

第 1 章 全固体電池の研究開発動向と今後の展望

小林直哉*

1 はじめに

全固体電池開発の歴史は、1976 年に J. B. Goodenough 教授が NASICON (Na-ion Super Ionic Conductor) を発見したことから始まった。固体電解質は液体電解質に比べてイオン伝導率が低かったため、1980 年代から 2000 年代まではより高いイオン伝導率を持つ固体電解質材料の研究開発が主流であった。その後、我々が黒鉛負極と Ni 系正極を用いた全固体電池でリチウムイオン電池と同様な充放電を可能とし、長寿命を実現できることを示したことによって¹⁾、全固体電池の実用化への扉が開いた。また、近年の固体電解質のイオン伝導率向上の進化は著しい。たとえば、 3.2×10^{-2} S/cm という液体電解質に匹敵する高いイオン伝導率を持つ硫化物系固体電解質が東京科学大学の菅野了次教授等によって開発され²⁾、また酸化物系固体電解質もガーネット型や NASICON 型で 10^{-3} S/cm オーダー^{3, 4)}、さらにハロゲン化物系固体電解質でも硫化物系固体電解質に匹敵する 10^{-2} S/cm オーダー⁵⁾の材料が開発されている (表 1)。このため、全固体電池の研究開発は加速し、その実用化を大きく期待される状況になった。

また、硫化物系全固体電池の実用化への動きも国内外で活発化しており、国内ではマクセル(株)が円筒型やセラミックパッケージ型、コイン型等で商品化⁷⁾し、カナデビア(株) (2026 年 3 月にスズキ(株)へ事業譲渡) は 5 Ah 等の全固体電池を発表している。電動車用途ではトヨタ自動車(株)が 2027 年⁸⁾、日産自動車(株)が 2028 年⁹⁾、本田技研工業(株)が 2020 年代後半に全固体電池を搭載した電気自動車を発表¹⁰⁾するとプレスリリースしている。また、サムスン SDI が 2027 年に製品化¹¹⁾、BYD も 2027 年に全固体電池を搭載した EV の生産開始に関してそれぞれ発表¹²⁾している。このように、内外のメーカーは硫化物系全固体電池を次世代の EV 用電池の本命と位置付け、開発に注力している。

表 1 各種固体電解質の代表例

種類	組成	イオン伝導率 (S/cm@25℃)	引用文献
硫化物系	$\text{Li}_{9.54}[\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}]_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.1}\text{Cl}_{0.3}$	3.2×10^{-2}	2)
酸化物系	$\text{Li}_{6.4}\text{Ge}_{0.2}\text{La}_{2.75}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	1.61×10^{-3}	3)
	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	$\sim 1 \times 10^{-3}$	3)
ハロゲン化物系	LiTaOCl_4	1.24×10^{-2}	5)
高分子系	PEO-TEGDMA-TEGDME	2.7×10^{-4}	6)

* Naoya KOBAYASHI (株)NK エナジーフロンティア 代表取締役社長

2 全固体電池開発の現状と課題

全固体電池のキー技術は固体電解質である。固体電解質は無機系と有機系に大別できる。無機系としては硫化物系、酸化物系、ハロゲン化物系等があり、有機系としては高分子系がある。また最近では、ゲル固体電解質を用いた電池を半固体電池と称した開発も多く、特に中国での発表が多い。

硫化物系固体電解質は高いイオン伝導率を有すると共に、固体電解質材料自体が柔らかいという特徴がある。電極活物質粒子と固体電解質粒子を混合して電極を作製した場合、あるいは固体電解質粒子を混合してシートを作製した場合において、粒子同士の密着性を高くできるという特徴がある。全固体電池の場合、粒子同士の界面での接触性の高さが電池抵抗に直結するために非常に重要なポイントである。一方、硫化物系固体電解質と共に並行して研究開発が進められている酸化物系固体電解質の場合は、硫化物系固体電解質と比較して硬い。両者の各種組成におけるヤング率を測定した結果を比較すると、硫化物系固体電解質が12~31 GPa¹³⁾、酸化物系固体電解質は115~223 GPaであった¹⁴⁾。このようにヤング率が一桁違うために、酸化物系固体電解質粒子は潰れにくく、粒子間の密着性が悪いために電池抵抗が高くなりやすいという課題がある。そのため、バルク電池作製の容易さの観点から、硫化物系全固体電池の研究開発が国内外で活発に行われている。一方、酸化物系全固体電池は、焼結法を用いることでTDK(株)等より製品化¹⁵⁾されている。ただし、電池容量が小さいので活用分野は限られており、現状では電動車用途の電力源には不向きである。また、パナソニック(株)はハロゲン化物系固体電解質を用いた開発を進めており、コイン型等の小型の電池から商品化するとプレスリリースしている^{16, 17)}。

2. 1 硫化物系全固体電池開発の現状と課題

2. 1. 1 電池性能上の課題

硫化物系全固体電池の性能上の課題は、①正極活物質と固体電解質間の界面での副反応の抑制、②充放電時に電極が膨張収縮することによって固体電解質粒子と活物質粒子間の接触性が変化し、電池抵抗上昇に伴う充放電サイクル寿命特性低下の抑制、③電極中の固体電解質含有量の削減、④固体電解質層の薄膜化、⑤全固体電池のエネルギー密度向上のための高容量（高エネルギー）正負極材の開発等である。

