

(技術資料)

全固体電池製造プロセスへの適用に向けた高温高压WIP装置の開発

伊藤洋行^{*1}・林 和志^{*2}・ポンチャイシリグン ナタナピン^{*1}

Development of High-temperature, High-pressure WIP Equipment for All-solid-state Battery Manufacturing Processes

Hiroyuki ITO・Kazushi HAYASHI・Natnapin PONGCHASIRIKUL

要旨

全固体電池の製造プロセスにおいて、電極活物質／電解質の界面形成のために加圧処理が行われている。WIP（Warm Isostatic Pressing）技術は、高温かつ高压状態で等方的に被処理物を加圧できることから、その加圧処理工程への適用が期待される。当社では、WIP技術が全固体電池製造プロセスに採用されることを目指し、WIP技術を用いた全固体電池電極の高密度化に関する研究を行うとともに、より高温下でWIP処理できる装置の開発に取り組んでいる。今回、高温高压下でWIP処理を行うことにより、良好な電極界面が得られることを明らかにした。さらに、WIP装置の高压配管内部の圧力媒体を加熱することで、圧力容器内で発生する温度分布のバラツキを改善できた。本稿では、それらの研究および装置開発の成果について紹介する。

Abstract

In the manufacturing process of all-solid-state batteries, pressure treatment is performed to form the interface between the electrode active material and the electrolyte. Warm Isostatic Pressing (WIP) technology is expected to be applied to the pressure treatment processes because it can isostatically pressurize target materials at high temperatures and pressures. Kobe Steel has been researching the densification of all-solid-state battery electrodes using WIP technology, aiming to adopt WIP technology in the all-solid-state battery manufacturing process. The company is also developing equipment to perform WIP treatment at higher temperatures. This study has revealed that a good electrode interface can be obtained by performing WIP treatment at a high temperature and pressure. Furthermore, heating the pressure medium inside the high-pressure piping of the WIP equipment has improved the variation in temperature distribution inside the pressure vessel. This paper discusses the results of this research and equipment development.

検索用キーワード

WIP, 温間等方圧加圧, 全固体電池, 圧密化, 高温, 高压, 熱交換

まえがき＝温間等方圧加圧（Warm Isostatic Pressing, 以下、WIPという）は、高温に加熱した液体を圧力媒体とし、高温と高圧力を同時に被処理物へ加える技術である。WIP技術は積層セラミックコンデンサの圧着をはじめ、さまざまな用途に利用されており、当社はこれまで生産用のWIP装置を販売してきた。

最近では、全固体リチウムイオン電池（以下、全固体電池という）の製造プロセスとして、WIP技術が適用できる可能性がある。全固体電池はすべて固体材料で構成されるため、電極活物質と固体電解質間の空隙を無くし、密着性を向上させるために加圧処理がなされることが一般的である。この加圧処理において、加圧と同時に加熱することは固体電解質の流動性を高め、良好な界面形成に有効であると報告されており¹⁾、WIP技術は全固体電池の加圧方法として適していると考えられる。

いっぽう、全固体電池は製造プロセスも含めて開発途上であり、最適な処理圧力、処理温度は明確になっていないのが現状である。そこで、当社ではWIP技術が全固体電池の製造プロセスに採用されることを目指し、

WIP処理圧力、処理温度が全固体電池の構造や特性に与える影響に関する研究を進めるとともに、WIP装置の処理温度の高温化および圧力容器内の温度バラツキ低減に向けた開発を行っている。

1. 全固体電池製造プロセスにおける加圧技術の課題および当社の開発目的

全固体電池は、その充放電容量、エネルギー密度向上のため、電極活物質と固体電解質間の空隙を無くし、密着性を向上させることが重要である。その空隙を無くするため、ロールプレスや単動式プレスのような一軸方向による加圧方法が一般的に用いられている。しかし、電極活物質層や固体電解質層の表面には微小な凹凸があるため、均一に加圧できず、電極活物質層と固体電解質層との密着性を十分に向上させることは困難である²⁾。これに対し、WIP技術では被処理物を等方圧的に加圧できるため、電極活物質層および固体電解質層の密着性に優れた全固体電池を得ることができると考えられる。

全固体電池は製造プロセスも含めて開発途上であり、

^{*1} 機械事業部門 新事業推進本部 先端プロセス技術部 ^{*2} 技術開発本部 応用物理研究所

最適な処理圧力、処理温度は明確になっていないものの、処理温度は200℃近くの高温が必要とされる可能性がある。実際、WIP技術を用いて190℃の高温下で加圧することにより、電解質の流動性を高め、より密着性の高い界面が得られることが報告されている³⁾。

