

高速充放電可能, 大容量, 長寿命

実用化に近い次世代蓄電池 「全固体電池」

持続可能な社会の実現に向けて、電気自動車や再生可能エネルギーによる発電の蓄電用に、現行のリチウムイオン二次電池をしのぐ大容量かつ長寿命で安全性も高い、次世代蓄電池の研究開発が加速している。中でも実用化に最も近いとされているのが「全固体電池」だ。全固体電池の研究開発の最前線を追った。

実用化に最も近い次世代蓄電池

環境保護や地球温暖化防止に向け、ガソリン車から電気自動車（以下、EV）への移行が、世界的に加速している。しかし、今後、EVを普及させていくためには、大容量で安全性が高く、長寿命な蓄電池の開発が不可欠だ。

EVで世界をけん引してきた日本では、2006年8月に経済産業省が公表した「次世代自動車用電池の将来に向けた提言」の中で、「ガソリン車並みの航続距離をもつEVの実現のためには、現在の蓄電池の5倍から7倍の容量が必要である」と明言。それを機に、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）や科学技術振興機構（JST）を中心とするプロジェクトが発足し、現在に至るまで、産官学を挙げて次世代蓄電池の研究開発に取り組んでいる。

次世代蓄電池の研究開発としては、金属空気電池やナトリウムイオン電池、マグネシウムイオン電池、リチウム硫黄電池が挙げられ、新しい正極や負極、異なるイオン伝導体の利用などが検討されている。中でも電解質に着目し、それを固体化する全固体電池が実用化に近いとされている。

現在、最も普及している蓄電池であるリチウムイオン二次電池（以下、LIB）は、

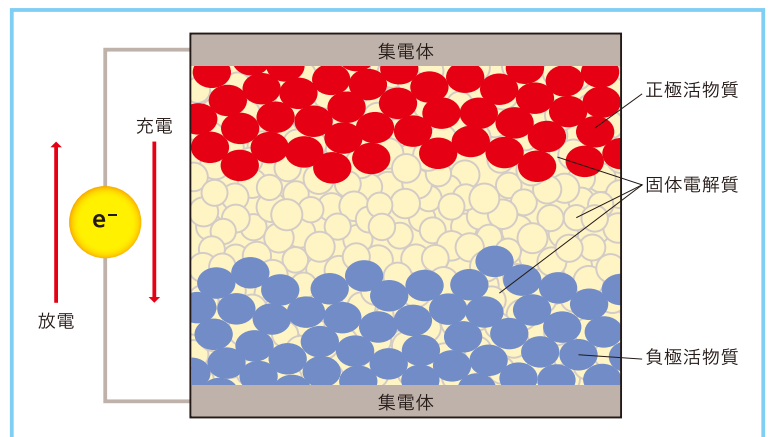


図1: 全固体電池の基本構造

「イオン化傾向が最も大きく軽い金属であるリチウムを負極材料に使える、高電圧かつ軽量の蓄電池ができる」という発想から生まれた。金属リチウムは反応性が極めて高く、負極材料に使うことは難しかったが、現・東芝リサーチ・コンサルティングのエグゼクティブフェローである水島公一氏が正極材料としてコバルト酸リチウムを、現・旭化成顧問の吉野彰氏が負極材料としてポリアセチレンを使えることを見だしLIBの原型を確立した。1991年、ソニーが商品化に成功した。

