無機固体電解質を用いた コイン型全固体リチウム二次電池の作動特性

岩本 和也*, 藤野 信, 高田 和典, 近藤 繁雄

Performance of Coin Type Solid State Battery with Inorganic Solid Electrolyte

Kazuya IWAMOTO*, Makoto FUJINO, Kazunori TAKADA and Shigeo KONDO

Received December 24, 1996 ; Accepted June 12, 1997

A lithium ion conductive glass, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, has a high ionic conductivity of 10^{-3} S/cm as well as a wide electrochemical potential window. Preliminary studies on electrochemical properties of $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ and In-Li_x in the glass revealed that the $\text{In-Li}_x/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ battery has an excellent cycling property, a current drain as large as 1 mA/cm^2 , and an extremely small residual current. Coin type cells with a construction of $\text{In-Li}_x/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ were fabricated by using practical battery case, and the performances were compared with the coin-type rechargeable lithium batteries with organic electrolytes that have been already commercialized. The performances of the solid state batteries were not inferior to the commercialized ones.

1 緒言

近年の移動体通信機器, 携帯情報端末機器, パーソナルコンピュータなどのポータブル機器の進歩と普及に伴い, これら機器の電源に用いられる電池の高性能化・高信頼性化に対する要望が急速に高まってきている。とりわけ高電圧・高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池の用途は機器の高性能化とともに急速に拡大している。

しかしながら, これらのリチウムイオン二次電池には電解質として有機溶媒が使用されているため, 漏液・発火等の可能性を皆無とすることができず, 特に電池が大型化するに伴い, その信頼性に関する課題がクローズアップされてきた¹⁾。この可燃性の電解液を不燃性の固体電解質に代えることにより, このような課題を解決し, 電池の信頼性を高めうることから, 電池の全固体化への試みが各方面でなされている²⁻⁶⁾。

全固体電池に用いられる固体電解質は理想的には, 電子伝導性を持たず, またリチウムイオンのみが移動するイオン選択性を有するものである。理想的な固体電解質

を用いて電池を構成した場合, 電解質の分解などの副反応が生じにくいため, 充放電効率が100%となるとともに, 自己放電が少なく, 充放電サイクル特性に優れた電池となる⁴⁾。しかしながら, これまでに報告されてきた固体電解質²⁻⁴⁾の多くはイオン伝導性が低く, この低い伝導度を補い, 電池の内部インピーダンスを下げるため全固体電池の研究は蒸着あるいはスパッタ等の手法を用いた薄膜系が主体となっていた。しかしながら, こうした薄膜電池は大面積化・高容量化が困難であり, また製造コストも高くなることから実用化に到っていないのが現状である。

我々はこれまでに高いイオン電導度(バルク: 1.8×10^{-3} S/cm, 粉末成型体: 5×10^{-4} S/cm いずれも室温)を示す超急冷ガラス($\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$)を固体電解質⁷⁻¹⁰⁾として用い, 正極活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO_2), 負極活物質として金属インジウム(In)箔を用い, 粉末成型法によるモデルセルを構成し, その特性を報告してきた^{11, 12)}。

本報では, 同構成のR2016サイズのコイン型の全固体リチウム二次電池を作製し, その特性について調べた結果を報告する。

2 実験

2.1 コイン型全固体電池の作製

本電池に用いた固体電解質である硫化物ガラスは

松下電池工業(株)技術研究所(〒570 守口市松下町1番1号)

Technology Laboratory, Matsushita Battery Industrial Co., LTD. (1-1, Matsushita-cho, Moriguchi-shi, Osaka, 570)

Key Words: Solid State Secondary Battery, Lithium Ion Conductive Glass

Li_3PO_4 , Li_2S , SiS_2 をモル比で 1:63:36 に混合したものをグラッシーカーボン製するつぼに入れ、乾燥窒素雰囲気中で 1000°C で 2 時間加熱熔融し、その融液を双ローラー法により超急冷し、作製した。得られた固体電解質ガラスを粉砕し、固体電解質粉末とした。