当社では、全固体電池を安定的に大量生産できる大口径のWIP装置を開発したいと考えており、そのためには、後述する外部昇圧式のWIP装置において、処理温度の高温化ならびに温度バラツキ低減に向けた課題解決が必要である。本稿では、生産機への適用が可能な200℃対応のWIP装置の開発成果について述べる。

2. 当社WIP装置の現状および開発方針

2.1 当社WIP装置の概要

当社WIP装置は以下の1)～5)により構成される。

- 1) 高圧力を内部で保持する圧力容器と上下蓋
- 2) 圧力容器内の軸力を支えるプレスフレーム
- 3) 油圧駆動の昇圧機構（増圧機またはピストン）
- 4) 圧力媒体の封止、解放を行う高圧弁
- 5) 圧力容器を加熱するジャケットと加熱機器

1)～5)の構成機器により、圧力容器内に圧力媒体を満たして加熱した後、被処理物を投入し、昇圧機構で昇圧を行うことで圧力容器内を高温高圧状態とし、被処理物に液圧を作用させている。

2.2 WIP装置の昇圧方式による長所と課題

WIP装置は昇圧方式の違いにより外部昇圧式とピストン直圧式に分類される。WIP装置における各昇圧方式の比較図を図1、各昇圧方式の特徴、長所および課題を表1に示す。外部昇圧式は、増圧機によって圧力媒

体を圧力容器内に送り込んで昇圧する方式であり、主に処理圧力600 MPa以下の中大型機で採用される。これに対し、ピストン直圧式は、圧力容器にピストンを押し込むことによって圧力媒体を直接圧縮する方式であり、主に処理圧力600 MPa超の小型機で採用される。外部昇圧式はピストン直圧式に比べると圧力容器の大口径化には適しているものの、増圧機高圧シールの耐熱温度の理由により、増圧機のタイプにもよるが増圧機へ供給する圧力媒体温度は60～80℃を上限としている。そのため、昇圧前に圧力容器内の圧力媒体を加熱しても、圧力容器内に低温の圧力媒体が流入し、昇圧後の圧力容器内で温度差が発生するという短所がある。圧力容器内で温度差が生じると、圧力容器内の被処理物に処理温度バラツキが生じてしまう。さらに、圧力容器内の処理温度を高温化しようとしても、増圧機へ供給する圧力媒体温度は高くできないため、昇圧中の圧力容器内において温度差が増すという問題がある。

2.3 当社の開発方針

以上をふまえ、当社の開発方針としては、将来的に全固体電池を量産化することを見据え、大口径化が比較的容易な「外部昇圧式」のWIP装置を開発ターゲットとした。そして、処理温度の高温化を図るとともに、圧力容器内の処理温度バラツキを低減する技術を開発する方針とした。

3. 全固体電池用正極の高密度化試作トライによるWIP適用可能性の検証

まず、WIP技術により、全固体電池用正極の高密度化が実際に可能かどうかの検証を試みた。全固体電池で

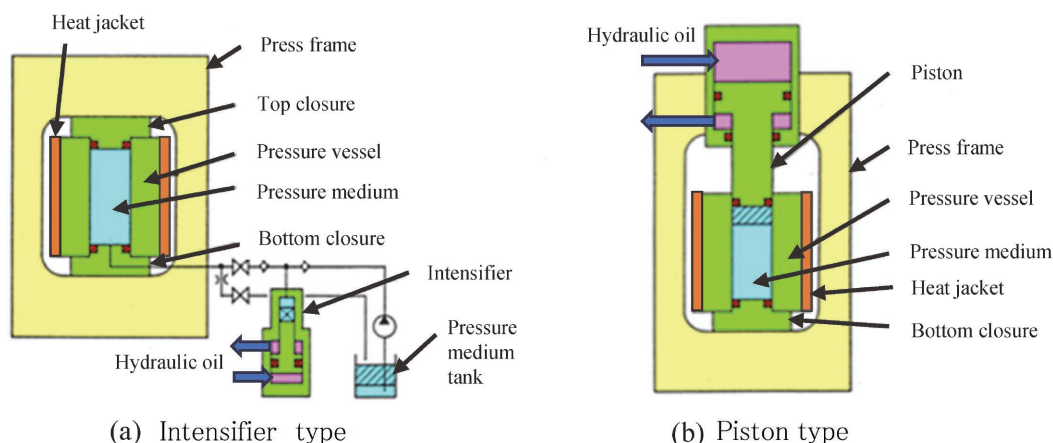


図1 WIP装置における各昇圧方式の比較図 ((a) 外部昇圧式, (b) ピストン直圧式)
Fig.1 Comparison of pressurizing system about WIP ((a) Intensifier type, (b) Piston type)

