

Development of All-Solid-State Lithium Ion Batteries

Takanobu Shimada ¹, Takeshi Hoshino ¹, Hitoshi Naito ², Shuhei Shimada ²,
Kazuyuki Sunayama ³, Takehiro Shimizu ³, Hidetake Okamoto ³, Mariko Fujimoto ³, Sousuke Nishiura ³

¹Space Exploration Innovation Hub Center / JAXA, 3-1-1 Yoshinodai, Chuo-ku, Sagami-hara,
Kanagawa 252-5210, Japan

²Research and Development Directorate / JAXA, 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505, Japan

³Hitachi Zosen Corporation, 2-2-11 Funamachi, Taisho-ku, Osaka 551-0022, Japan

Abstract:

This paper reports on development status of all-solid-state lithium ion secondary batteries especially for space exploration. The batteries are higher energy density, wide operating temperature range, safety, and long lifetime. because they are composed of solid material. Therefore, the batteries are expected to be one of next-generation energy storage devices for a spacecraft which will be subject to extreme temperature environments. The purpose of this study is to acquire innovative battery technologies for application to future planetary exploration missions. So, we have conducted trial manufacture and evaluation of the all-solid-lithium ion batteries to realize improvement of extreme environment tolerance and larger size and higher capacity of the battery.

As results of various evaluations using prototype batteries, the following results have been obtained so far. In low temperature operation, no decrease in capacity was observed even after the storage of 800 hours in low temperature of -100°C. And, with respect to extreme environmental tolerance, it was confirmed that the capacity of around 90% could be retained even after 12 cycles simulating sunlight/eclipse cycle of one year on the moon with the temperature range between -40°C and +80°C. Regarding higher capacity of the batteries, a 2Ah class package battery could be manufactured by a new lamination method. In the future, we continue to develop all-solid-state lithium ion batteries to achieve the targets for application to future planetary exploration missions.

Presented at the 36th ISAS Space Energy Symposium, 24th February, 2017

全固体リチウムイオン二次電池の開発

嶋田 貴信、星野 健、内藤 均、嶋田 修平（宇宙航空研究開発機構）
砂山 和之、清水 岳弘、岡本 英丈、藤本 真理子、西浦 崇介（日立造船株式会社）

1. 背景および目的

全固体リチウムイオン二次電池は、全ての電池材料が固体で構成されているため、高エネルギー密度、使用温度域が広い、高い安全性、そして長寿命が期待できることから、次世代の蓄電デバイスの一つとして注目を浴びている。このような特徴を有することから、従来の電解液式のリチウムイオン電池で抱えていた課題に対して解決が期待できる。

宇宙航空研究開発機構（以下、JAXA）宇宙探査イノベーションハブでは、主に月や火星などの重力天体で持続的に探査する技術研究に取り組んでおり、共通して必要となるエネルギー技術として、日立造船（株）と共同で本電池の研究開発を進めている。本電池は、中でも従来のリチウムイオン電池を適用することが困難であった極限温度環境下での宇宙応用も有望視されている。全固体リチウムイオン二次電池の試作・評価を通じ、極限環境に対する耐性強化、ならびに大型化・高容量化を実現し、将来の惑星探査ミッション適用に向けて革新的な蓄電池技術を獲得することが本研究の目的である。本稿では、宇宙探査への適用を見据えた全固体リチウムイオン二次電池の開発状況について報告する。

2. 全固体リチウムイオン二次電池の概要

2.1 構造および特徴

図1に全固体リチウムイオン二次電池の構造模式図を示す。一般的なリチウムイオン電池で用いられている有機電解液とは異なり、全固体電池は電解質として無機固体電解質を用いているため、正極と負極の接触を防止するためのセパレータが不要になる。そのため、以下に示す特徴を有する^[1]。

(1) 高い安全性

電解液式の電池では、過充電や内部短絡などの異常時に有機電解液が高温となりガス化し、発火や爆発の恐れがある。全固体電池では、難燃性の無機固体電解質を用いているため、可燃性ガスの発生や液漏れの心配がない。

(2) 高い耐環境性

電解液式の電池では、極低温では電解液が凍結し、高温状態では電解液が分解しガス化を招く危険性があった。全固体電池では固体電解質のため、低温状態でもそれ以上の凝固はなく、 -40°C でも凍結することなく動作可能である。また、高温でも電解質が分解しないため、 $+100^{\circ}\text{C}$ といった温度環境でも問題なく充放電が可能となる。

(3) 高エネルギー密度化

電解液式の電池では、電解液を使用しているため同一パッケージ内では並列接続のみ可能であったが、全固体電池の電解質は流動性を持たないため、同一パッケージ内にセルを積層（直列接続）することが可能であり、コンパクトでエネルギー密度の高い電池が作製可能である。

