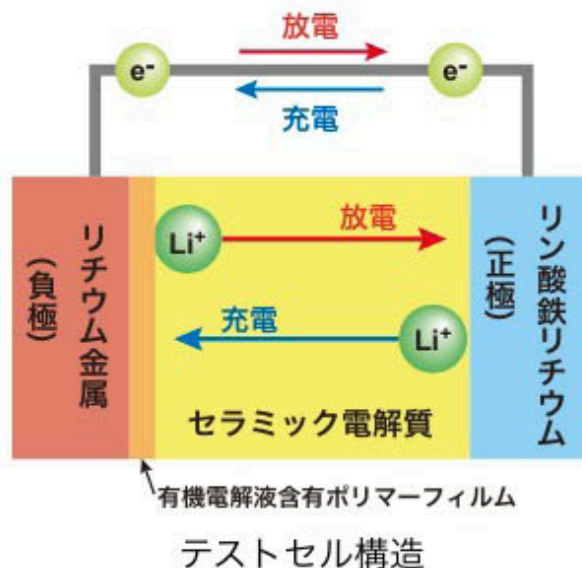


曲率半径5cm程度の
繰り返し曲げに適応

膜厚80ミクロン程度のシートは、高い柔軟性を有する



テストセルの充放電特性





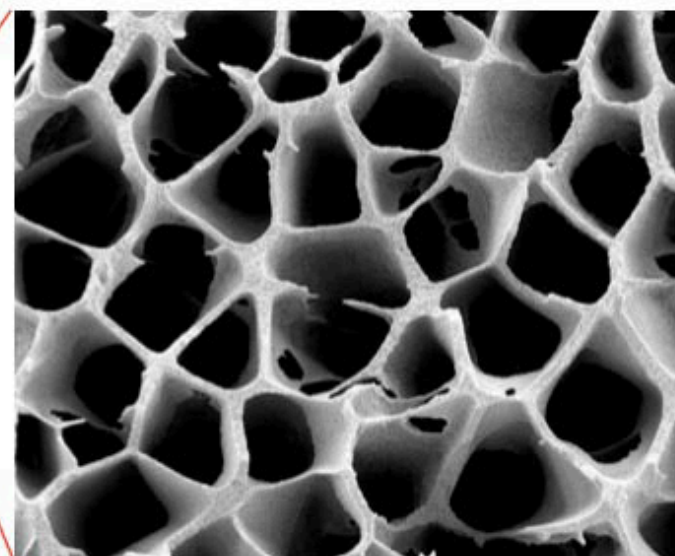
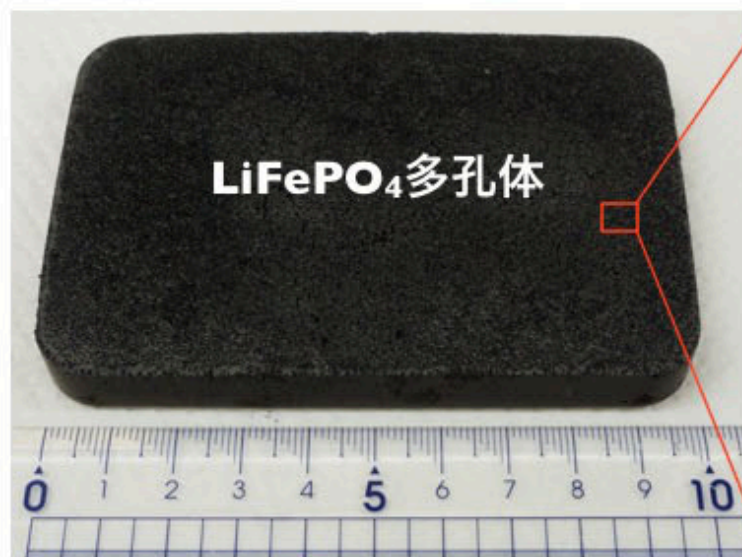
参考：その他の技術