表1 WIP装置における各昇圧方式の特徴、メリットおよび課題

Table 1 Characteristics, advantages and challenges of each pressurizing system about WIP

Pressurizing system		Intensifier type	Piston type
Characteristic	Inner diameter	Medium to large	Small
	Pressure level	Lower (600MPa or under)	High (over 600MPa)
Advantage		Suitable for large scale (diameter) WIP	Easy to make high temperature and high pressure in pressure vessel
Challenge		Difficult to make high temperature and prevent occurring temperature distribution	Not suitable for large scale (diameter) WIP

は、正極活物質が固体電解質および添加材と混合された構造を持つ。本研究では、正極活物質 (Active Material, 以下、AM という) には $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (NMC), 固体電解質 (Solid Electrolyte, 以下、SE という) は $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ を用いた。AM, SE, 導電助剤 (AB) を 74 : 23 : 3 (wt%) となるよう混合し、バインダと溶剤を加えてスラリー化した後、Al 集電箔に塗工・乾燥させて電極とした。最後に、大気との接触を断つため、アルミラミネートフィルムに密封した。WIP 処理にはピストン直圧式を用いた。処理圧力は 600 MPa, 処理温度は 190℃, 処理時間は 1 分とした。得られた電極の 3 次元的な構造を非破壊で評価するため、放射光 X 線 CT を用いた。X 線 CT 測定は、SPring-8 BL16B2 (課題番号 2021A5320, 2021B5320, 2022A5320) で行った。入射 X 線エネルギーは 30 keV である。X 線透過像の取得には XSight Micron LC を用いた。X 線 CT データのボクセルサイズは $1.3\mu\text{m}$ または $0.65\mu\text{m}$ である。試料は Ar 雰囲気下のグローブボックス内でガラスキャピラリーへ密閉した。各構成要素の CT 値をもとにしきい値を決定し、得られた CT 像を三つの領域 (AM/SE/空隙・導電助剤・バインダ) に分類することで構造の差異を評価した。

図 2 に、WIP 未処理および WIP 処理後 (室温, 190℃) の電極内の CT 像と 3 値化による解析結果を示す。図 2 より、「電極活物質」(赤) 内に存在する「空隙・導電助剤・バインダ」(黒) が WIP 処理により減少しているこ

とが明瞭に確認された。この結果から、処理圧力 600 MPa, 処理温度 190℃ の WIP 処理が、本研究で用いた混合比を持つ電極において高密度化に有効であることが分かった。

4. 外部昇圧式 WIP 装置による高温化および温度バラツキ低減方法の検討

4.1 外部昇圧式 WIP 装置における課題と解決策

前述のように、外部昇圧式の WIP 装置では昇圧時に低温の圧力媒体が圧力容器内に流入することにより、高温化の阻害および温度バラツキが発生する。それを解消するため、熱交換技術を高圧配管に適用した (以下、高圧熱交換技術という)。高圧熱交換技術を採用した系統図を図 3 に示す。

本技術では、増圧機吐出後の高圧配管を加熱したオイルバスに入れることにより、高圧配管内の圧力媒体を加熱し、圧力容器に高温の圧力媒体を流入させることが可能になるため、昇圧後に圧力容器内で高温状態を維持でき、温度バラツキも低減できると考えている。

4.2 高圧熱交換技術の効果確認

4.2.1 実験方法

圧力容器内の圧力が 600 MPa, 圧力媒体温度が 200℃ になる運転条件で、オイルバスの温度条件を変えて昇圧運転を行い、高圧熱交換技術の効果を確認した。本実験に用いた試験装置の仕様を表 2, 実験条件を表 3 に示す。オイルバス温度は 60℃ (case 1) と 200℃ (case 2) とし、

