

3. 全固体電池

3-1 全固体電池の構造と特性

3-1-1 電解液の固体化とリチウムイオン二次電池の構造

現在のリチウムイオン二次電池(LiB)は正極と負極の間にセパレータが介在し、正負極の電極およびセパレータには有機電解液が含浸されている。リチウムイオンは電解液の中を移動することによって、電池が充放電される。全固体LiBは電解質が無機の固体であり、正極材料、負極材料と合わせて電池の全てが固体で構成されている。図3-1に有機電解液を用いた液系LiBと、固体電解質を用いた全固体LiBの構造を示す。

現行の液系LiBは4V級の起電力が大きな特徴であるが、安全性に課題がある。LiBは起電力の低いニッケル・水素電池や鉛蓄電池のような水系電解液を用いることが困難であるため、有機溶媒を含む電解液やゲル電解質が利用されている。大きなエネルギー

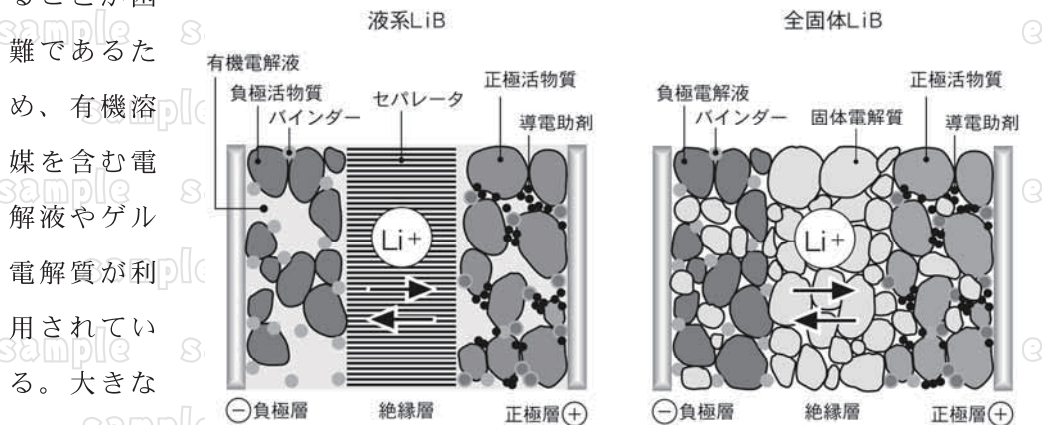


図3-1 リチウムイオン二次電池(LiB)の構造比較(NEDO)

が小さい体積に詰め込まれ、さらに有機溶媒が使用されているため安全面のリスクが高い。高エネルギー密度化と安全性はトレードオフの関係にあるが、可燃性の有機溶媒を難燃性の無機固体電解質に置き換えることができれば電池の安全性が向上し、リチウム金属などエネルギー密度の高い電極活物質を使用することも可能になる。

全固体電池には薄膜型とバルク型の2種類がある。薄膜型は負極、固体電解質、正極の薄膜を積層したもので、超小型電池に適用されている。バルク型全

固体電池は電極活物質、固体電解質などの粉体で構成されており、小型から大型の電池に適用される。図3-1の全固体LiBはバルク型の構造である。バルク型の全固体LiBは、EV・PHEVに搭載されている現行の液系LiBを代替するもので、次世代の電池として位置づけられている。全固体LiBは安全で高性能な車載用電池として期待されており、わが国は勿論のこと、世界で研究開発が活発化し、競争が激しくなっている。

3-1-2 全固体リチウムイオン二次電池の研究開発と現状

(1) 硫化物系固体電解質・電池の開発経緯

有機電解液によるLiBを全固体化するにあたってまず必要なのは、高いリチウムイオン伝導性を有する固体電解質である。全固体LiBの開発では主として、硫化物系、酸化物系の無機固体電解質が研究されており、硫化物系電解質は大気中の水分によって加水分解され、硫化水素を発生するものが多い。酸化物系電解質は大気中で安定な系が多いが、中には水分や二酸化炭素と反応するものもある。機械的性質は、硫化物系は弾性率が酸化物系より低く、弾性限界を超えた領域では、酸化物系が脆性材料になるのに対して、硫化物系は塑性変形を伴う。酸化物系は高温での焼結によってのみ緻密化するのに対して、硫化物系は室温での加圧によっても緻密化する。このため硫化物系全固体電池は活物質・電解質間の界面コンタクトを取りやすいというメリットがあり、酸化物系に比較して車載用電池としての実用化に近いといえる。

固体電解質としての硫化物系リチウムイオン伝導体は、1980年頃には欧州を中心に基礎研究がなされていた。90年代に入って松下電池工業(現パナソニック)が圧粉成形型の硫化物系全固体LiBの研究を開始し、多くの特許を出願している。この頃から大阪府立大学、甲南大学、神戸大学、産業技術総合研究所関西センターなどで、硫化物系固体電解質と硫化物系全固体電池の研究が始まっている。2000年過ぎると物質・材料研究機構(NIMS)が加わり、日本は世界における硫化物系全固体電池の研究をリードするようになった。硫化物系ガラス電解質のメカノケミカル合成、チオシリコン系結晶の創製、硫化物系ガラスセラミック電解質の発見など、特筆すべき研究成果があった。

しかし、日本は世界をリードしてきたものの、固体電解質はリチウムイオンの伝導率が低く、硫化物系全固体LiBの実用化は困難とみられていた。伝導率の低さとともに、活物質との界面抵抗が大きいため、レート特性すなわち出力密度を高めることが困難と考えられていた。実用化の障壁となるこれらの課題を解決するには、いくつかのブレークスルーが必要であった。

(2) 開発を進展させたブレークスルー技術

全固体電池の開発を大きく進展させたブレークスルーとして二つの技術があげられる。一つは酸化物バッファ層の挿入による酸化物電極活物質と硫化物電解質の界面改質であり、他の一つは電解液の伝導率を上回る硫化物系固体電解質の開発である。これらによって硫化物系全固体LiBは、エネルギー密度、出力密度において従来の液系LiBを凌駕することが実証された。いずれも日本で見出された技術であり、企業がこれらの技術を注目したことによって研究者数が増え、日本は世界でのリードを保つことができた。

電極活物質と固体電解質の界面改質は、物質・材料研究機構の高田和典氏によって発見されたものである。これは電極活物質と固体電解質の界面に数nm程度の緩衝層を設け、全固体電池内部の反応に起因する内部抵抗を低減し、高出力化を実現するものである。全固体電池で高速充放電を行うには、固体電解質のイオン伝導率を上げるだけでは不十分であり、化学反応が起こる電極活物質と固体電解質の界面における抵抗が問題となる。このため界面をニオブ酸リチウム(LiNbO_3)などのリチウム酸化物で修飾して緩衝層を設け、これによって内部抵抗を低減し、高出力化が実現する。

固体電解質は液体電解質に比較してリチウムイオンの伝導率が室温で一桁低く、蓄電池に利用しても高速充放電ができなかった。しかし11年に、東京工業大学の菅野了次教授とトヨタ自動車の研究グループが、液体電解質と同等のイオン伝導率を持つ硫化物系固体電解質($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$: LGPS)を開発した。このLGPSで全固体電池を作製しても、出力特性は従来の液系LiBを上回ることとはなかったが、LGPSによって可能性が見出され、硫化物系の新しい物質探索が進められた。その結果、同研究グループは16年に室温で液体電解質の2