高気孔率セラミック多孔体



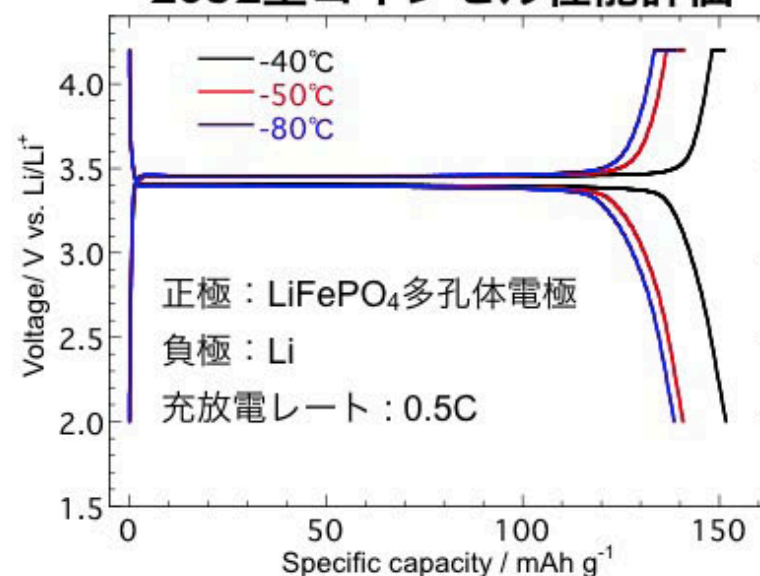
多孔性カソード電極

凍結乾燥法で成形した高機能多孔体により構造と劣化の相関について検討