LIBは正極と負極の間をつなぐ電解液の中をリチウムイオンが行き来することで電池として動作している。また、水溶液の電解液を使っているニッケル水素蓄電池など

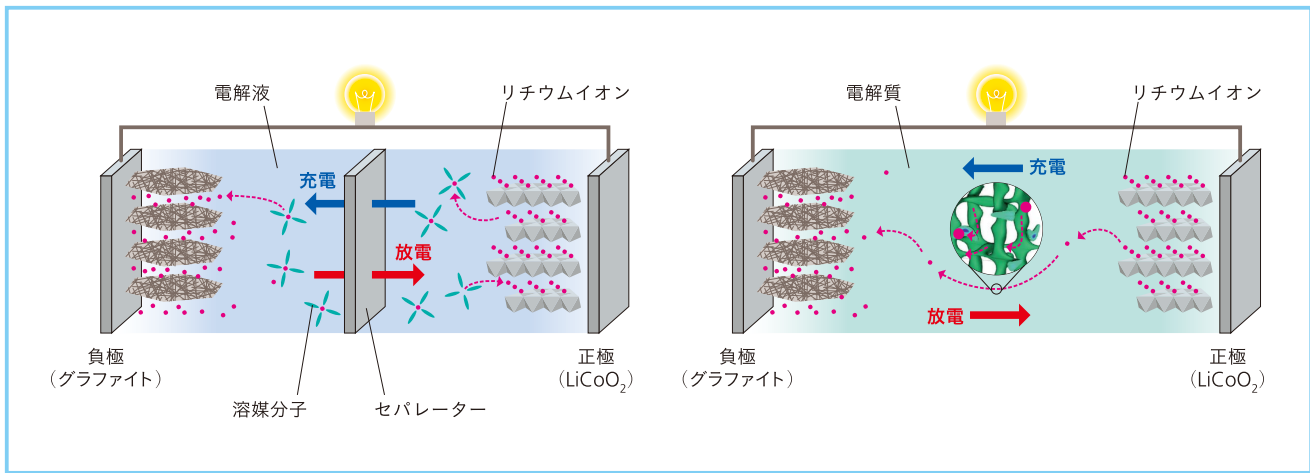


図2：従来のリチウムイオン電池（左）と全固体電池の違い（模式図）。従来のリチウムイオン電池の場合、電極から放出されたリチウムイオンは、溶媒和によって電解液中を移動する。そして、電極界面で溶媒分子から離れ、再びリチウムイオンは電極に入る。一方、全固体電池の固体電解質の場合、電解質の固相中でもリチウムイオンが拡散し、電極間を移動する（菅野教授提供の図を元に作成）。

が1.2 Vの電圧しか出せないのに対し、LIBでは、その性能を最大限に発揮するため、有機溶媒を電解液に使用しており、3.5～3.7 Vの高い電圧を実現している。

しかし一方で、使用されている有機溶媒は可燃性の液体であるため、発火や液漏れなど安全性の面で十分な配慮が求められる。エネルギー密度と安全性はトレードオフの関係にあるので、車載用のLIBでは、安全性確保のために、エネルギー密度を2分の1から3分の1に抑えている。また、現在、使用されている有機溶媒では、例えば、正極の表面で陰イオンや溶媒分子の分解といった副反応が起こる可能性があり、これが電極材料を劣化させLIB

の寿命を縮める要因の1つになっている。そこで、電解液を固体電解質に置き換えようという試みが進められている。それが全固体電池だ（図1、2）。

液体を固体にすることのメリット

全固体電池とはその名の通り、正極、負極、電解質といった電池を構成するすべての材料に固体を用いた蓄電池のことだ。元来LIBに限った話ではないが、現在、最も研究開発が進んでいるのがLIBの電解液を固体電解質に置き換える試みであることから、ここでは便宜上、全固体LIBのことを全固体電池と呼ぶことにする。

全固体電池のメリットは、次のことが考えられる。まず、固体電解質は難燃性のため、より安全性が高い。また、電解質中を移動するのがリチウムイオンのみのため、正極表面で、LIBのような陰イオンや溶媒分子の副反応が起こりにくく、より長寿命である。さらに、電解液の場合、利用可能な温度範囲が狭く、上限が約70℃であるのに対し、固体電解質は低温にも高温にも強く、-30℃から100℃までの広い範囲で性能が大きく低下しないものを実現することができる。加えて、LIBでEVを動かすためには、セル（単電池）を1000個近く接続しなければならない。それに対して、固体電解質であれば、単に正極材料、電解質、負極材料を積層すればよいので、同じ体積、同じ重量で比べた場合、よりエネル

