

解説

酸化物系全固体Li電池における Li金属負極の課題

名古屋大学 Motoyama Munekazu 本山 宗主^{*1}、 Yamamoto Takayuki 山本 貴之^{*2}、
Iriyama Yasutoshi 入山 恭寿^{*3}

大学院工学研究科材料デザイン工学専攻 *1講師、*2助教、
*3教授
〒464-8603 名古屋市千種区不老町
☎052-789-3576

● まえがき

リイオン電池(LIB)は、私たちの社会に大きな変革をもたらした。その開発への貢献から、吉野彰博士ら三名にノーベル化学賞が授与されたのは昨年のことである。しかし、深刻化する環境問題に端を発する低炭素化社会への要望は年々高まる一方であり、蓄電池にはさらなるエネルギー密度と安全性の向上が求められている。

現行LIBで最も一般的に用いられている負極活物質はグラファイトであるが、これに代わりLi金属を充放電可能な負極活物質として用いることができれば、二次電池の高エネルギー密度化が期待できる¹⁾。しかし、Li金属を負極活物質に用いた電池を充電すると、負極から正極方向へLiの結晶成長が起こる。Liが負極集電体もしくはLi金属表面に平滑に析出すれば問題はないが、実際には突起状に成長する(デンドライト成長)²⁾。そのため、有機電解液中で充放電を繰り返すと、やがてLi金属のデンドライトと正極が接触し、短絡が起こる。短絡が起これば、正極と負極の間に大電流が流れ、ジュール熱を発する。LIBに用いられる有機電解液は60~90℃の範囲に引火点を持つため、高温になると発火する。したがって、有機電解液を用いた系においてLi金属を負極活物質に用いることは、安全性の面で大きな課題があり、実用化が送られてきた。

従来の有機電解液に代わり、全固体Li電池は無機固体電解質を用いる。正極と負極の間に配置される固体電解質は、セパレータの役割を果たし、正極方向へのLi金属の成長を防止すると期待される。そのため、無機固体電解質との界面で可逆的かつ安定的にLi金属を充放電できる技術を開発できれば、全固体Li電池だけでなく、Li硫黄電池やLi空気電池など、高エネルギー密度の革新型蓄電池の実現を大きく後押しする。本稿では、現在研究が進んでいる無機固体電解質材料について概説するとともに、固体電解質を介しLi金属を可逆的に析出溶解するための課題について触れる。

● 無機固体電解質

固体のLiイオン伝導体で初めて実用化された化合物はLiIである³⁾。そのイオン伝導率は25℃で $6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であった。“Solid State Ionics(固体イオニクス)”という言葉が故高橋武彦名古屋大学名誉教授によって提唱された時期は、これより少し前となる⁴⁾。高Liイオン伝導性を持つ固体電解質としては、1970代前半に層状構造を有するLi- β -Al₂O₃[$1.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (25℃)]⁵⁾が報告された。さらに、300℃で 0.1 S cm^{-1} のイオン伝導率を示すLi₁₄Zn(GeO₄)₄が合成され、LISICON(Li Super-Ionic Conductor)という言葉が生まれた^{6), 7)}。

1990年頃になるとLi₂S-SiS₂系の硫化物ガラスな