①正極活物質と固体電解質間の界面での副反応抑制

正極活物質粒子と硫化物系固体電解質との接触界面において、副生成物が生成しやすい。たとえば、リチウムイオン電池において代表的な正極材である LiCoO_2 を用いて全固体電池を作製すると、それらの界面において CoS が生成しやすく、この CoS は電気化学的に不活性なために電池抵抗を高め、充放電レート特性等を低下させる。たとえば、この LiCoO_2 に代えて $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ （NCAと略す）を用いると、充放電サイクル寿命特性や充放電レート特性を大幅

第1章 全固体電池の研究開発動向と今後の展望

に改善できる¹⁾。また、各種被覆材を正極粒子表面に被覆することによって界面抵抗上昇の原因になる副生成物の生成を抑制し、電池性能を高められることが多数報告されており、被覆処理でこの課題を解決できる。

②充放電サイクル寿命特性向上

研究室レベルでの電池評価では一般的に加圧型の実験セルが用いられるので、電極や固体電解質シートに対して圧力がかかっており、電極の膨張収縮があってもその変化量を抑えることができる。そのため、長サイクル寿命の結果が得られる。実際に加圧型の実験セルを用い、黒鉛負極、 Al_2O_3 被覆した NCA 正極を加圧型実験セルで評価した結果、500 サイクルで 80% 以上の寿命特性が得られた¹⁾。しかし、ラミネートセルで 1 Ah の電池を作製評価した結果では、100 サイクルで 80% 台まで容量維持率は低下した¹⁸⁾。これは加圧型のセルと異なり、電極と固体電解質層への加圧が十分でなかったためである。この対策として、ラミネートセルに対して温水間等方圧装置 (WIP) 等で処理することによって、電極と固体電解質層間に良好な界面形成が施す方法等が行われている¹⁹⁾。また、充放電において電極活物質が膨張収縮することによって、活物質粒子と固体電解質粒子の界面での接触性が低下することによっても電極抵抗が上昇し、充電容量の低下を招くことも課題である。たとえば、マクセル(株)が商品化した全固体電池では、負極にチタン酸リチウム (LTO) を用いている。LTO は黒鉛等と比較して充放電時の電極の体積変化が小さいので、上記のような課題 (電極体積変化) に対して有効で、全固体電池の長寿命化に対して寄与しているものと思われる。

③電極中の固体電解質含有量の削減

固体電解質は液体電解質と比較して比重が高いため、仮に液体電解質と同量の固体電解質を用いて電池を作製すると、電池重量は増加する。また、電極活物質と固体電解質との接触性を確保するために液体電解質に比べて使用する固体電解質の量は多くなり、電池のエネルギー密度 (Wh/kg) は低下してしまう。この対策として、活物質粒子の表面に固体電解質を被覆²⁰⁾することや、カーボンナノチューブ等の導電材を添加する等の対策が行われている。あるいは、少量の液体電解質を加えることによって、固体電解質の使用量を削減させた半固体電池での検討もされている。ただし、液体電解質を少量でも添加すると、全固体電池の優位性である安全性等の性能が低下するという課題が生じる。

④固体電解質層の薄膜化

固体電解質層は、リチウムイオンの伝導と共に正負極を隔てるセパレータの機能も有する。したがって、正負極間の短絡を防止するには一定以上の厚みが必要である。薄すぎると WIP 等で電極と固体電解質層間に圧力を加えた際に固体電解質層の割れによる短絡、あるいは固体電解質層の変形による正負極間の接触短絡が生じる懸念が高まる。一方、固体電解質層を厚くすると電

全固体電池の材料開発と界面制御の最前線

池抵抗上昇や固体電解質の使用量増加によるコスト増の課題が生じるので、できる限り固体電解質層を薄くする必要がある。たとえば、ニッポン高度紙工業(株)の PET 支持体²¹⁾に固体電解質を充填すれば、PET 支持体の厚みによって所望の厚みの固体電解質膜を作製することができる。また、PET 支持体が骨格となるので、固体電解質膜の強度を高めることもできる。この膜の欠点は PET 支持体自体が絶縁体なので、固体電解質膜の抵抗を高めてしまう点である。ただし、膜厚を薄くできるので、厚い固体電解質膜を用いる場合に比べて抵抗低減効果があると考えられる。また、固体電解質の使用量削減による電池コスト低減や、固体電解質量の削減によって電極内の活物質比率を増加させることができるので、電池のエネルギー密度を向上できる等のメリットがある。

⑤高容量正負極材の開発

現在のリチウムイオン電池を構成する正負極材をベースにし、液体電解質やセパレータを固体電解質に代替しただけでは、上述したように全固体電池のエネルギーはリチウムイオン電池に比べて低くなる。したがって、全固体電池のエネルギー密度を高めるためには高容量（高エネルギー）な電極材料の開発および採用が必須である。たとえば、リチウムイオン電池ではまだ実用化できていないが、理論容量の大きな材料である金属リチウム負極材や硫黄正極材、高電圧正極材等が候補として挙げられ、それらを適用した全固体電池の研究開発が活発である。

負極を粉末系、金属リチウム系、アノードフリー系に大別し、それらの模式図を図 1 に示した。粉末電極は広くリチウムイオン電池にて実用化されている形態である。より具体的には、活物質をバインダや導電材、固体電解質と共に混合して集電体上に形成したものである。一方、金

項目	負極の種類		
	粉末電極	金属Li電極	アノードフリー電極
	黒鉛, Si系, LTO等	金属Li箔	集電体, 集電体+ α
電池内部構成			
負極中のSEの要否	○	X	X

図 1 負極の種類による硫化物系全固体電池の電池構成の模式図