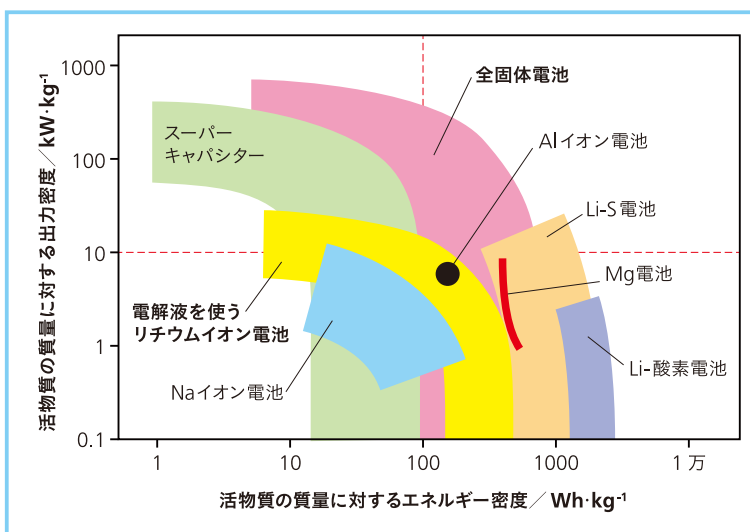


図3：活物質の質量に対するエネルギー密度と出力密度の関係の比較。既存のリチウムイオン電池や他の革新的電池に比べ、全固体電池は出力密度、エネルギー密度が高く、優れた特性をもつ。エネルギー密度：単位質量あたりに蓄電可能な電力量。出力密度：単位質量あたり、単位時間に取り出せる最大電力。

ギー密度を高くできる (図3)。

このように、全固体電池にすることで、安全性の向上、長寿命化、利用可能な温度範囲の拡大、大容量化が見込める。

実用化に向けた2つの大きな課題

1日も早い実用化が期待される全固体電池だが、乗り越えるべき大きな課題が2つある。1つ目は、室温で、LIBの電解液並みの高いイオン伝導率を示す固体電解質を開発すること。2つ目は、電極と固体電解質との界面の抵抗を低減することだ。

まず、1つ目について、そもそも液体とは異なり、流動性のない固体の中で、それを構成するイオンを高速に移動させるのは容易ではない。しかしながら、LIBに使われている電解液のイオン伝導率は、 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{ cm}^{-1}$ (ジーメンス毎センチメートル) 台だ。これは、リチウムイオンと電池動作に関与しない陰イオンを合算した値である。それに対し、固体電解質の場合、移動するのはリチウムイオンのみだ。つまり、電解質中を動くイオンの中でリチウムイオンが占める割合を示す“輸率”は1であることから、LIBと同等の出力性能を実現するには、LIBの電解液よりも低い $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{ cm}^{-1}$ のイオン伝導率を示す固体電解質を開発できればよい。

1980年代から1990年代には、目標とするイオン伝導率を示す硫化物と酸化物が発見され始めた。これは、当時、松下電器産業に所属し、約30年間にわたり固体電解質の研究開発に取り組んできた物質・材料研究機構エネルギー環境材料研究拠点副拠点長の高田和典氏や、1992年から高田氏と共同研究を進めてきた大阪府立大学大学院工学研究科の辰巳砂昌弘教授らの功績によるところが大きい。

「硫化物と酸化物はそれぞれ結晶系とガラス系に分けられますが、まずは、我々が『メカノケミストリー*1』に基づく製造方法により、 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{ cm}^{-1}$ というイオン伝導率を示すガラス系硫化物をつくれるようにしたことが、最初のブレークスルーと言えるでしょう」と辰巳砂教授は語る。

一方、結晶系硫化物でイオン伝導率の高い物質を探索していたのが、無機結晶の「超イオン伝導体*2」(後述)を30年以上にわたり研究してきた東京工業大学物質理工学院の菅野了次教授である。菅野教授は「固相反応法」によって、様々な組成の結晶づくりを試す中、2000年に、 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{ cm}^{-1}$ のイオン伝導率を示す結晶系硫化物「thio-LISICON (チオリシコン)」(図4)を見いだした。さらに2011年には、電解液に匹敵する $1.2 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{ cm}^{-1}$ のイオン伝導率をもつ「 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 」(以下、LGPS)を開発した。

しかし残念ながら、これらの硫化物を使って全固体電池をつくってみたところ、どれも十分な出力性能が得られなかった。その要因は、解決すべき課題の2つ目に挙げたように、電極と固体電解質との界面で高い抵抗が発生していたからだ。全固体電池で高い出力性能を実現するには、固体電解質内だけでなく、電極と固体電解質との界面でも高いイオン伝導率を実現しなければならない。

電極と電解質との界面の抵抗を下げる方法としては、まず、接触面積を増やすことが考えられる。電解液であれば、電解液の中に電極が浸っているので、接触面積は大きい。固体同士の場合、接触面積は限られる。それに対し、辰巳砂教授はガラス系硫化物をベースにした研究で、電極に固体電解質の粒子を添加し加圧焼結することに

