

第54回電池討論会～二次電池技術の最新動向～

神鋼リサーチ（株）大西 隆

2013年10月7日から10月9日までの3日間にかけて、第54回電池討論会が大阪国際会議場で開催された。電池討論会は電気化学会 電池技術委員会が主催する研究会であり、例年秋期に開催されている。電気化学会の本大会をしのぐ参加者があることから、電池に関する国内最大の学会と位置付けられる。第54回電池討論会には約2,000名が参加し、二次電池（主にリチウムイオン電池）、次世代二次電池（全固体電池、金属-空気電池、多価カチオン電池、ナトリウムイオン電池など）、電気化学キャパシタ、燃料電池を対象に合計585件の講演が行われた。相変わらず活況を呈している研究会であるが、第52回（2011年開催）をピークに参加者数は減少傾向にあり、ハイブリッド自動車ブームをきっかけに高まった高性能二次電池への関心も一段落した様子が窺える。

ここでは、二次電池、次世代二次電池を対象に、講演内容からみた研究動向を概説する。

第54回電池討論会は8会場を使用して、12セッションの区分で講演が行われた。過去3年の電池討論会におけるセッション毎の発表件数は表1に示す通りであり、「リチウムイオン電池（LIB）」に関する研究発表が圧倒的に多い。

今回の特徴の一つとして、LIB に対する大型・安全・評価に関する講演が増加したことが挙げられる。この傾向は車載用（ハイブリッド自動車、電気自動車用）大型二次電池が実用化されていることがその背景になっていると推察される。

表1 過去3年の電池討論会におけるセッション毎の講演件数

		第52回(2011年)	第53回(2012年)	第54回(2013年)
1	NEDOシンポジウム	85	—	—
2	リチウム電池(正極)	79	131	122
3	リチウム電池(負極)	47	77	73
4	リチウム電池(電解質)	9	30	28
5	リチウム電池(大型・安全・評価)	47	49	64
6	リチウム電池(全固体)	41	37	29
7	リチウム電池(ポリマー)			7
8	金属-空気電池	17	30	43
9	ナトリウムイオン電池	39	48	47
10	その他の電池			28
11	燃料電池	114	117	74
12	電気化学キャパシタ	22	17	9
13	国際シンポジウム	53	66	61
合計		553	602	585

LIB 材料に関しては、正極に関する研究例が最も多く、次いで負極に関する研究例が多い。正極材料と負極材料の講演比率は63:37であり、この比率はここ3年間で変化していない。LIB を車載用として実用化するためには、航続距離を伸ばすために電池システムのエネルギー密度（電池の充放電容量）をより一層増加させる必要がある。したがって、正極および負極それぞれの充放電容量を増加させる必要があるが、高容量正極材料の開発が高容量負極材料に比べて遅れていることから、正極を対象とした研究事例が多くなっていると考えられる。

LIB 正極材料の研究では、高エネルギー密度化を狙った事例が多く、電池のエネルギー

密度を増加させるために、高容量材料や高電圧材料の探索が進められている。その一方で、高出力化、高寿命化を狙った材料研究も増加し始めている。さらに、電池材料（活物質）の結晶構造解析、材料設計、製法などに関する基礎研究も行われている。

新規な正極材料として、「Li 過剰型層状化合物」を対象にした研究が前回まで活発に行われていたが、今回は硫黄系正極材料の開発が活発に進められており、状況に変化がみられる。硫黄の理論容量は 1675 Ah/kg であり、現在知られている正極材料の中で最も容量が大きい。しかし、硫黄は絶縁体であり、室温付近での反応性が乏しく、放電時に生成される Li_2S が電解液中に溶出するなどの問題点を抱えている。そこで、この課題を解決すべく、硫黄電極に対して微細化、表面被覆、各種添加剤の混合などの研究が行われている。しかし、現状においては前記課題を十分に解決するには至っておらず、硫黄を様々な形で薄めることから、期待されるほどの容量も得られていない。実用化への道のりは遠いように感じられる。

LIB 負極材料の研究でも、高容量化を狙った事例が多いが、対象材料は「Si 系 (SiO 系含む)」「Sn 系 (SnO 、 SnO_2 系含む)」「LTO 系 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 系)」の3系統の材料に集約されつつある。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は負極材料として既に実用化されており、車載用の中大型蓄電池として使用されている。Si 系負極と Sn 系負極は新規材料であるが、 $1500\sim 2000 \text{ mAh/g}$ レベルの高容量が得られる Si 系負極が有力と考えられる。ただし、Si 系負極は充放電サイクルにより大きな体積変化を起こすためサイクル寿命が著しく劣るという深刻な課題を有しており、この課題を解決すべく、ナノ粒子化、Si/C 複合化、最適有機電解質の探索、集電体の表面形状の影響調査、添加剤の効果調査などが研究されている。また、これらの実用化研究に加えて、劣化要因解析、充放電挙動観察などの基礎研究も活発に行われている。

LIB を車載用二次電池に使用する場合、電池の高エネルギー密度化、安全性の確保が重要であり、この観点から全固体電池が注目されている。LIB に使用されている有機電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池は発火の恐れがなく、安全性を大幅に向上できる。また、全固体電池は不燃性で流動性のない固体電解質を用いるため、制御システムや構造を簡略化でき、 200 V の高電圧が必要な車載用電池パックの高エネルギー密度化も期待できる。このような全固体電池を実用化するためには、導電率の高い固体電解質を開発し、電極活物質と良好に電気接触する反応界面を形成する必要がある。

