

第 55 回電池討論会～リチウムイオン電池と次世代二次電池の研究動向

神鋼リサーチ (株) 大西 隆

2014 年 11 月 15 日から 18 日までの 3 日間にかけて、第 55 回電池討論会が国立京都国際会館で開催された。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 55 回電池討論会には約 2,400 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、燃料電池に関する総計：593 件の講演が 9 会場に分かれて行われた。

過去 7 年間の参加者数は下表に示すとおりであり、2009 年以降は 2000 名以上の参加者があり、活況を呈している。

年次	2008 年	2009 年	2010 年	2011 年	2012 年	2013 年	2014 年
参加者数	1500	2000	2300	2500	2400	2000	2400
開催地	大阪	京都	名古屋	東京	福岡	大阪	京都

第 55 回電池討論会は 11 のセッションで講演が行われた。過去 4 年の電池討論会におけるセッション毎の発表件数を下表に示す。国際セッションを除く 547 件の講演のうち、全講演の約 60% を LIB が占めている。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昨年引き続き増加したことが挙げられる。この背景には HEV（ハイブリッド自動車）、EV（電気自動車）の普及があり、車載用大型 LIB に対する安全への関心が高まっていると推察される。全固体電池の発表件数も増加傾向にあり、実用化に向けて着実に進歩していることが伺える。一方、昨年まで増加傾向にあった Na イオン電池は発表件数が減少に転じた。

燃料電池と電気化学キャパシタの講演比率はそれぞれ 16%、1%であり、去年の割合を下回っている。燃料電池に関しては、2015 年に FCV が市販されることから、発表件数の大幅増加が期待されたが、講演件数は微増に留まり、講演比率では昨年を下回った。研究人口は増加していないようである。

		第 52 回 (2011 年)	第 53 回 (2012 年)	第 54 回 (2013 年)	第 55 回 (2014 年)
1	NEDO シンポジウム	85	-	-	-
2	リチウム電池（正極）	79	131	122	109
3	リチウム電池（負極）	47	77	73	50
4	リチウム電池（電解質）	9	30	28	34
5	リチウム電池（大型・安全・評価）	47	49	64	89
6	リチウム電池（全固体）	41	37	29	44
7	リチウム電池（ポリマー）			7	-
8	金属-空気電池	17	30	43	50
9	ナトリウムイオン電池	39	48	47	34
10	その他の電池			28	41
11	燃料電池	114	117	74	88

12	電気化学キャパシタ	22	17	9	8
13	国際シンポジウム	53	66	61	46
合計		553	602	585	593

LIB 研究の主体は、正極、負極、電解質等の材料開発であり、正極材料と負極材料の講演比率はこれまで 63 : 37 と過去 3 年間変化がなかったが、今回は 69 : 31 に変化した。この変化の原因は、負極材料の講演件数減少にあり、負極材料の対象が Si 系に収斂したため、講演数が減少したと考えられる。

LIB 正極材料の研究では、電池のエネルギー密度を増加させるために、高容量材料を対象にした研究が多いが、初期容量において傑出した実験結果は得られていない。新規な高容量正極材料としては「S-C-V₂O₅系材料」が挙げられ、「40%S-5%C-15%V₂O₅」で初期容量：1080 mAh/g が得られているが、サイクル寿命が短く、サイクル特性向上が課題となっている。既存の高容量正極材料の中では「S/C 系」が活発に研究されているが、理論容量：1675 mAh/g に対して、初期容量：680 mAh/g しか得られておらず、該材料が持つ潜在特性が活かされていない。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 Li₂S 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、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が行われているが、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は得られないようである。

高電位正極材料としては、「LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ : 5.0 V」「LiMVO₄(M=Ni, Co) : 4.3 V」「LiCoPO₄ : 4.7~5.1 V」が検討されている。

LIB 負極材料の研究では、理論容量 (4200 mAh/g) が高く高容量化が期待できる「Si 系負極」を対象が集中している。Si 系負極の最大の課題はサイクル寿命が低いことであり、寿命向上に向けて「Si のナノポーラス化」「Si の鱗片状化」などの形態制御が行われている。「LaSi₂/Si 積層電極」「Gd-Si 合金/Si 積層電極」「Si-Sn-Ti 合金電極」等も検討されており、充放電サイクル特性向上に対して一定の成果が得られている。

全固体電池は 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電池であり、可燃性液体を使用しないため発火の恐れがなく、安全性を大幅に向上できる。また電解質を固体にすることにより、制御システムや構造を簡略化でき、高電圧かつ高容量の電池パックが実現できることから、車載用の大型蓄電池として注目されている。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。

全固体電池に使用される固体電解質は「酸化物系」と「硫化物系」の 2 系統に大別できる。イオン伝導率の高い硫化物系無機固体電解質が有望視されているが、「酸化物系」と「硫化物系」の講演比率はほぼ同じであった (酸化物系：13 件、硫化物系：14 件)。

酸化物系固体電解質は未だ開発途上にあり、「LLZO (Li₇La₃Zr₂O₁₂)」「LLTO (Li₃La_{2/3}TiO₃)」「LATP (Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃)」を対象に、導電率向上に向けて「電解質の表面修飾による界面抵抗低減」「Al³⁺の電解質への固溶」等が検討されている。また、「Li_{7-3x}Al_xLa₃Zr_{2-x}O₁₂」「Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{0.2}Ti_{1.4}(PO₄)₃」「Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ (Co 添加)」など前記酸化物系固体電解質をモディファイした材料も検討対象になっている。

硫化物系無機固体電解質では、最も有力な固体電解質とされている「Li₂S-P₂S₅」が主な検討対象になっており、正極/固体電解質界面の接触抵抗改善に向けて構造制御の検討が進められている。

金属-空気電池は、負極に金属、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にするため、正極活物質を電池に内蔵する必要がなく、LIB よりも高エネルギー密度化できる電池として注目されている。

負極には様々な金属（Li、Zn、Al、Fe、Mg など）が使用できるが、今回講演が行われた金属-空気電池のタイプ別内訳は、Li : 11 件、Zn : 3 件、Fe : 2 件、Mg : 1 件、Na : 1 件であり、Li-空気電池を対象にした研究が圧倒的に多い。しかし、Li-空気電池は金属-空気電池の中でも最も実用化が難しいタイプの電池と云われており、実用化までには未だ相当の時間がかかると予想される。Li は水と直ちに反応することから非水電界液を用いるのが一般的であるが、空気極から酸素や水がどうしても浸入してしまう。そのため、水系の Li-空気電池、固体電解質を使用した Li-空気電池の開発も進められており、それぞれ関連講演が行われた。

金属-空気電池では、金属負極が研究対象になりがちであるが、「酸化物触媒を使用した空気極の反応・物質輸送現象解析」など正極を対象にした研究も行われている。

電池討論会は電池技術に関する国内最大級の学会（研究会）であり、これに参加することにより電池技術全般にわたる国内の研究開発動向を伺い知ることができる。第 55 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が確認できた。筆者は 2009 年から現在までの 6 年間にわたり電池討論会に継続参加しており、講演内容をマクロ解析することにより、電池技術の全体感が明らかになるとともに、開発動向、研究注力の変化なども把握することができる。今後も継続参加して、電池技術の情報発信に努めていきたい。

以上