*1 固体物質に摩擦、摩擦、延伸、圧縮などの機械的エネルギーを加えることによって引き起こされる相転移や構造、反応性、吸着性、触媒活性などの変化をいう。その1つの方法として、辰巳砂教授はボールミル処理を採用した。

*2 見かけは固体であるにもかかわらず、その中をイオンが高速で移動し、熔融塩や電解質溶液と同程度のイオン伝導率を示す物質の総称である。

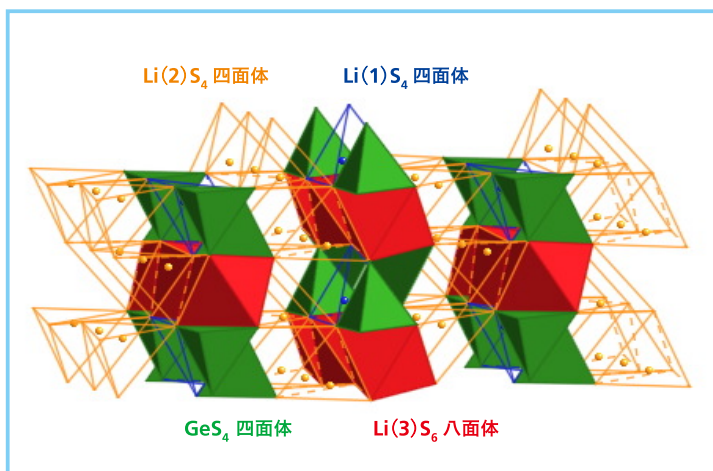


図4：2000年に東京工業大学の菅野了次教授が「固相反応法」によって作り出した結晶系硫化物「thio-LISICON (チオリシコン)」の結晶構造。 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{ cm}^{-1}$ のイオン伝導率を示す超イオン伝導体である (提供/菅野教授)。

*3 電極反応において、溶媒や電解質の分解などの影響を受けずに安定して電位を走査できる範囲のこと。

より、固体電解質を緻密化する方法や、電極活物質粒子の表面に固体電解質をコーティングする方法などを編み出した。

それに対して、高田氏は、正極と固体電解質の間に「緩衝層」を挿入する方法を考え出した。正極材料のコバルト酸リチウムよりも硫化物固体電解質の方がリチウムイオンを束縛する力が弱い。そのため、電解質内のリチウムイオンが正極に移動してしまい、正極と電解質との間にリチウムイオン濃度が極めて低い「空間電荷層」が発生する。それにより抵抗が生まれ、出力性能が低下する。このことを明らかにした高田氏は、正極と電解質との間に、硫化物よりもリチウムイオンを束縛する力が強いチタン酸リチウムの薄膜を緩衝層として挿入した。その結果、全固体電池の出力密度は2桁も向上し、既存のLIBを上回った。