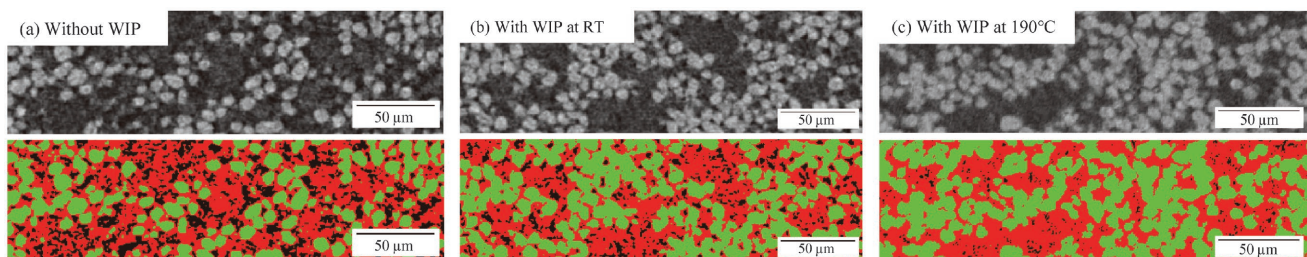


図 2 電極内の CT 像 (上) と 3 値化 (下) による解析結果 ((a) WIP なし, (b) WIP 処理 (常温), (c) WIP 処理 (190℃)) (NMC: 緑, SE: 赤, ボイド/カーボン/バインダ: 黒) (b) と (c) のサンプルは 600 MPa で 1 分間加圧

Fig. 2 CT (upper) and the categorized (lower) images of the composite electrodes. ((a) without WIP, (b) with WIP at RT, and (c) with WIP at 190℃) (NMC: green, SE: red, and voids/carbon/binder: black) The samples of (b) and (c) were pressed at 600 MPa for 1 minutes.

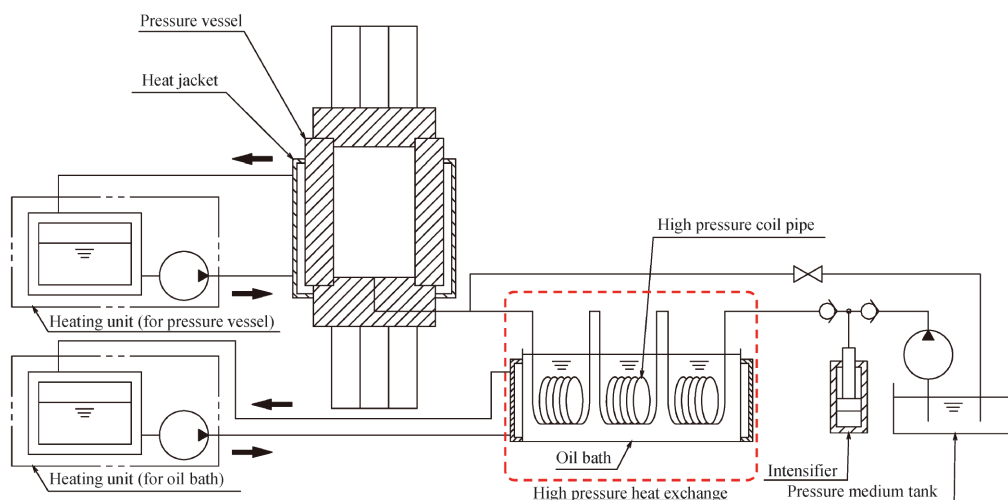


図 3 高圧熱交換の系統図

Fig. 3 System diagram of high pressure heat exchange

表2 高圧熱交換技術を採用したWIP装置の仕様

Table 2 Specifications of WIP equipment with high pressure heat exchange

Maximum operating pressure	600 MPa
Maximum operating temperature	200°C
Maximum temperature of Oil bath	220°C
Pressure medium	Hydraulic oil of high flash point
Diameter of working zone	120 mm
Height of working zone	500 mm
Thermocouple height (Thermocouple is inner work zone)	Upper / +450 mm Middle upper / +300 mm Middle lower / +150 mm lower / +50 mm

表3 高圧熱交換技術効果確認の実験条件

Table 3 Experimental conditions of high pressure heat exchange

	(a) Case1	(b) Case2
Operating pressure (MPa)	600	600
Temperature of pressure medium inner pressure vessel (before pressurizing) (°C)	160	160
Temperature of oil bath (°C)	60	200

圧力容器内下部，中下部，中上部，上部に設置した熱電対で，各高さ位置での昇圧運転中の温度を測定した。なお，熱電対は圧力容器内面とは接触していない位置に設置した。

4.2.2 実験結果

本実験で得られた昇圧運転チャートを図4に示す。(a) Case1のオイルバス60℃では，600 MPa到達時の圧力容器内下部～上部温度が138～204℃（温度バラツキ66℃）であるのに対し，(b) Case2のオイルバス200℃では，圧力容器内下部～上部温度が175～204℃（温度バラツキ29℃）となり，温度バラツキとしては37℃改善した。

