

## 1.1 蓄電池を取り巻く現状

我々の身の回りにある小型の蓄電池のほとんどは、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池の3種類に限られている。鉛蓄電池の商品化は20世紀初頭のことであり、蓄電池の歴史は100年余りということになるが、そのほかの蓄電池となると、今はほとんど見かけることの少なくなったニッケル-カドミウム蓄電池（ニカド電池）の国内生産が始まったのはずっと下って20世紀半ばのことである。さらに、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池の生産となると1990年と1991年のことであり、わずか30年に満たない歴史ということになる。その間にこれらの蓄電池の生産数は順調に増加してきたが、特にリチウムイオン電池は、小型・軽量の特徴を生かすことで、ノートパソコンや携帯電話などのいわゆる携帯電子機器の電源として急速に普及してきた蓄電池である。このように携帯情報端末の電源として、今日の高情報化社会の構築に大きな貢献をなしてきたリチウムイオン電池であるが、最近では新たな使命を帯びようになってきた。それが低炭素社会実現への貢献である。

環境問題の解決は世界的かつ喫緊の課題となっており、地球温暖化防止に向けた二酸化炭素排出量の削減において蓄電池を効果的に活用したエネルギーの高効率利用は極めて重要な位置を占めている。その一つが世界的な流れとなっている自動車の電動化である。現在の我が国における電源構成において、電気自動車の二酸化炭素排出量はガソリンエンジン車の約半分であると試算されている。実用的な航続距離を持つ電気自動車の実現に高性能の蓄電池が不可欠であることは言を俟たない。さらに電源構成における太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの比率が上げればこの削減量も大きなものとなるが、時間的な変動が大きく、計画的な発電をすることのできないこれらの発電比率を上げるには限界がある。それを可能とするものもまた電力系統を円滑化するための

蓄電池であり、スマートグリッドやマイクログリッドに定置用の蓄電池を組み込むことで再生可能エネルギーの大量導入が可能となる。さらにピークシフトの効果なども考慮すると、高性能蓄電池が温暖化防止に果たす役割は極めて大きい。

全固体電池の研究が開始されたのは意外に古く、1914年に $\alpha$ -AgIが水溶液に匹敵するほどの高いイオン伝導度を示すことが見出されたのを契機に開始され、1950年頃にはいくつかの企業においても全固体電池が試作されている。その全固体電池の研究が今日活況を呈している理由は、このような蓄電池に対する要請の変化とは無関係ではない。

## 1.2 リチウムイオン電池の課題と全固体電池の特徴

電解質に有機溶媒を使用するリチウムイオン電池にとって、電解質の可燃性への対応は避けて通ることのできない課題である。電解質に不燃性のセラミックを採用する全固体電池は、この課題に対する根本的な解決法として期待されている。ところが、全固体電池の研究はリチウムイオン電池が誕生する半世紀以上も前から続けられている。

最も古い電池とされるボルタ電池は1800年に発明されたものである。ボルタの電堆と呼ばれるものは、銀貨とスズ箔で食塩水をしみこませた布を挟み、何段にも重ねたものであった。その後改良が加えられ、現在ボルタ電池と呼んでいるものは、亜鉛板（負極）と銅板（正極）を希硫酸（電解質）につけたものである。その後、ダニエル電池、ルクランシェ電池などの一次電池や鉛蓄電池などの二次電池が発明されたが、これらの電池の電解質は塩化アンモニウムの水溶液や希硫酸などの液体である。電解質に液体を使用すると密閉容器が必要となり、電池の小型化や薄型化が困難となる。また、電解質が凍結する低温では電池が動作しな

くなるなど動作温度に制限があり、さらには酸やアルカリの電解質は、電池容器や電極を腐食させることもある。全固体電池の研究が開始された動機は、当時の電池が抱えていたこれらの問題であった。もちろん現在ではもはや漏液を起こす電池を目にすることはほとんどないし、寒冷地の寒い朝にもセルモーターを回してエンジンをかけることもできる。このように電池の性能が向上したにもかかわらず、全固体化の研究が現在精力的に行われている理由は、全固体化の目的が大きく変化したからに他ならない。以下に、現在の研究の動機となっている全固体化の目的と全固体電池の特徴を列記する。

### 高い安全性

全固体化の目的が大きく変化した背景には、リチウムイオン電池の誕生とその後の急速な普及がある。リチウムイオン電池は高いエネルギー密度を有する蓄電池として、現在ノートパソコンや携帯電話などの携帯電子機器はもとより、ハイブリッド自動車やプラグインハイブリッド自動車、さらには電気自動車の電源としても採用されるようになってきた電池系である。

電池のエネルギー密度は、放電電気量と放電平均電圧の積であり、多くの電気量を蓄えることができる活物質を使えば使うほど、高い起電力を発生する正負極の組み合わせを採用すればするほど、電池のエネルギー密度は向上する。リチウムイオン電池の平均放電電圧は3.6~3.7Vであり、これはニカド電池やニッケル水素蓄電池の電圧の3倍にも及ぶ。リチウムイオン電池の高いエネルギー密度はこの高い起電力によるものであるが、この高い起電力がリチウムイオン電池において解決すべき課題の原因ともなっている。それが電池の安全性である。