また、正極はコバルト酸リチウム (LiCoO_2) と予め粉砕した固体電解質粉末 (平均粒径 $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$) を重量比で 6:4 となるように、ボールミルで 1 時間混合し、正極合剤とした。

前記固体電解質粉末と正極合剤 294mg, さらに負極であるインジウム 100mg をプレス機を用いて、三層一体に成形し、このペレットを R2016 サイズ (直径 20mm, 厚さ 1.6mm) のコイン型電池ケースに挿入して封口し、Fig. 1 に示すコイン型全固体リチウム二次電池を作製した。

Fig. 1 Cross sectional view of the coin-type solid state battery.

2. 2 電池特性の測定

2. 2. 1 充放電特性

コイン型全固体リチウム二次電池の充放電特性は雰囲気温度 20°C の下、定電流法により調べた。

充電及び放電の電流値はそれぞれ 250, 500, 1000 μA , 放電終止電圧を 2.0V とした。また、1 サイクル目の充電は正極活性物質について式 (1) に示す反応に相当する 21.7mAh の定電流量充電を行い、

2 サイクル目以降は 1 サイクル目の充電到達電圧を終了電圧とした電圧カットの定電流充電とした。

2. 2. 2 放電負荷特性

全固体電池の放電負荷特性は雰囲気温度 20°C の下 $500 \mu\text{A}$ で充電し、雰囲気温度 $-20, 0, 20, 60^\circ\text{C}$ の恒温槽中で $25 \sim 4000 \mu\text{A}$ の範囲の定電流で放電し、測定した。

2. 2. 3 保存試験

全固体電池の保存特性は充電状態と放電状態の電池を雰囲気温度 $0, 20, 60^\circ\text{C}$ の各温度の恒温槽中で 60 日間保存し、保存前後での放電電流量の変化を測定した。

充電状態で保存した電池については保存後、室温に戻した後、直ちに放電電流値 $500 \mu\text{A}$ の定電流で 2V までの放電特性を調べた。

一方、放電状態で保存した電池は室温に戻した後、 $500 \mu\text{A}$ の定電流で充電を行い、その後同電流値で定電流放電試験を行った。

また、保存期間中 1 週間ごとに恒温槽から電池を取り出し、室温での開回路電圧およびインピーダンスの測定を行った。

2. 2. 4 過充電試験

3.7V の定電圧を雰囲気温度 20°C の下で 30 日間全固体電池に印加し、同温度下で期間終了後、 $500 \mu\text{A}$ の定電流放電を行い、過充電による電池性能の劣化の有無を調べた。

2. 2. 5 過放電試験

全固体電池を雰囲気温度 20°C の下、 $500 \mu\text{A}$ の定電流で 0V まで放電した後、電池の正負極を同温度下で 30 日間短絡させた。期間終了後同温度下で $500 \mu\text{A}$ の定電流で電池を一旦充電した後、同電流値で放電し、過放電による電池の放電性能の劣化の有無を調べた。

3 結果

3. 1 充放電特性

充放電電流を $250 \sim 1000 \mu\text{A}$ とした際の充放電特性を Fig. 2 に示す。

この図から $250 \sim 1000 \mu\text{A}$ の電流範囲において充放電効率はほぼ 100% で動作し、その放電電流量は充放電電流

Fig. 2 Charge-discharge curves of the 2016size coin-type solid state battery.