固体電解質には「酸化物系無機固体電解質」と「硫化物系無機固体電解質」の2系統の材料があるが、全固体電池を実用化するためには、イオン伝導率の高い固体電解質を使用する必要がある。酸化物系無機固体電解質に関しては、「LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)」「LLZ ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)」「LATP ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$)」「LLTO ($\text{Li}_3\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$)」「 LiMPO_4 (M=遷移金属)」などを使用した全固体電池の開発が進められている。なかでもガーネット型酸化物である LLZO は高い Li イオン導電性 ($4.67 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$) を示すことから、この材料を対象にした研究が盛んに行われている。硫化物系無機固体電解質に関しては、「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 」「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_x-\text{C}$ 」「 Li_3PS_4 」「 Li_7PS_6 」などが研究対象となっているが、これらの材料はいずれも「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 」がベースになっている。 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成のガラスを最適条件で結晶化させることにより室温導電率： $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の高いイオン伝導性が発現されることから、「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 」が現状最も有力な固体電解質と認識されている。

全固体電池の実用化に向けては、硫化物系無機固体電解質を使用した電池が酸化物系無機固体電解質を使用した電池をリードしている状況にある。前者の電池では、正極活物質と電解質との間で良好なイオン導電性界面を形成するための検討も進められている。

金属-空気電池は、負極に金属（Li、Zn など）、正極に空気（酸素）を用いる二次電池である。大気中の酸素を正極活物質とすることから、正極活物質を電池に内蔵する必要がないため、LIB よりも高エネルギー密度化が期待できる電池として注目されている。

金属-空気電池のなかでも、Zn-空気電池の歴史は古く、補聴器用の電池として実用化されている。また、1970 年代以降に日米欧で車載用二次電池として開発され、実証実験まで行われた経緯がある。しかし、現状における金属-空気電池の研究開発は、そのほとんどが Li-空気電池を対象としている。Li-空気電池は金属-空気電池のなかでも重量当たりのエネルギー容量が最も大きく、魅力ある電池といえる。しかし、Li-空気電池では、Li と水が直ちに反応することから、非水電界液を用いる必要があるが、空気極から酸素や水がどうしても浸入してしまう。そこで、これを抑制できる電池構造として、**図 1** に示すように、シングル電界質タイプに対してマルチ電界質タイプの電池構造が提案されている。このセパレーター層に使用される酸化物系無機固体電界質、空気極には使用される触媒を対象にした研究など、実用化に向けた研究が進められている。

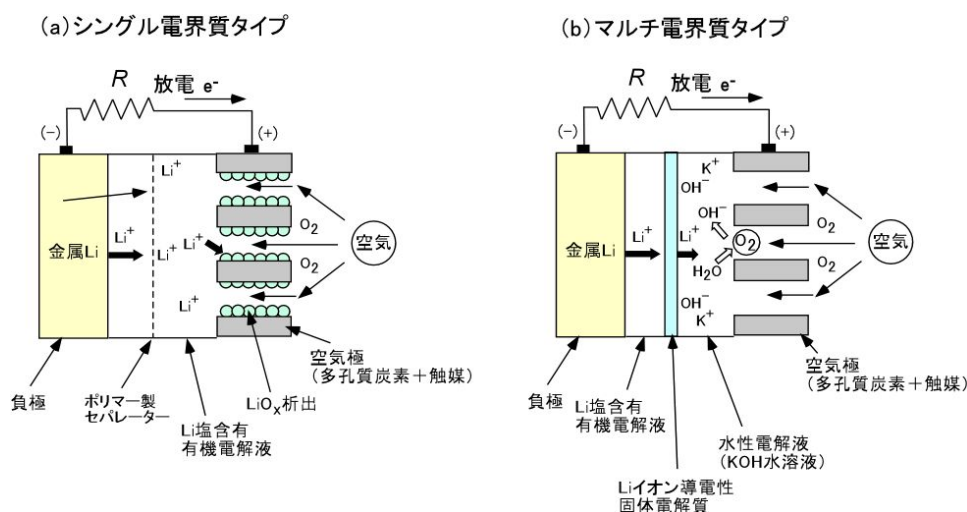


図 1 Li-空気電池の構造と動作原理（放電反応）

また、Li-空気電池には不可逆容量が大きい、出力特性が低い、充放電サイクル特性が悪いなどの課題もあり、その解決に向けて充電過程における溶媒分解の解明、電解液安定化因子の決定、イオン液体の電解液への適用検討、放電生成物の解析などの研究も行われている。

第 54 回電池討論会に参加して、LIB を主体とする高性能二次電池は、車載用蓄電池への実用化を見据えながら、着実に進歩していることを実感させられた。電池討論会は大学や企業研究者のみならず、電池関連企業など多くの業界からの参加者が多く、二次電池の技術動向、世の中の関心事を把握する上で有益な研究会といえる。今後も継続参加して情報収集を図り、高性能二次電池の技術動向を見極めていきたいと考えている。

以上