

高効率、長寿命、高出力にも対応するリチウムイオン電池(LiB)は、系統安定化や電気自動車(EV)などに幅広く利用されている。しかし、LiBは、有機電解液を利用するために低・高温に弱く、可燃性でもあるため、国外では火災

事故も起こしている。現在、EV用に燃えない無機固体電解質を用いた全固体電池の研究開発が進んでいる。全固体電池は、常温を中心に幅広い温度域で充放電が可能で、過充放電に強く、燃焼することもない、期待の電池である。

活用が期待される二次電池とは

第4回

脱炭素化へ不可欠な技術

高性能な二次電池はEV普及拡大のキーテクノロジーである。現状はLiBだが、可燃性の有機電解液を

利用している。そのため、作動温度マイナス20〜50度の範囲外では劣化が促進し、内部短絡やガス発生を引き起こす可能性があり、安全性に課題がある。また、衝突事故時には、火災事故を引き起こす懸念もある。中国では、EV充電中に火災事故が起きている。

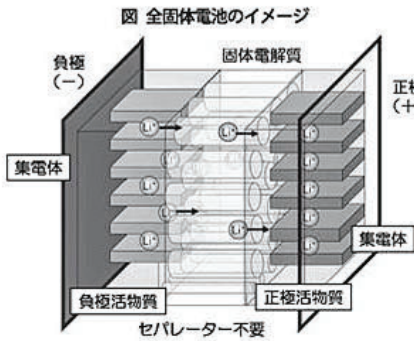
自動車各社が主導

現在、有機電解液の代わりに無機固体電解質を用いた、燃えない全固体電池の研究開発が進められている。高容量、かつ、安全な電池をEVに搭載したい自動車メーカーが中心に積極的に開発している。リチウム(Li)やナトリウム(Na)イオンを利用する

LiBに代わる全固体電池では、硫化物系電解質は、酸化物系に比較して、イオ

硫化物系と酸化物系の固体電解質の研究開発が進められている。固体電解質を利用した電池では、既に高温作動のナトリウム硫黄電池(Na/S)が実用化している。固体電解質に酸化物のβアルミナを用い、Naイオンが結晶中を拡散して、充放電時の高温にすることで、Naと硫黄が溶融して固体電解質に接触して、Naイオンの拡散を容易にしている。しかし、運転停止中に

温度を下げる、電解質にひずみが生じるために短寿命の懸念があり、常時、高温に維持する必要がある。車両搭載用電池には、利便性から常温作動が要求される。



セパレーターや電解液の代わりに、固体電解質を利用する。充放電時には、Liイオンが固体電解質の中を拡散する。電解質中は、もちろん、正極/電解質と電解質/負極の各界面のイオン拡散の容易さも性能に影響する

全固体電池

車載に適した常温作動と安全性

表 リチウムイオン電池に採用されている負極・正極材料の例

種類	材料例(導電率:mS/cm)	特徴
硫化物系	チオリソロン $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$: 2.5mS/cm@室温 LGPS $Li_{10}GeP_2S_{12}$: 12.3mS/cm@室温	比較的柔らかく、可塑性が高い 室温で充放電可能。加圧が不可欠 硫化水素の発生抑制が不可欠
酸化物系	ナシコン型 $Li_3Ti_{1-x}Al_x(PO_4)_3$: 0.7mS/cm@室温 ペロブスカイト型 $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$: 1.4mS/cm@室温	最も安全性が高い。焼結工程で作製 電極は硬く、接合が困難 充放電時に加熱と加圧が必要
高分子系	ポリエチレンオキサイド(PEO)化合物 $Li(CF_3SO_2)_2C$ など 0.01~1mS/cm@60°C	揮発性がなく、ゆっくり燃える 充放電時にプレス不要
有機電解液	プロピレンカーボネイトとジメチルカーボネイトの混合物の導電率は11.0mS/cm@25°C	可燃性、危険物第四類で指定数量規制あり

い。また、常温でイオン拡散の向上は難しく、現状では、60〜200度程度の温度を上げて、充放電反応を確認している。電力中央研究所では、成型した電極や電解質の酸化物を接合する技術を開発している。この接合技術が確立できれば、正極、負極、電解質の各材料をそれぞれに適切な温度で反応・焼結でき、材料選択の幅も広がり、高性能化も進む。固体電解質は、電解液と比べて電気分解などの副反応が起きにくく、高電圧にも耐えると言われている。高電圧作動で、積層構造も取れ、軽量・コンパクト化も

期待できる。しかし、硫化物も酸化物も共に充放電時に活物質の体積変化を伴うため、接合を維持する目的で充放電に加圧させている。全固体電池には体積変化を抑える課題がある。

都市地下へ設置も
全固体電池は高い安全性を有する点から、EV搭載だけではなく、全固体変圧器が都市の地下空間に設置できたように、大都市の地下空間に設置して、コンパクトな電力貯蔵システムに活用できる可能性もある。脱炭素社会の実現には、二次電池が欠かせない。高安全な全固体電池の早期の実用化が期待される。(この項終わり)

用語解説

◆S(ジーメンズ)単位。抵抗の逆数。この値が大きいほど導電率を示す。また、この値が大きいほど、水分と反応して有毒な硫化水素ガスを発生する懸念がある。一方、酸化物系電解質は、安定しており、ガス発生反応もない。しかし、固く、接合面の形成が難しかったため、プレスによる成型は困難である。現状では、正極・電解質・負極の一体焼結による成型しかない。そのため、焼結温度に近い材料を組み合わせて選択する。また、材料選択の幅が狭い。

池谷 知彦氏

電力中央研究所 特任役員 工学博士
企画グループ 兼務
エネルギーイノベーション創発センター、
材料科学研究所

1989年入所。工学博士、専門は二次電池、電力貯蔵システム、電気自動車、電気利用など。

