

第 57 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

2016 年 11 月 29 日から 12 月 1 日までの 3 日間にかけて、第 57 回電池討論会が幕張メッセ国際会議場で開催された（図 1）。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、例年秋季に開催されている。電気化学会の本大会（春季大会および秋季大会）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 57 回電池討論会には約 2,500 名が参加し、例年並みの盛況ぶりであった。



図 1 第 57 回電池討論会の会場（、第 57 回電池討論会が幕張メッセ国際会議場）

過去 9 年間の参加者数は表 1 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。

表 1 電池討論会における参加者数の推移

年次	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
参加者数	1500	2000	2300	2500	2400	2000	2400	2400	2500
開催地	大阪	京都	名古屋	東京	福岡	大阪	京都	名古屋	千葉

過去 6 年の電池討論会におけるセッション毎の発表件数を表 2 に示す。2016 年は例年に比べて発表件数が減少した。（国際セッションは盛況であるが、全体の発表件数は減少傾向にある。）国際セッションを除く講演（講演件数：444 件）のうち、全講演の約 65% をリチウムイオン電池（LIB）が占めており、この傾向はこれまでと変わらない。2016 年の研究会の特徴として、これまで少なかった負極材料の発表件数が増加し、正極材料と負極材料の発表件数がほぼ同数になったことが挙げられる。（これまで正極材料と負極材料の講演比率は 63 : 37 であり、この比率は不変であった。）また、リチウム電池（バインダー）（昨年 10→今年 43）の講演件数が増加し、リチウム電池（全固体）（昨年 57→今年 45）、金属-空気電池（昨年 55→今年 33）、ナトリウムイオン電池（昨年 35→今年 21）の講演件数が激減したことも特徴に挙げられる。

次世代二次電池の講演件数は減少しているものの、金属-空気電池に関する発表が多く行われ、特に Li-空気電池を対象にした講演（講演件数：30 件）が目立った。また、「その他の電池」のセッションが「多価カチオン」と「新奇電池」に分割され、「多価カチオン」のセッションでは Mg イオン電池、「新奇電池」のセッションでは Al イオン電池、レドックスフロー電池に関わる講演が多く行われた。

燃料電池の講演件数は昨年並みであり、電気化学キャパシタの講演件数は減少して一昨年並みに戻った。

表2 セッション毎の発表件数の推移

		第52回 (2011)	第53回 (2012)	第54回 (2013)	第55回 (2014)	第56回 (2015)	第57回 (2016)
1	NEDO シンポジウム	85	-	-	-	-	-
2	リチウム電池 (正極)	79	131	122	109	63	74
3	リチウム電池 (負極)	47	77	73	50	56	70
4	リチウム電池 (電解質)	9	30	28	34	29	-
5	リチウム電池 (大型・安全・評価)	47	49	64	89	55	57
6	リチウム電池 (電極構造)	-	-	-	-	17	-
7	リチウム電池 (バインダー)	-	-	-	-	10	43
8	リチウム電池 (分析・解析)	-	-	-	-	6	-
9	リチウム電池 (全固体)	41	37	29	44	57	45
10	リチウム電池 (ポリマー)			7	-	-	-
11	金属-空気電池	17	30	43	50	55	33
12	リチウム硫黄電池	-	-	-	-	11	-
13	ナトリウムイオン電池	39	48	47	34	35	21
14	その他の電池			28	41	59	14
15	新奇電池						16
16	燃料電池	114	117	74	88	56	60
17	電気化学キャパシタ	22	17	9	8	17	11
18	国際シンポジウム	53	66	61	46	52	84
合 計		553	602	585	593	578	528

(注記) 黄色の網掛けは今回の研究会で新設されたセッション
 緑色の網掛けは今回の研究会で廃止されたセッション

LIB 研究は、正極、負極、電解質等の材料開発が主体になっている。

LIB 正極材料の研究では、高容量化と高電位化を指向した研究開発がトレンドになっている。ただし、高電位対応正極材料の研究例は高容量正極材料のそれに比べると少ない。