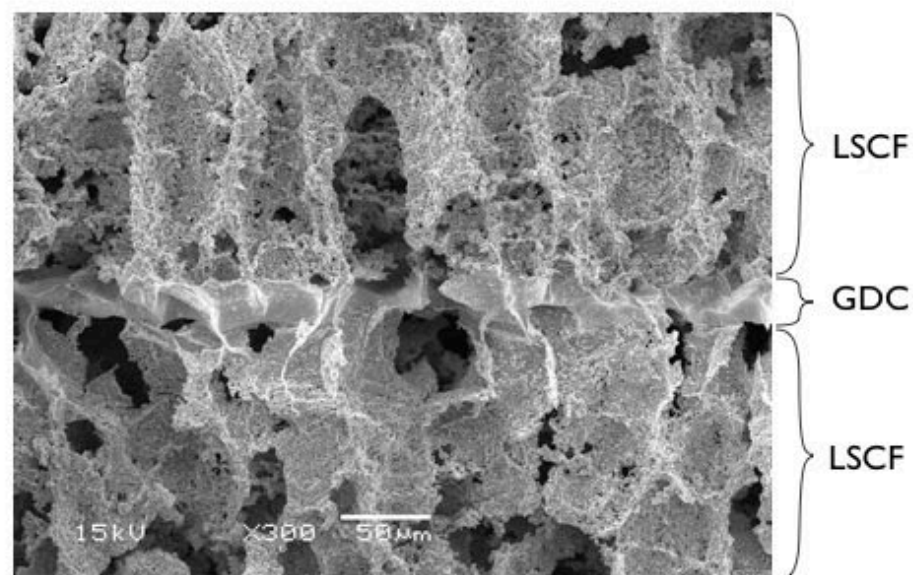
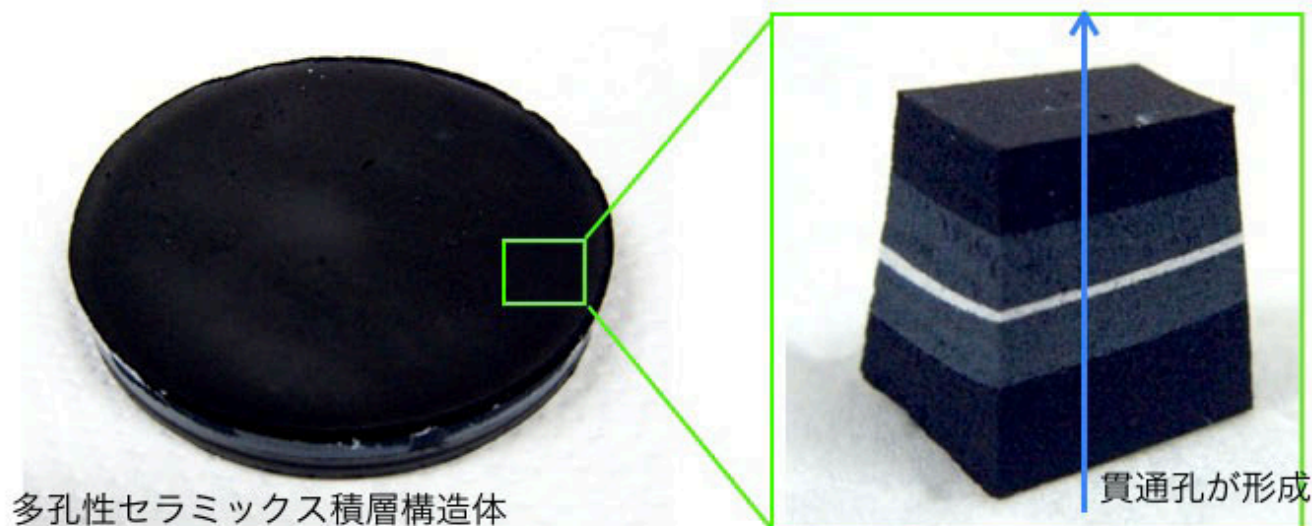
正極にLiFePO₄多孔体の
削り出しを、そのまま使用