(4) 長寿命化

固体電解質はリチウムイオンのみを伝導する物質、つまりシングルイオン伝導体であり、対イオン（陰イオン）が移動しないため、副反応が抑制され、劣化が少なく長寿命化が期待できる。

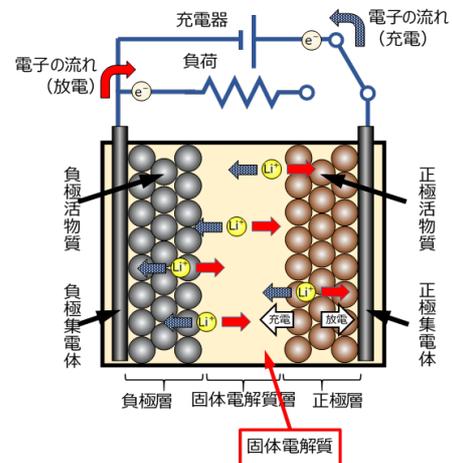


図1 全固体リチウムイオン電池の構造模式図

2.2 宇宙機に対して期待される効果

2.1 項で全固体電池の利点について述べたが、本電池を宇宙機システムに適用することにより期待できる効果について検討した結果を表 1 にまとめる。なお、電池そのものだけではなく、宇宙機システム全体に対する効果の観点についても記している。

表 1 は宇宙機全般にあてはまる効果であるが、本電池は特に宇宙探査にとって有用であると判断している。その理由として、まず広い使用温度域な点がある。惑星探査ミッションでは、一般的に広範囲な温度環境に晒される。バッテリーの使用温度範囲は狭く、搭載する上で高い制約を強いていたが、この様な特殊環境下でも電池性能維持のためのリソース低減に寄与できる。

次に、電解液を用いないため、1 パッケージ内でのセル積層による直列化、並列化の選択が可能であり、要求仕様に応じた電池設計、パッケージ化による電池の簡素化、省スペース化、軽量化につながる。重量制約の厳しい探査ミッションにおいて特に有効である。

そして3つ目に、高い信頼性が挙げられる。従来の電解液式の電池と比較して、経年劣化が小さく、高い信頼性を持つため、比較的ミッション期間の長い惑星探査にとっては効果的である。

表 1 宇宙機に対して期待される効果

要求	宇宙機に期待される効果(システムレベル)
使用温度範囲拡大	熱設計が容易となり、バッテリー配置の自由度向上
常温保管	冷蔵保管不要、取扱いの容易さが向上
軽量化(高エネルギー密度化)	システム軽量化、小型化により配置の自由度向上
長寿命	宇宙機の寿命延長
組立簡素化	バッテリー設計が容易(ケース内の直列接続による高電圧パック化)
安全性	保護機能の削除が可能、取扱いの容易さが向上
コスト	バッテリー・システムコスト削減に貢献(製造プロセスの簡素化)

3. 研究開発状況

3.1 日立造船製全固体リチウムイオン電池の概要

全固体リチウムイオン電池は、前述した優れた特徴を有する一方で、構成材料が固体粉体の場合には、良好な固体界面の形成ならびに保持することに大きな課題があった。日立造船(株)ではこれら課題解決のため、電池材料を均一に製膜しかつ大加圧力を加える製造技術により、電池の大面积化、抵抗低減のため固体電池を薄く、そして大気圧下で動作可能な全固体電池開発を実現した。

表 2 に日立造船(株)製全固体リチウムイオン電池の主な仕様を示す。現状では、1 層(50 mAh)のセルを積層することで高容量化を図っており、評価試験等では主に 3 層(150 mAh)の電池を用いている。レート特性として、2C までの放電が可能であり、0.1C 放電時容量と比べ 75%の維持率を得ることが可能である。また、+100℃の高温環境、-40℃での低温環境下でも充放電可能であることを確認している。

表 2 日立造船(株)製全固体リチウムイオン電池の主な仕様

電池寸法	50 mm × 50 mm
推奨充放電電流	0.1C
推奨上下限電圧	4.0 V ~ 2.8 V
推奨温度範囲	-40℃ ~ +100℃
正極活物質	Ni 系
負極活物質	黒鉛系
固体電解質	硫化物(Li ₂ S-P ₂ S ₅)系

3.2 宇宙探査イノベーションハブでの研究概要

3.1 項で述べた電池仕様をベースとして、宇宙探査機への適用を目的とした電池の試作・評価を進めている。宇宙探査イノベーションハブにおける研究の到達目標として、以下を設定している。

- (1) 厳しい高温・低温環境に耐える蓄電池の実現
 - ① 高温動作確認(+100℃以上での充放電)
 - ② 低温動作確認(-100℃での保管、-40℃での放電)
 - ③ 極限環境への耐性(厳しい高温・低温環境下で1年以上の運用)
- (2) 電池の大型化・高容量化に実現
 - ① 高容量化(5Ah 級パッケージ電池の試作)
 - ② 高エネルギー密度化