高電位 (≥ 4.5 V vs Li/Li+) で作動できる正極材料としては、スピネル型酸化物正極が知られており、 NiMn_2O_4 と LiF のコンポジット材料の研究が行われている。 $\text{LiF}\cdot\text{NiMn}_2\text{O}_4$ では 4.5 V 程度の高電位が得られるが、 $\text{LiF}\cdot\text{NiMn}_2\text{O}_4$ は容量低下 (放電過程) での電位低下が大きく、電位範囲: 2.0 V~4.8 V において充放電サイクル試験後に放電容量が大きく低下するという課題がある。そこで、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 結晶の構成元素の一部を Cu^{2+} および F^- で置換した正極材料 (5 V 級正極材料) の開発などが進められている。

一方、高容量正極材料の研究例は多く、今回の討論会でも多くの新規材料が研究対象になっている。層状岩塩型構造を持ちリチウム過剰組成であるインサージョン型正極材料に加えて、高容量が得られやすいコンバージョン型正極材料の研究も行われている。

LIB 負極材料の研究では、新材料開発は Si 系に特化されている。従来 Si 系負極の課題は充放電反応時の体積変化であったが、この課題は解決されつつある。この課題が解決されると、SEI 形成による不可逆容量増加やサイクル特性低下が顕在化するようになり、現在は不可逆容量低減とサイクル特性向上に研究主体が移行している。

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。新規な硫化物系無機固体電解質としては、「Li₆PS₅Br」のみが研究対象になっている。酸化物系固体電解質は未だ開発途上にあり、「LLZO (Li₇La₃Zr₂O₁₂)」「LLZTO (Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂)」「LATP (Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃)」「LALZO (Li_{6.25}Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂)」「LiPON」「Li₃PO₄」などをベースにした材料開発が進められている。

硫化物系無機固体電解質、酸化物系無機固体電解質ともに新奇な材料種が減少しており、これまで研究対象となっていた「Li₃V₂(PO₄)₃」「Li₄(BH₄)₃I」などの固体電解質はなりを潜めている。

全固体電池は次世代二次電池の中で最も実用に近い電池と位置付けられ、特に車載用蓄電池としての実用化が期待されている。しかし、固体電解質の高導電率化、電極活物質/固体電解質の界面制御の進捗は遅れており、実用化には暫く時間がかかるように思われる。

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。

金属-空気電池は使用する電解液の種類により「水系」と「非水系」に分類できる。

非水系 Li-空気電池の主要課題の一つは「寿命の改善」であり、負極に Li を使用すると充電時にデンドライト成長がおり、利用率が大幅に低下する。デンドライト成長抑制策としては電解液の改善が挙げられ、エーテル系電解液、エーテルとカーボネートの混合電解液が検討されている。また、利用率向上策としては正極（空気極）の改善が挙げられ、様々な材料で構成された空気極が検討されている。

水系 Li-空気電池は非水系とは異なり空気中の水分の影響を受けず、過電圧が小さい等のメリットがある。また、作動電圧が高いため、容量は小さいながら高出力が得られるというメリットもある。水系 Li-空気電池は三重大学を中心にいくつかの研究グループが研究開発を進めている。ただし、Li は水と接触すると爆発的に反応するため、Li-空気電池（水系）では負極（金属 Li）と電解液を直接接しない構成にするために、金属 Li に Li イオン導電性固体電解質（Li イオン導電性セラミックスなど）を介在させ、その外側に水系電解液を配置させる。これにより、電極構造はかなり複雑になっている。

LIB を主体とする高性能蓄電池は、車載用蓄電池への普及・拡大に向けて、着実に進歩している。これに伴い、電池討論会における全講演の約 65%をリチウムイオン電池（LIB）

が占めている。LIB の比率:65%は昨年の討論会よりも増加している。これは、裏を返すと、次世代二次電池の比率が減少しており、次世代二次電池の開発が減速していると捉えることもできる。昨年新設された「リチウム硫黄電池」のセッションが早くも消滅し、「空気電池」「ナトリウム電池」の講演件数が激減していることを考慮すると、この仮説はあながち間違っていないように思われる。将来において LIB はどこまで進歩し、次世代二次電池はどのタイプの電池が実用化されていくかは最大の関心事であり、電池討論会への参加・聴講を継続させ、二次電池および燃料電池の研究動向・開発状況を注視していきたい。

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窺い知ることができる。筆者は 2009 年から現在までの 8 年間にわたり電池討論会に継続参加しており、講演内容のマクロ解析から電池技術の全体像を明らかにすると共に、開発動向、研究注力の変化などの把握に務めてきた。今後も継続参加して、電池技術の情報発信を続けていく所存である。

以上