

## 第5回 Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications

(株) コベルコ科研 高橋知二

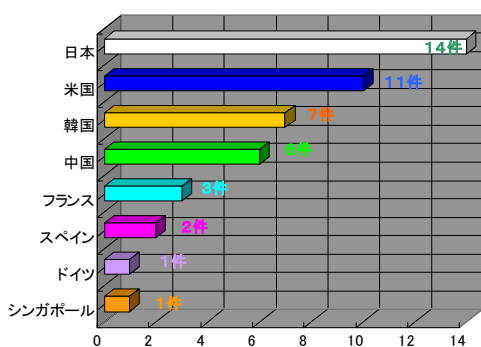
### 1. はじめに

第5回 International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Application(abaa-5)が、2012年9月17日から20日まで、トルコ・イスタンブールの北郊外にあるイスタンブール工科大学 (ITU) の Ayazaga キャンパスにて開催された。

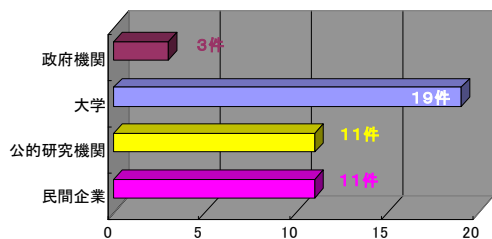
ABAAは、今回で第5回目ということになる。昨年度を含め従前は250名近い参加者を集めていたが、今年は120名程度と半減となった。



会場内の様子

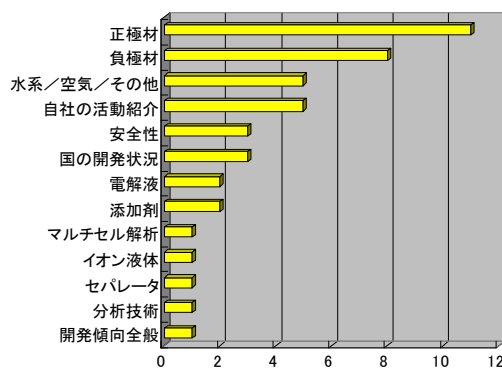


発表者の国別分布



発表者の所属別分布

講演内容で分類してみると、正極材に関する報告が13件、負極材が8件、水系/金属・水素系/その他新電池関連が5件、安全性と国の開発状況が各3件、電解液および添加剤で各2件、さらにマルチセル解析、イオン液体、セパレータ、分析技術、開発傾向全般などに関し各1件であった。



発表テーマの分布

ABAA-5ではオーラル発表は全て招待講演で44報、ポスター発表66報と合わせて計110報であった。講演44報の内訳は、日本が最も多く14報、次いで米国11報、韓国7報、中国6報、フランス3報、スペイン2報、ドイツ、シンガポールが各1報であった。

また、出席者の所属で分類すると大学関連が最も多く19件、続いて公的研究機関および民間企業が各11件、政府機関が3件であった。

昨年の北京、一昨年ソウルと比べると出席者数ならびに発表論文数が2/3から半分に減っていた。これは、アクセスに地の利があまり感じられないのと、やはり電池開発の拠点としてまだイスタンブールは十分に認知されていないためもあると思われる。

## 2. 報告概要

上記に分類した発表テーマ主題に沿って概要を報告します。

### 2.1 正極材関連の報告

現状電池のさらなる高容量化を目指し、リチウムリッチ型と呼ばれる、岩塩構造の酸化物系に関する発表が数多く認められた。中でも、ボルドー大学とトヨタ欧州との共同報告として、ニッケル、マンガン、コバルト 3 元系でニッケルをリチウムで置き換える構造を有した  $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  が有力であるとしていた。しかし、長期サイクル特性で改良が必要とのこと。サイクル特性が悪い原因は、正極材から酸素が抜けてゆくため結晶性が変化してしまうためと推定している。同様な発表が日産からもなされ、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$  が高容量化に有効であるが、こちらも数回程度のサイクルで容量が急速に減少してしまう、との問題を提示していた。

一方で、産業技術総合研究所 (AIST) より、リチウムリッチではないが三元系正極材 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) の表面に  $\text{ZrO}_2$  をコーティングすることにより、サイクル特性を向上させることが出来たとの報告があった。リチウムリッチの場合でも適用可能な技術ではないだろうか。