以降で、開発状況ならびに評価結果の一例を記す。

(1)-② 低温動作試験:

保管時は極力ヒータ電力を削減し、使用時のみ動作可能温度まで昇温させる様な運用を想定した低温保管・保管後動作試験を実施した。保管時の温度を-100℃とし、途中 100、200、500、800 時間経過後に-40℃まで一旦昇温し、容量確認試験および交流インピーダンス計測を実施した。低温保管中の電池充電状態(SOC)は 100%とし、容量確認試験時の充放電レートは 0.1C とした。

試験の結果、800 時間保管後も容量低下がほとんど見られず、-100℃保管による性能劣化はないことが見出された。インピーダンス計測の結果からも、抵抗成分に変化が見られないことも確認している。

(1)-③ 極限環境への耐性:

実運用を想定して、日照/日陰を模擬した充放電・温度サイクル試験を実施した。温度条件は、放電時は日陰を想定して-40℃、充電時は日照を想定し+80℃に、また充放電レートは、放電時 0.05C、充電時 0.1C とした。月面での1年の滞在を想定し 12 回のサイクルに供した。

図 2 に充放電・熱サイクル(-40℃/+80℃)に伴う容量推移の結果を示す。サイクルの経過とともに徐々に容量の低下は見られるが、12 サイクル経過後の容量維持率はおおよそ 90%となり、-40℃~+80℃の温度領域での日照/日陰サイクルへの適用性が示された。

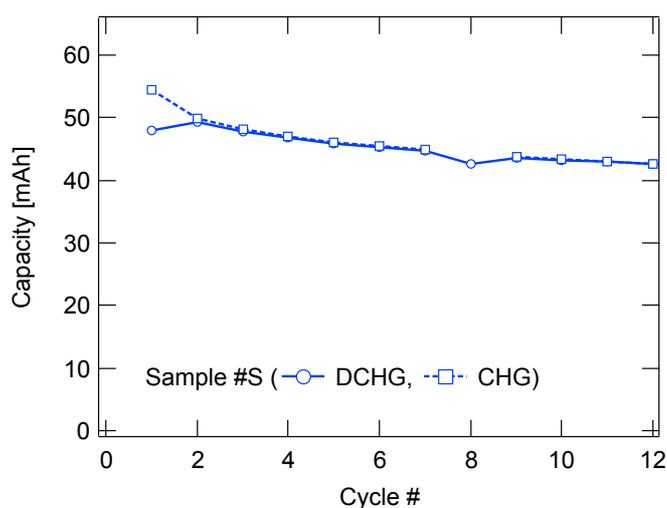


図 2 充放電・熱サイクル(-40℃/+80℃)に伴う容量推移

(2)-① 高容量化:

最終的な容量の目標は、5Ah 級パッケージ電池試作の完了としているが、着実な開発を行うため段階的な開発を踏んでいる。現在までのところ、中間目標にあたる 2Ah 級パッケージ電池の試作および検討を進めてきた。

図 3 に試作した 2Ah 級パッケージ電池の外観を示す。新規で設計した積層方法により、42 積層構成を実現している。25℃において、2,083 mAh の放電容量であることが確認され、2Ah 級のパッケージ電池実現を達成した。引き続き、5Ah 級の実現に向けて、検討を行っていく計画である。



図 3 2Ah 級パッケージ電池の外観

4. まとめ

全固体リチウムイオン二次電池は、高い安全性・高い耐環境性・高エネルギー密度化・長寿命という特徴を有することからおよびその宇宙機への適用が期待されている。JAXA 宇宙探査イノベーションハブにおいて、日立造船と共同で宇宙探査への適用を見据えて、本電池の開発を進めている。試作電池を用いて各種評価した結果、低温動作においては、800 時間保管後も容量低下は見られず、-100℃の低温による劣化はないことが判明した。次に、極限環境耐性に関して、日照/日陰模擬サイクル試験の結果、-40℃～+80℃の温度領域においては 12 サイクル後にも 90%程度の容量を維持できていることを確認できた。そして、電池の高用量化については、42 積層構成を実現し、2Ah 級パッケージ電池の試作を達成した。今後も引き続き、宇宙探査ミッションへ適用のため研究目標達成のに向けた取り組みを実施する計画である。

参考文献

[1] 砂山和之：全固体リチウムイオン電池の可能性，第 60 回宇宙科学技術連合講演会，1E08，2016。

謝辞

本研究は、JST イノベーションハブ構築支援事業に基づく JAXA 宇宙探査イノベーションハブとの共同研究として実施したものである。