2032型コインセル性能評価





高気孔率セラミック積層構造体



気孔率80%以上のセラミック積層構造体への応用も実現



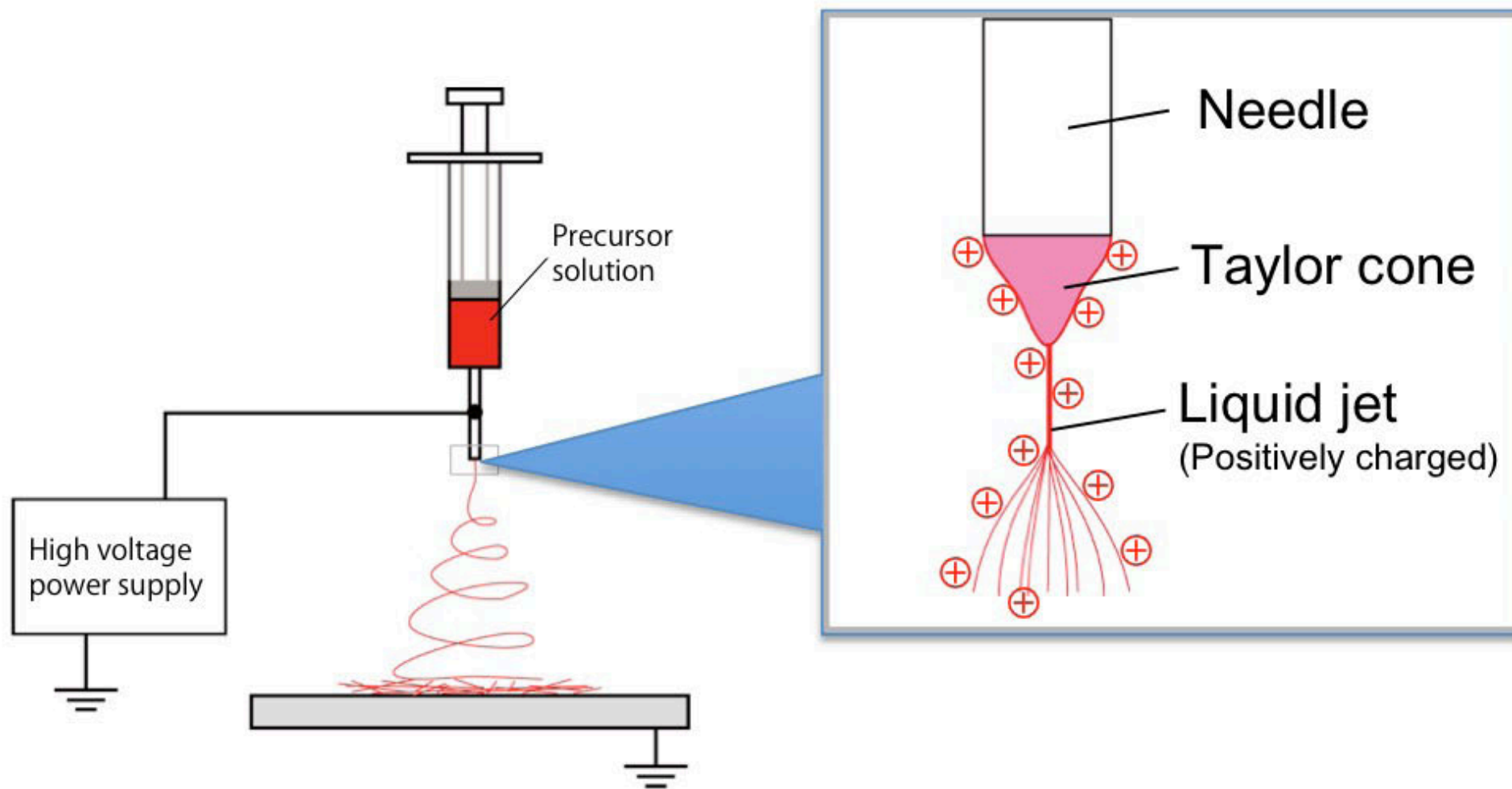
参考：その他の技術

セラミックファイバー構造体



エレクトロスピニング法 (ES法)