4.2.3 考察

(a) Case1のオイルバス60℃，(b) Case2のオイルバス200℃いずれの条件においても，圧力容器内上部，中上部温度は600 MPa到達時，195～205℃以内で推移している。いっぽう，(a) Case1のオイルバス60℃では，圧力容器内下部～中下部の温度低下が顕著となった。このことから，圧力容器内上部，中上部は昇圧中に流入する圧力媒体温度の影響は受けず，圧縮熱で温度上昇していると考えられる。それに対し，圧力容器内下部～中下部は昇圧時に流入する圧力媒体温度の影響を受けやすいと考えられる。(b) Case2のオイルバス200℃では，圧力容器内下部で175℃となったが，この要因としては，オイルバス通過後の配管～下蓋での放熱により，圧力容器内に流入する圧力媒体温度が低下したことが考えられる。また，(b) Case2のオイルバス200℃の容器内下部の温度チャートを見ると，350 MPa付近から温度上昇しなくなっている。このことから，350 MPa以上の高圧域では，圧縮熱による温度上昇よりも圧力容器内に流入する圧力媒体温度による温度低下の影響が大きくなったと考えられる。

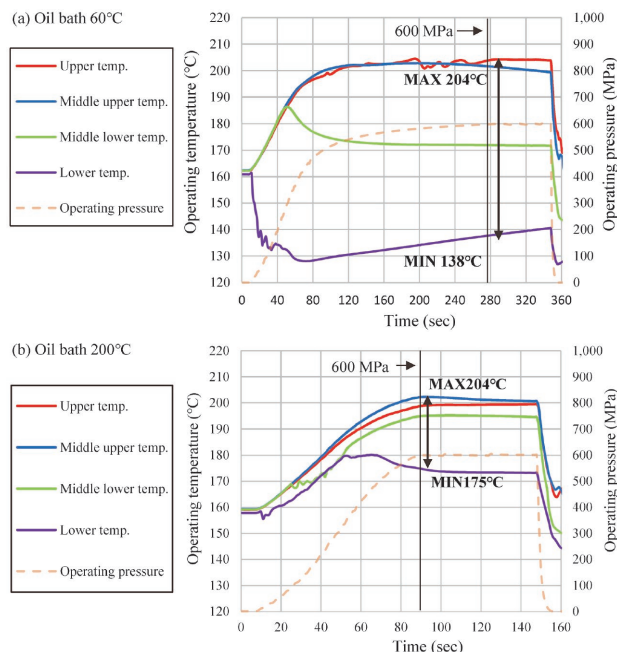


図4 高圧熱交換実験の運転チャート
(a) オイルバス60℃，(b) オイルバス200℃

Fig. 4 Operation chart of high pressure heat exchange test
(a) Oil bath 60°C, (b) Oil bath 200°C

圧力容器内下部も含む均熱化には課題が残ったが，オイルバスのかくはんによる熱交換効率の向上や，圧力容器内の圧力媒体の流路を形成し，圧力容器内に流入する圧力媒体を上部に分散させるような改良を行い，今後さらなる改善を図る必要がある。

むすび＝本稿では，当社WIP装置の開発方針および開発成果について述べた。残された課題として，圧力容器内下部も含む均熱化が挙げられる。今後は，圧力容器内の均熱化構造の設計を進めつつ，大型のWIP装置を試作して高圧熱交換技術の効果を検証し，上市・拡販につなげていく。

全固体電池の製造プロセスとしてWIP装置を適用するにはWIP装置の大型化による生産能力向上が必須である。WIP装置の大型化に向けた装置開発を着実に進めていくとともに，全固体電池の製造プロセスにWIP装置が採用されるよう自動車・電池メーカーのお客様のテスト処理対応，ニーズ調査を引き続き行っていく所存である。

参考文献

- 1) A. Sakuda et al. Sci. Rep. 2013, Vol.3, 2261.
- 2) TOYOTA Motor Corporation, Nishino J. et.al. METHOD FOR MANUFACTURING ALL-SOLID CELL. WO2012164723. 2012_12_06.
- 3) 林 和志ほか. WIP処理された全固体リチウムイオン電池用合材電極のX線CT評価，第63回電池討論会要旨集. 2022, 3E09.