また、米国のブルックヘブン国立研究所とアルゴンヌ国立研究所の共同で、同じく 3 元系正極材の中のマンガン成分 ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) について、サイクル試験中の構造変化を EXAFS を用いて測定した結果が報告されていた。ここでも、構造変化によりマンガんに配位している金属数が増え、マンガン成分が  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  から  $\text{LiMnO}_2$  に変化していることが報告された。ここでも、酸素の抜けに伴うマンガンの還元とリチウム数の減少が観測されている。

表面構造の変化に対し、超臨界水処理技術の特長とする韓国・Hanwha Chemical では、正極材の一次粒子の表面をマンガン濃度の高い層でコーティングした活物質を製造し、サイクル特定が改善できたと報告している。同様に、前述のブルックヘブン国立研究所でも一次粒子の内部から表面にかけて濃度勾配をつけ表面でのマンガン濃度を高くした粒子を正極材とすると低温特性、サイクル特性が改善された、とも報告している。

韓国・KETI(Korea Electrics Technology Institute)は、酸化物岩塩層とマンガンリッチな層を、予め複合させ  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  とし、 $x$  を変化させてその効果を確認しており、 $x = 0.3$  が最も高容量となった、との報告があった。

リチウムリッチ岩塩化合物が、現状の 3 元系を上回る大きな電気容量を実現する正極材候補として、大いに期待され、開発が進んでいるものと感じられた。

### 2.2 負極材関連の報告

電池容量が正極材の理論値通りに発揮できないのは、負極材が原因であるとし、実際にスズ系負極材を使い炭素系負極材の 2 倍以上の容量を出したとの報告が、ニューヨーク州立大学よりなされた。また、中国・清華大学からもシリコン・ナノワイヤーや銅をマトリックスとした多孔体、発泡体などに関する提案があった。さらに、中国科学アカデミーからは、高容量なシリコンを活用する手段として、パターンを付けたシリコンフィルム等を使用すれば、サイクル試験でも形状的には劣化を防ぐことができた、との報告があった。

また、特徴的な負極材料である LTO (チタン酸リチウム) を用いた電池を、既に商品化している東芝より、その優れたサイクル特性、温度特性、安全性、高速充電対応性について報告があった。その電池を搭載したホンダ・フィットと他社電池を搭載した EV を比較し、公称の電池容量が小さくても車の走行距離は他社を凌ぐと報告している。

### 2.3 その他分野報告

リチウム金属／空気電池では、IBM が家での充電だけで、週 800km の走行が可能となる、として社内プロジェクトを発足させ、開発を進めている。当初の意気込みは勇ましかったが、ここにきて放電で十分な容量が出ないことを報告してきた。主には、正極材の表面に炭酸リチウムが析出し、その分解に多くの電力を消費してしまうのが、原因としている。そのため、正極材として炭素系材料を使わないこと、また汎用の電解液である炭酸化合物も分解しないものを使用する必要あり、として材料から根本的な見直しが必要と報告していた。

ナトリウム電池に関する報告は、九州大学からの 1 件だけであった。 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  を正極、ナトリウム金属を負極とした電池について、ボルタメトリック特性を報告している。水系として組むことができれば、コストはリチウムイオン電池の 1/4 とすることが可能とのこと。

トヨタは、これまでの自社ハイブリッド車に搭載したニッケル-水素改良の歴史、リチウムイオン電池を搭載した車種の紹介などで実績をアピールしていた。さらに、次世代電池として、全固体電池（酸化物型、硫黄型）、リチウム／空気電池などにも取り組んでいることを紹介していた。

国の開発状況では、中国・Tianjin Institute of Power Sources より、安全性に関する現状の課題と取り組みについて、紹介があった。中国がこの様な公の場で中国製 EV の火災事故写真を提示したのは、小職が知る限り初めてである。EV 用電池の安全性確保は直近の大きな課題であり、真摯に取り組んでいると感じさせられる報告であった。

### 3. まとめ

講演は全て招待であったため一部偏った感もあるが、どの報告も特徴のある内容豊富な発表となっていた。特に正極材の先端的な改良品であるリチウムリッチ岩塩系について多くの情報が得られたのは、収穫であった。ここに紹介できなかった報告でも、電池メーカーの基本的な考え方や、研究所の開発テーマについてのこだわりが明確に打ち出されており、非常に興味深いコンフェレンスであった。しかし、ポスターには説明員のアテンドがほとんどなく、説明を受けることが出来なかった。改善を期待したい。

以上