値に依存するが、 $1000\mu\text{A}$ の場合でも 10mAh 以上が得られることが明らかとなった。

また、動作電圧は充放電電流値により大きく変動するが、変動幅が充放電電流値の差にほぼ比例していることから、オームミックな成分による直流分極であると考えられる。その結果、 $1000\mu\text{A}$ の電流で充電した際に、約 4.5V の電池電圧 (Li 基準で 5.1V) となっても充放電効率は 100% であり、固体電解質の分解、あるいは正極活物質 LiCoO_2 の結晶構造破壊が生じることはないものと推察される。オン選択性を有する無機固体電解質を用いた固体電池は、元来、充放電時における副反応が生じにくい。そのため、有機溶媒を電解液に用いた電池に比べ、ガス発生等による充電電気量のロス、あるいは電解液組成の変化によるサイクル特性劣化は極めて小さく、S. D. Jones らが Li/TiS_2 薄膜型固体電池で示した⁴⁾ ように優れたサイクル特性を示すものとなりうる。 $250\sim 1000\mu\text{A}$ の電流範囲において充放電効率がほぼ 100% である本実験の結果は、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 固体電解質が副反応を生じず、本固体電池もまた長サイクル寿命をもつ可能性を示すものと考えられる。

3. 2 放電負荷特性

雰囲気温度-20, 0, 20, 60°Cでの種々の放電電流による放電曲線をFig. 3に示す.

雰囲気温度 -20°C の条件下では $100\mu\text{A}$ 以下の放電電流の場合、放電終止電圧 2.0V は 10mAh 以上の放電電氣量が得られた。一方、放電電流値の増大に伴う分極の増大は顕著で、特に $250\mu\text{A}$ 以上の放電電流では分極が大きく、作動電圧の平坦性に乏しいことがわかった。それに対して、雰囲気温度 60°C では $3000\mu\text{A}$ までは放電終止電圧 2.0V で 10mAh 以上の放電電氣量が得られ、放電電流値の大小に依らず一定の作動電圧値と良好な平坦性を示した。

また、放電電気量は放電電流値が小さくなるほど増大

Fig.3 Discharge curves at various temperature.

し、20℃、25μAの放電では21.8mAhの放電電量が観測された。この値は電池の1サイクル目の充電電量とほぼ等しい値であった。このことより、この電池の理論的な容量に比べ、実際の放電電量が低い原因は、充電時に副反応が生じるためではなく、高率放電時には放電末期の分極が増大することによるものと考えられる。

3.3 保存特性

充電状態の電池の保存特性を Fig. 4 に示す。開回路電圧及びインピーダンスは保存期間中変動は認められず、また保存温度による影響もほとんど認められなかった。

また、保存後の放電特性も保存前と比べ、ほとんど差
違は認められなかった。

Fig.4 Storage characteristics of charged cells.

Fig.5 Storage characteristics of discharged cells.

Fig. 6 Discharge curve after charged at 3.7V for 30days.

放電状態の電池の保存特性を Fig. 5 に示す。電池を放電後保存した場合にも、開回路電圧及びインピーダンスは保存期間中ほぼ一定であった。また再充電後、放電した結果、放電電流量も保存前後では差違は認められず、良好な放電保存特性を示した。

これらのことから 0~60℃の温度域では、充電状態、放電状態に関わらず、良好な保存特性を示し、自己放電がほとんど起こらない電池であることがわかった。また、固体電解質と正極活性物質あるいは負極活性物質の界面で高いインピーダンス層が形成されることもなく、安定な界面を保ち続けているものと推察された。

3. 4 過充電特性

20℃の雰囲気中で定電圧 3.7V を 30 日間印加した後、500μA の定電流放電を行った結果を Fig. 6 に示す。

過充電の前後で放電挙動にほとんど差違は認められず、放電電流量は 15mAh であった。これは $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 固体電解質ガラスが電気化学的酸化に対して極めて安定である¹³⁾ことから本電池を定電圧充電した際の充電末期において、電解質の分解などの副反応による電流がほとんど流れなくなり¹³⁾、過充電に対して高い耐性を示したものと考えられる。

3. 5 過放電特性

20℃の雰囲気中で電池を 30 日間短絡させた後、500μA の

Fig. 7 Discharge curve after discharged at 0V for 30days.