LIBの3倍以上の出力性能を実現

2016年3月に世界中が注目する大きな進展があった。NEDOの助成事業として

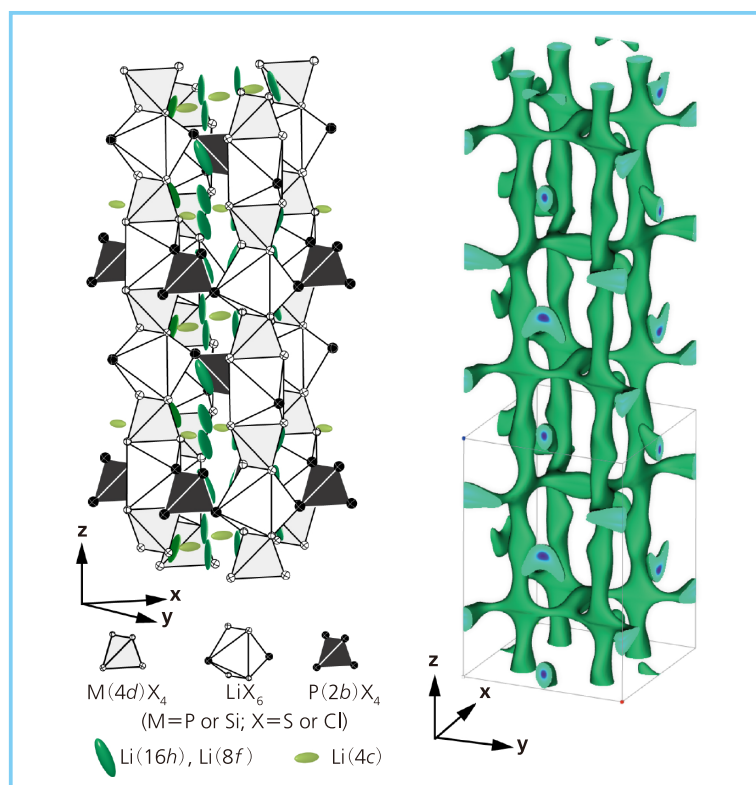


図5: 「 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 」とその中のイオンの通り道。J-PARCにある材料構造解析装置iMATERIAで調べた結果、3次元に広がったイオンの通り道を捉えることに成功した。右図は、回折データから得た結晶構造をMEM(Maximum Entropy Method)解析することで、イオンの通り道を視覚化したもの。LGPSの場合、室温付近では1次元方向にしか存在していなかったイオンの通り道が、高温にすると3次元に拡散する。これに対し、LGPSを改良した $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ では、室温(25℃)ですでに経路が3次元に広がっていた。

全固体電池の研究開発を進めていた菅野教授とトヨタ自動車の加藤祐樹氏の研究グループが、従来の2倍という世界最高のリチウムイオン伝導率を示す超イオン伝導体を発見し、さらにそれを使って全固体電池を開発したところ、LIBの3倍以上の出力密度が得られたと発表した。この発表を機に、日欧米を中心に世界各国で全固体電池の研究開発競争が激化している。

超イオン伝導体の開発は1960年代に始まり、これまでポリマーや無機結晶、無機ガラスなど、様々なタイプの物質が見いだされている。

ここで菅野氏と加藤氏が発見した2種類はいずれも結晶系硫化物で、「 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 」(図5)と「 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 」だ。前者は、2011年に菅野教授が開発したLGPSに対して、高価なゲルマニウムに代わる元素を探索する中で見つけたもので、さらに微量の塩素を加えることで、27℃で、 $2.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ という極めて高いイオン伝導率を示した。一方、後者は、リチウム金属を負極に使っても安定に作動する電解質を探索していた時に見いだした超イオン伝導体で、広い電位窓*3をもつのが特徴だ。

そこで、菅野教授らはこれらの超イオン伝導体を固体電解質に用いて全固体電池を作製した。すると、LIBよりも室温で3倍以上の出力密度をもつことや、-30℃から100℃までの広い温度範囲で優れた充放電特性をもつことが確認できた。また、室温や高温で1000サイクルに及ぶ充放電を行っても性能の劣化がなく、十分な耐久性があることも分かった(図6)。

全固体電池の最大の利点は「高速充放電」

さらに菅野教授らは、これらの超イオン伝導体が高いイオン伝導率を示す理由を説明するため、大強度陽子加速器施設J-PARC内に茨城県が設置した粉末中性子回折装置「茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)」を使って構造解析を行った。その結果、これまで見たこともないような結晶構造であることが判明した。

$\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ は、図5のように、3次元骨格構造をもつ硫化物で、その骨格構造の中の間隙をリチウムイオンがびっしりと埋め尽くしている。その間隙は、室温で3次元的なリチウムイオンの伝導経路になっており、これによって高いイオン伝導率を実現している。

「LGPSの伝導経路は1次元の直線の骨格構造をしており、その中をリチウムイオンが移動していました。それに対し、今回、3次元骨格構造になったことで、リチウムイオンがその中を縦横無尽に移動できるようになり、イオン伝導率が一気に2倍に向上したというわけです」と菅野教授は語る。この伝導経路はリチウムイオンにとっては、いわば「高速道路」であり、固体電解質の開発においては、いかにしてリチウムイオンの伝導経路をつくり出すが、鍵を握っていることが分かる。

「なぜ、このような結晶構造ができてきたのかは不明です。また、微量の塩素が入っただけで、これほどまでに伝導率が向上した理由も分かっていません。学術的な興味は尽きず、今後メカニズムの解明に取り組みます」と菅野教授。