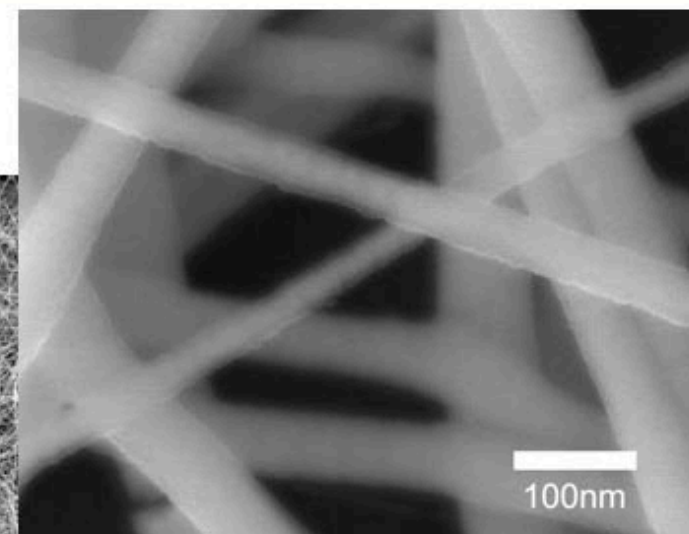
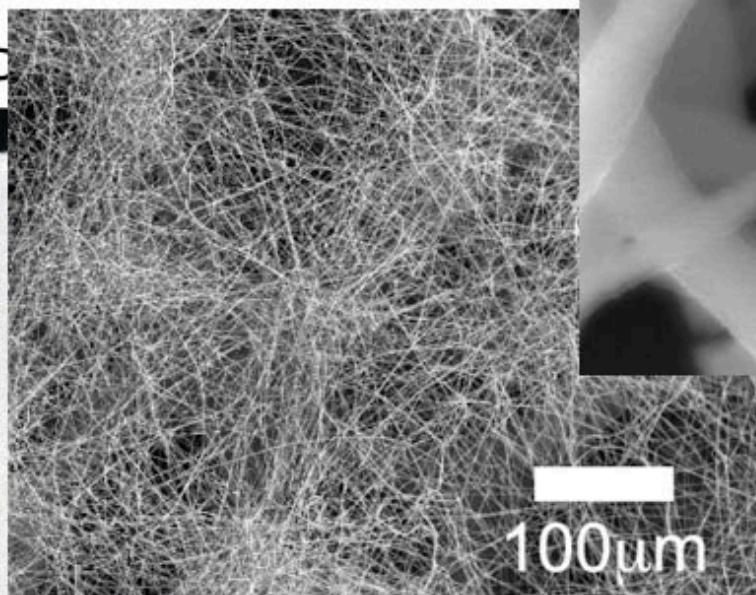
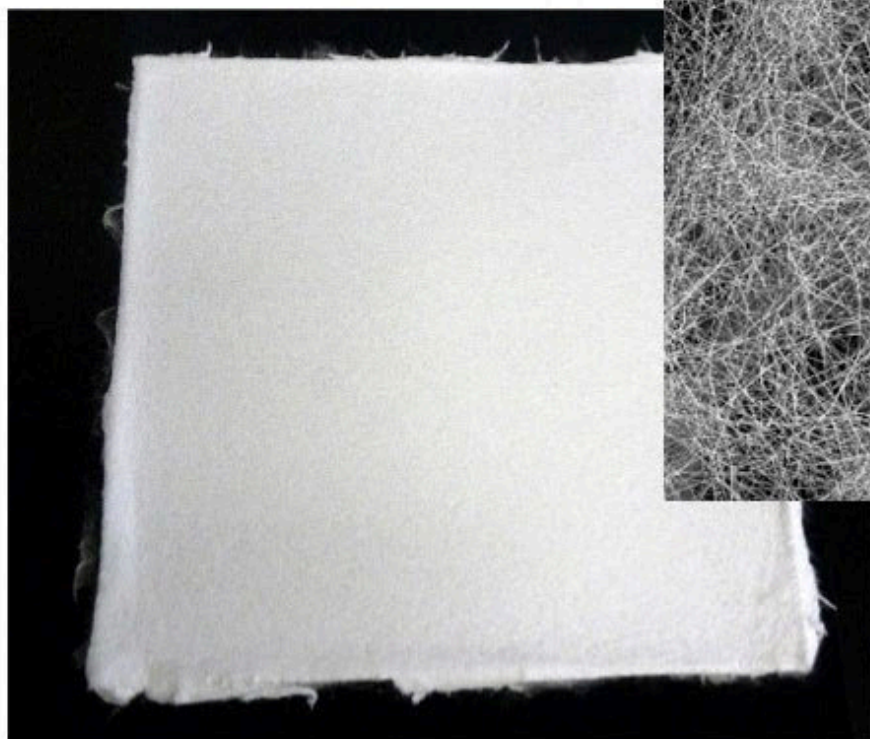
高電場での高分子ゾルのスピニング現象を利用した
ナノファイバーの製造プロセス





