

全固体電池の実際

神鋼リサーチ (株) 薛 青

電気自動車 (EV) 用蓄電池の大型化、高エネルギー密度化に向けて、革新的な蓄電池の開発が求められているなかで、現行リチウムイオン電池 (LIB) の電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池は夢の電池のように語られており、早期実用化が期待されている。

全固体電池に適用される無機系固体電解質は「酸化物系」と「硫化物系」に大別できる。酸化物系では「 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)」 「 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_0.5\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)」などが代表的な電解質である。材料の安定性は高いが、導電性が低く実用には不十分である。硫化物系では「 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)」 「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (LSP)」等が多く研究されており、2016年には東京工業大学とトヨタ自動車の共同研究において、LIB 電解液並みのイオン伝導性を示す硫化物系固体電解質が発見され、全固体電池の研究ブームに火を付けた。現在、国内外で全固体電池への期待が高まっており、全固体電池をテーマにした国家プロジェクトが立ち上がっている。

しかし、全固体電池と既存の電解液を使用した LIB (液系 LIB) の性能を実験的に比較した例は現時点で皆無であり、全固体電池の競争力は原理原則的な視点でしか判断されていない。全固体電池は本当に全ての面において、液系 LIB を上回るポテンシャルを持っているのだろうか？

① エネルギー密度

固体電解質は電解液とは異なり、高電位においても分解されないため、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) などの高電位正極材料の適用により、エネルギー密度の向上が期待されている。また、全固体電池はバイポーラ構造を採用でき、正負極の厚膜化も可能になるため、外装材料や集電体・セパレーターの使用比率を低減でき、エネルギー密度向上に寄与する。

しかし、高電位正極材料のエネルギー密度優位性はそれほど大きくなく、液系 LIB で既に使用されている正極材料 (LiNiCoAlO_2 や $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) の方がエネルギー密度が高く、かつ材料・構造レベルでの改良も着々と進んでいる (図1)。

また、電極を厚膜化にすると、電気抵抗が増大する可能性がある。電子は活物質中を伝導するが、厚膜化により電気伝導の距離が長くなり、かえって電気抵抗が上昇する。

さらに、電池における活物質の割合を増やすことは、エネルギー密度向上に対して最も重要な要素である。液系 LIB では、電極をプレスした後に注液できるため、イオンパスが形成しやすく、活物質の密度を向上させやすい。これに対して、全固体電池では、活物質と電解質の 2 種類の粉体の電気・イオンパスを確保する必要があり、電極密度を向上させることが非常に困難である。全固体電池の正極中活物質の割合を 80%にすると、ようやく液系 LIB 並みのエネルギー密度になるが、電解質の割合が 50%を切ると、イオン伝導のパ

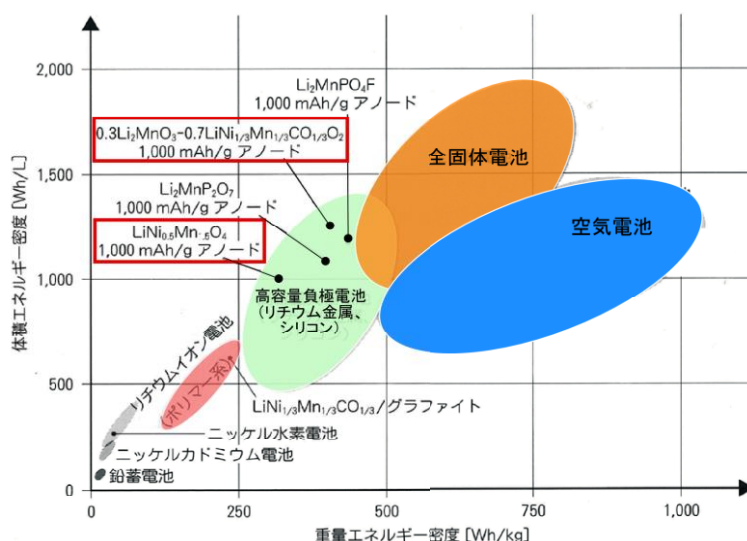


図1 革新電池系のエネルギー密度

出典: 「高性能リチウムイオン電池開発最前線(NTS)」

スが形成できなくなる。この課題に対処するために、トヨタ自動車などでは固体電解質の微粒子化や複合粒子化を試みている。この場合、柔らかい硫化物系粒子の微細化が難しく、これに関連する研究は電解質の改良にとって重要である。

② 耐久性

リチウムイオン電池では、充電により負極材料であるグラファイトが膨張し、表面の皮膜（SEI）が剥がれてしまい、新しい SEI を形成する時に容量劣化や抵抗増大が起きる。これに対して、全固体電池は文字通り固体電解質を使用するため、活物質表面で反応が起きないとされており、耐久性の向上が見込まれる。その他、溶媒の揮発やガス発生がない点においても、固体電解質が有利である。

ただし、「緩やかであるが、全固体電池も熱力学的に変質する可能性がある」との説もあり、世の中において固体電解質の耐久性を実証した例は少ない。実用化に最も近い硫化物系固体電解質は、活物質との反応性を防ぐために表面コーティングなどが検討されているが、拡散を十分に抑えられるか否かについて、商品性を含めて更なる検証の必要がある。

③ 安全性

液系 LIB の電解液には低引火点の有機溶剤が使用されており、短絡時に引火しやすい。また、近年では高容量化のために正極活物質に High-Ni 材料が使用されているが、安全性に問題が多く、熱暴走する恐れがあるため「燃焼時／短絡時に爆発しない電解質」が期待されている。

可燃性溶媒からなる電解液を難燃性の固体電解質へ置き換えることにより、原理的に安全性が大幅向上するが、電解質が燃えるか否かを議論するだけでなく、熱暴走を抑制する機能が固体電解質に備わっているかを確認する必要がある。

④ 出入力特性

日本と中国で規格が統一された EV 急速充電規格「CHAdeMO」は現状：50 kW の直流急速充電方式を採用しているが、将来は 400 kW まで引き上げられる予定になっており、将来の急速充電に耐えうる能力が要求される。

液系 LIB では、充電する際に負極内で Li 濃度勾配が生じ、表面のグラファイトに Li イオンが優先的に供給されるため、電析が発生しやすい。特に、10℃以下の低温では電析が起きやすい。また、急速充電によって温度が上昇すると電池が劣化するため、急速充電に対応することが困難である。

これに対して、全固体電池では、負極内の Li 濃度勾配が均一であるため、充電時に Li イオンが均一にグラファイトに供給され、電析が起りにくい。この特徴を活かして、液系 LIB より優れた充電性能を実現できる可能性がある。

以上のように、全固体電池は万能のアイテムではなく、特徴と優位性に応じた適材適所の活用が望ましい。液系 LIB に比べて、エネルギー密度が大きくなることは考えにくいですが、耐久性、出入力特性、安全性の面では商品価値を見出せる可能性があり、更なる検証とブレイクスルーが期待される。これらの観点から、全固体電池の性質を活かした電池が実現できれば、液系 LIB に対して大きなブレイクスルーが図られる。また、全固体電池の開発で蓄積されたノウハウは、次世代電池の研究開発の糧になることから、今後の開発の進展を期待したい。

以上