しかし、今回の最大の研究成果は別のところにある。それは、固体電解質にすることで、電解液では実現できなかった高速充放電が可能であることを初めて立証したことだ。固体電解質では、電解液のように陰イオンが動き回らないため、リチウムイオンの移動を邪魔しない。輸率が1である固体電解質ならではの特性だ。これまで数時間かかっていた充電がわずか数分間でできるようになるかも知れない。

菅野教授と加藤氏は2025年を目途に全固体電池の実用化を目指していく。

酸化物固体電解質の研究開発も

とはいえ、硫化物固体電解質には、水蒸気を含んだ空気に触れると有毒の硫化水素が発生することがあるため、乾燥した空气中で扱わなければならないという問題がある。そこで、現在、JSTの「戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発

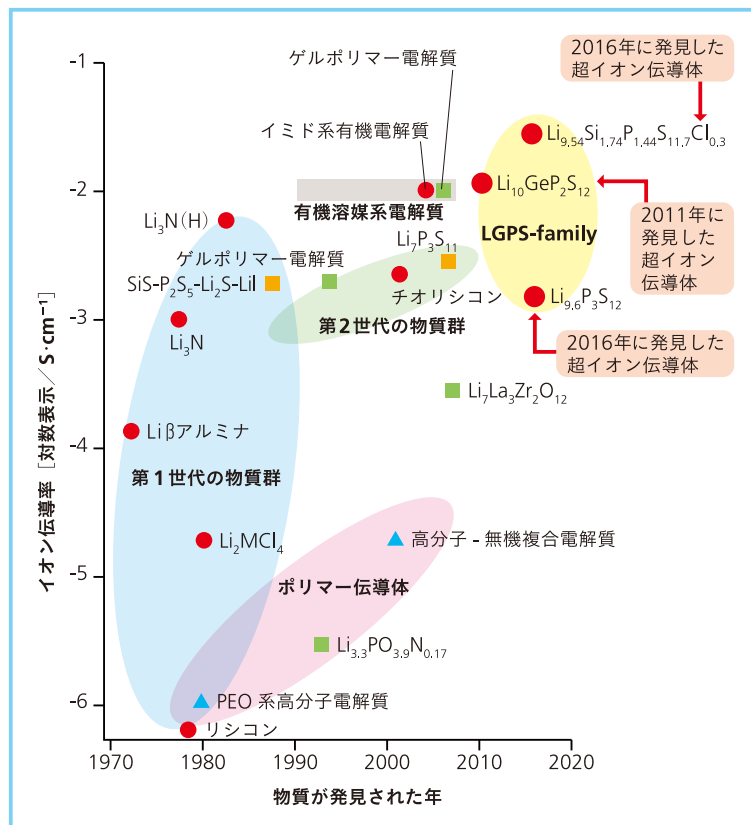


図6：超イオン伝導体の研究の歴史。それぞれの物質が発見された年代とイオン伝導率との関係を示している。第1世代の材料は、イオンが固体中を高速で動き回る現象を追求する過程で探索された。第2世代の物質群は実用材料として応用することも加味して開発された。菅野教授らが発見した超イオン伝導体は、LGPSグループの中でもイオン伝導率の値が $2.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と最も高く、既存の $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の2倍以上のイオン伝導率。リチウムイオン電池に用いられている有機溶媒系よりもはるかに高いイオン伝導率である。

(ALCA)における「特別重点技術領域次世代蓄電池 (ALCA-SPRING)」の全固体電池チームでは、辰巳砂教授をチームリーダーに、高田氏をサブチームリーダーに据え、硫化物型全固体電池とともに、酸化物型全固体電池の研究開発も進めている。

酸化物固体電解質の課題は、電極内および電極との界面で高いイオン伝導率を示す物質が見つからないことだ。特に酸化物は硫化物とは異なり硬いため、電極との界面で十分な接触面積を取れず、界面での抵抗が上がってしまう。「しかし、酸化物で成形性に優れた固体電解質が実現できれば、他の次世代蓄電池も含めて、究極の蓄電池が完成することになります」と辰巳砂教授は語る。

2017年7月には菅野教授が新たな固体電解質を発表するなど、全固体電池の開発は日進月歩である。1日も早い実用化に期待したい。

(サイテック・コミュニケーションズ 山田久美)

OVERVIEWは化工誌編集幹事会の企画・監修により制作されています。