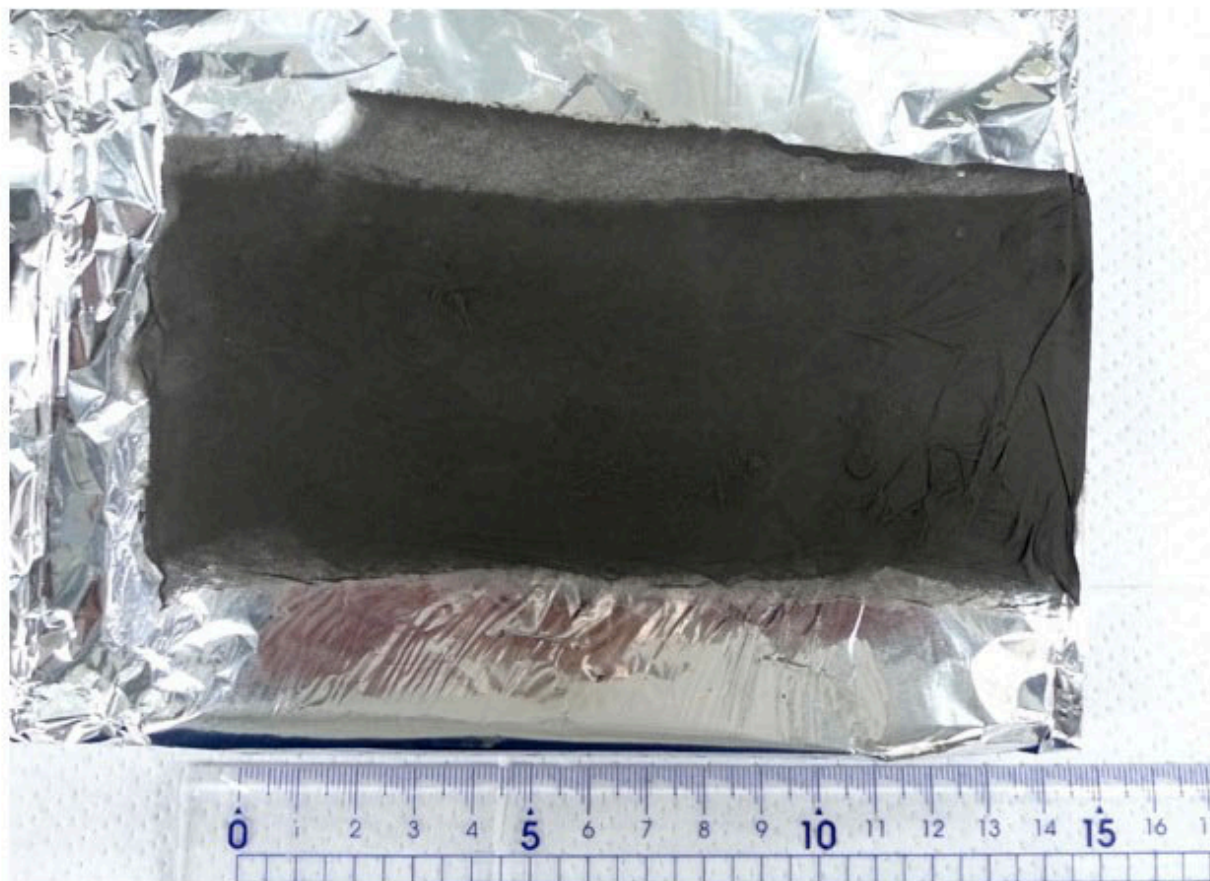
セラミックファイバーシート

8mol%Y₂O₃ 添加 ZrO₂ (1200°C)