定電流で再充電後、同電流により放電を行った結果を Fig. 7 に示す。

過放電の前後で放電電流量にほとんど差違は認められず、約 15mAh となり、本電池系は過放電あるいは電池の外部短絡が起こっても容量回復性に優れていることがわかった。

4 まとめ

$\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 固体電解質ガラスを用いた In / Li-CoO_2 コイン型全固体リチウム二次電池の特性について以下のことが明らかとなった。

$\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 固体電解質ガラスを用いたコイン型全固体リチウム二次電池は、従来の電解液を用いたリチウム二次電池とは異なり、充電時において電解液の分解反応が起こらないため

- ① 優れた充放電特性
- ② 高い耐過充電特性

を有することがわかった。

また、従来のリチウム電池では電池を過放電させた場合、あるいは電池を高温保存すると、電池容量が低下したり、保存中に自己放電が生じるといった現象が認められる。しかし、ここで用いた無機固体電解質はイオン選択性を有し、電子伝導性を持たないため、自己放電が小さく、

Table 1 Specifications for the solid state battery.

Model name	Nominal voltage	Nominal capacity	Recommended discharge current	Energy density	
	(V)	(mAh)	(μA)	(mWh/g)	(mWh/cm ³)
VL2020 (Li-alloy / V_2O_5)	3.0	20	1-70	27.3	95.5
CL2020 (Li-alloy / Carbon)	3.0	1	1-100	1.4	4.8
Solid State Battery (2016 size)	3.5	16	250	32.9	111.4

③ 高い耐過放電特性

④ 優れた保存特性

を有することがわかった。

また、現在市販されている類似サイズのコイン型リチウム二次電池（当社カタログ値）と比較を行った結果をTable 1に示す。

この表から本固体電池は公称電圧、放電電流値、エネルギー密度の点で、これらの電池系と比較しても、同等かあるいはそれ以上の特性を有していることが明らかとなった。

しかしながら、本固体電池に用いた無機固体電解質は加工性に乏しい。すなわち、ガラスバルク、粉体成型品とも非常に堅く、脆いため、大面積化が困難であるという課題を有する。しかし、固体電解質とポリマーとの複合によってシート状電解質^{14,15)}を開発することにより、固体電解質の大面積化を可能とならしめ、その結果将来において全く新しい信頼性・安全性の極めて高い大型全固体リチウム電池の出現に寄与すると考えられる。

文 献

- 1) D. H. Doughty and S. C. Levy, Extend abstracts of the 36th Battery Symp. Jpn., 1, Kyoto (1995).
- 2) K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **9&10**, 1445 (1983).
- 3) H. Ohtsuka, S. Okada, and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **40/41**, 964 (1990).
- 4) S. D. Jones and J. R. Akridge, *Solid State Ionics*, **53-56**, 628 (1992).
- 5) J. P. Malugani, B. Fahys, R. Mercier and G. Robert, *Solid State Ionics*, **9&10**, 659 (1983).
- 6) J. R. Akridge and H. Vourlis, *Solid State Ionics*, **28-30**, 841 (1988).
- 7) N. Aotani, K. Iwamoto, K. Takada and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **68**, 35 (1994).
- 8) S. Kondo, K. Takada and Y. Yamamura, *Solid State Ionics*, **53-56**, 1183 (1992).
- 9) K. Takada, N. Aotani and S. Kondo, *J. Power Sources*, **43-44**, 135 (1993).
- 10) M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, K. Takada and S. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1315 (1993).
- 11) K. Iwamoto, N. Aotani, K. Takada and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **79**, 288 (1995).
- 12) K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics*, **79**, 284 (1995).
- 13) K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto and S. Kondo, *Solid State Ionics*, **86-88**, 877 (1996).
- 14) S. Sotomura, S. Itoh, S. Kondo and T. Iwaki, *Denki Kagaku*, **59**, 129 (1991).
- 15) T. Hara, N. Yasuda, M. Nagata, S. Kondo and T. Sotomura, *Polymers for Advanced Technologies*, **4**, 194 (1992).