リチウムイオン電池の起電力は水の分解電圧をはるかに超えるものであるため、そこではほかの二次電池系のように水溶液を電解質とするこ

とができない。そのため、1973年に生産が開始されたリチウム一次電池から現在のリチウムイオン電池にいたるまで、リチウム系電池の電解質において支持塩をイオン解離させるための溶媒にはエステルやエーテルなどの有機物が使用されている。この有機溶媒が可燃性の物質であるために、リチウムイオン電池は安全性の確保に細心の注意を払わなければならない電池系となっている。

安全性の確保は現在の民生用途でも重要な課題であるが、今後、車載用途や定置用途などで電池が大型化すると可燃性の電解質量が増大するとともに、放熱が悪化するために電池温度が上昇しやすくなり、安全性の課題はますます深刻なものとなる。このような課題に対する抜本的な解決策は、当然のことながら不燃性の電解質を使用することであり、その候補として期待されているものが、不燃性物質の代表であるセラミックの電解質である。

### 長寿命

研究が開始された当初から、全固体電池は長寿命な電池であることが明らかとなっている。通常、電池内部では本来の電池反応以外の反応がいくばくか進行する。本来の電池反応以外の反応を副反応と呼ぶが、副反応はしばしば電池の性能低下を引き起こす。電池性能の低下を引き起こす副反応には様々なものがあり、代表的なものは電解質の分解である。

リチウムイオン電池はその高い起電力ゆえにエネルギー密度の高い電池系となっているが、その高い起電力は酸化力の高い正極活物質と還元力の高い負極活物質とを組み合わせることで作り出されたものであり、これら電極活物質の間に配される電解質には、このような高い酸化力と還元力の両方に耐えることが求められる。リチウム電池系において水の分解電圧を超える起電力を発生するために採用された有機溶媒電解質ではあるが、4Vにも及ぶリチウムイオン電池の作動電圧範囲で安定であ

るとは言い難く、正極表面では電解質の酸化分解反応が、負極表面では還元分解反応が進行し、その結果電池の性能は徐々に低下することがある。

この課題を解決する方法は言うまでもなく、このように高い酸化力・還元力に対しても安定な電解質を開発することである。しかしながらリチウムイオン電池が高い起電力を発生することのできる電池系である理由は、リチウムが金属中で最も高いイオン化エネルギーを持つ元素であるからである。すなわち、金属リチウムは電子を放出してイオンになるとする性質が極めて強く、金属リチウムと接触した物質は金属リチウムから放出された電子を受け取り、還元されることになる。したがって、熱力学的にこの要請を満たす安定な電解質を開発することはほぼ不可能な命題に思われるが、可能性を秘める方法はこの分解反応の速度を極めて遅いものとするところである。

図 1.1 は、ある還元体 (R) が電気化学的に酸化され、酸化体 (O) に変化する様子を模式的に示したものであるが、還元体はまず拡散、対流あるいは泳動により電極表面まで輸送され、そこで電極に電子 ( $e^-$ ) を与え酸化体となる。この電気化学的酸化反応により生成した酸化体は拡散・対流・泳動により電極表面から沖合に輸送される。この図からわかることは、電気化学的な反応が継続するためには、反応種が電極との間

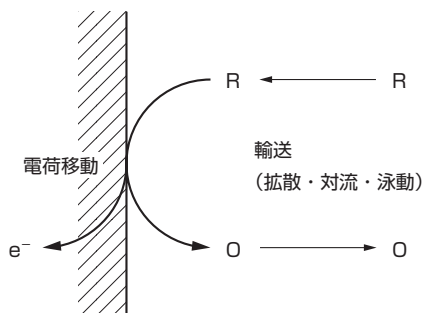


図 1.1 電極反応の素過程

で電子のやり取りを起こすことはもとより、電荷移動の場である電極表面まで輸送されなければならないということであり、電極との間で電子のやり取りを起こす反応種が存在したとしても、それが電極表面に供給されなければ反応は生じない、すなわち酸化分解も還元分解も継続的に生じないということになる。

リチウムイオン電池の作動原理は正負極間におけるリチウムイオンのやり取りであり、電池動作のために電解質中を移動しなければならないものはリチウムイオンのみである。しかしながら、液体電解質中ではリチウムイオン以外の陰イオン、さらには支持塩をイオンに解離するための溶媒の分子も拡散する。これらが拡散し電極表面に達した時に電荷移動を起こすとそれが電気化学的分解反応である。それに対して、固体電解質の特徴の一つは特定のイオンのみが拡散種である、すなわち単一イオン伝導系であるという点である。リチウムイオン電池を全固体化するために使用される固体電解質におけるその拡散種は、当然のことながらリチウムイオンであり、室温におけるそのほかの元素の拡散は極めて遅い。したがって、固体電解質系では液体電解質系において生じる電極表面への反応種の供給は起こらず、電気化学的な分解反応は継続しないということになる。

電解質の分解反応のほかに、電極活物質の溶解などもまた電池の劣化を引き起こす副反応であるが、この点においても固体電解質中では溶出したイオンが拡散していくという現象は起こらない。具体的な事例は本書の中で述べていくことになるが、このように固体電解質が単一イオン伝導体であることにより、全固体電池は液体電解質系に比べて極めて長寿命な電池となる。

## 高エネルギー密度

電池においてエネルギーを蓄える材料は電極活物質であり、電解質は