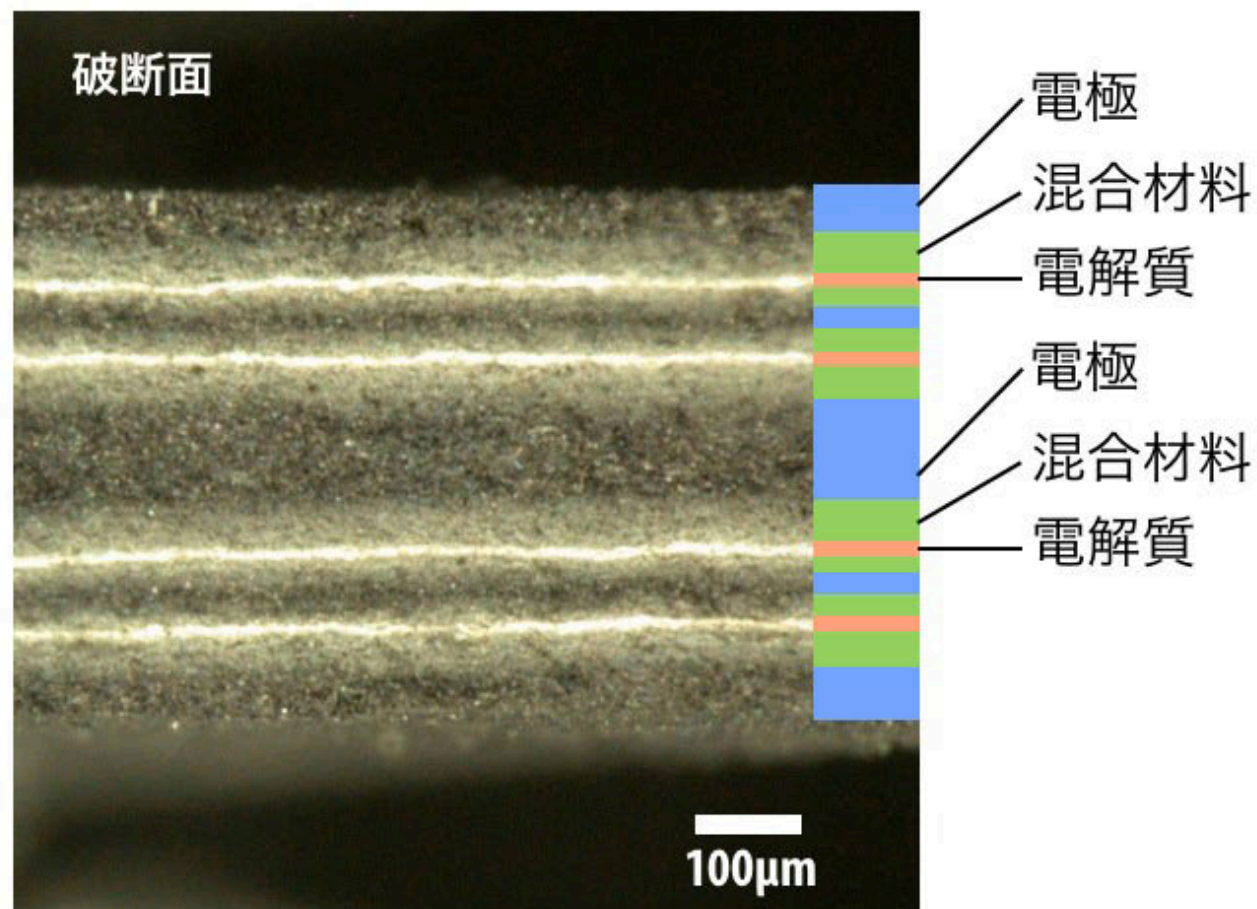
エレクトロスピンングを利用したセラミックファイバーシートを実現

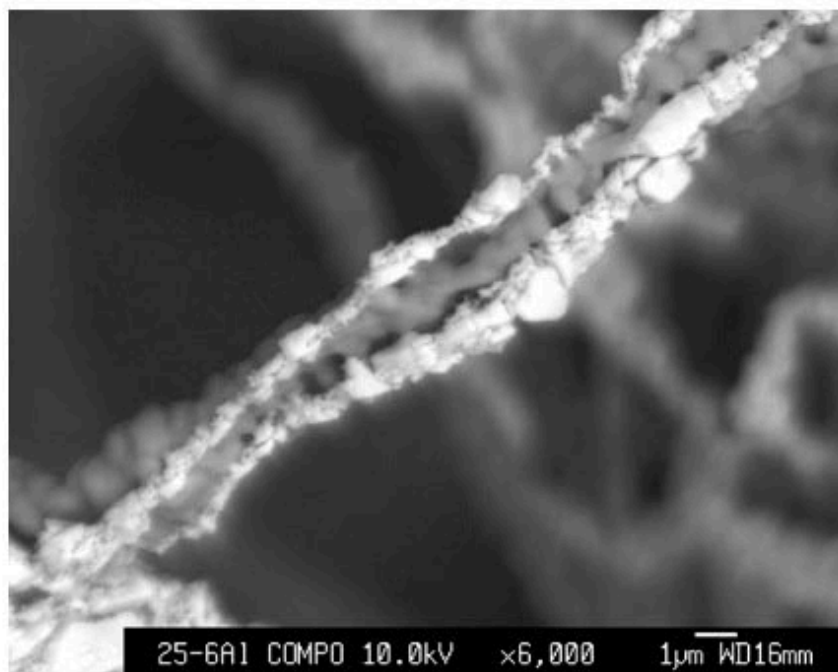
LiFePO₄ナノファイバーシート



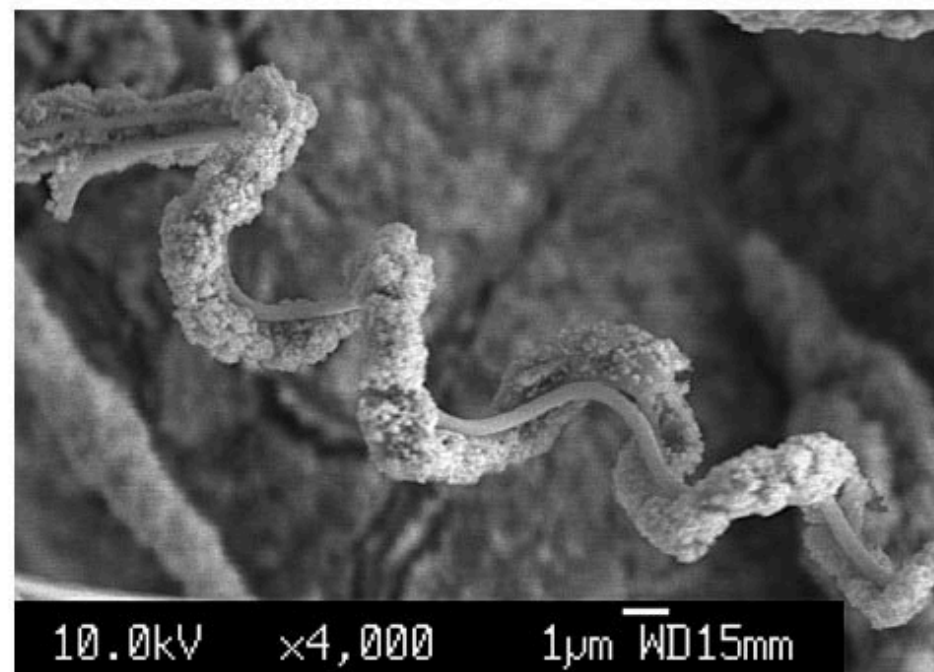
大面積化、剥離・折り重ね等の加工が可能

連続成形により積層構造化が可能





リニア型



コイル型

より多彩な構造形成を実現

異種材料を組み合わせた、高性能電極の形成が可能に



まとめ

- 室温で 1×10^{-3} S/cmの伝導率を有する、大面積リチウムイオン伝導性セラミックシートを実現
- 従来、粒界抵抗が高いとされてきた材料でも応用できる可能性を示した
- 薄いセラミック電解質シートは柔軟性を有する
- 高気孔率セラミック多孔体をLiイオン電池用カソード電極へ応用
- 高気孔率セラミック積層構造体を形成可能
- 積層化&複合構造化可能なセラミックナノファイバーの合成技術を開発



次世代自動車用の蓄電池製造技術へ展開

リチウム-空気電池、全固体型リチウムイオン電池、電気化学キャパシタ等