

## 第 58 回電池討論会～現行二次電池と次世代二次電池の研究開発動向～

神鋼リサーチ（株）大西 隆

2017年11月14日から11月16日までの3日間にかけて、第58回電池討論会が福岡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）をしのぐ参加者がいることから、電池に関する国内最大の学会と位置付けられる。第58回電池討論会には約2,575名（うち海外参加者：約400名）が参加し、例年通り盛況に行われた。



図1 福岡国際会議場の外観写真

過去10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。この状況は今年まで変わっていない。

表1 電池討論会における参加者数の推移

年次	2008年	2009年	2010年	2011年	2012年	2013年	2014年	2015年	2016年	2017年
参加者数	1500	2000	2300	2500	2400	2000	2400	2400	2800	2600
開催地	大阪	京都	名古屋	東京	福岡	大阪	京都	名古屋	千葉	福岡

第58回電池討論会は、約546件の講演が9会場に分かれて行われた。会場数は9会場であるが、セッション数は13であり、昨年（セッション数12）よりも1セッション増加した。昨年と今年のセッションの違いは、「リチウム電池（バインダー）」のセッションが「リチウム電池（助剤）」に名称変更され、新たに「ナショナルプロジェクト（MEXT・JST・NEDO）合同」のセッションが設けられた点にある。

過去7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。発表件数はこれまで500件～600件で推移しており、2017年もこの範囲に収まっている。

国際シンポジウムとナショナルプロジェクト合同セッションを除いた講演（442件）のうち、リチウムイオン電池（LIB）に係わる講演の割合は約51%であり、昨年よりも大幅に減少した。（昨年は全講演の約65%をLIBが占めた。）LIBに係わる講演では正極材料と負極材料の講演が多いが、発表件数の比率は65:35であり、この比率は例年と同様である。

（2016年は正極材料と負極材料の発表件数がほぼ同数であったが、2017年は正極材料と負極材料の発表件数比率が例年並みに戻ったことになる。）「リチウム電池（バインダー）」のセッションは「リチウム電池（助剤）」に名称が変更され、研究対象が広がったことになるが、発表件数は昨年並み（昨年43→今年39）であった。

LIBに係わる講演件数比率が減少した分、次世代二次電池に係わる講演件数比率が増加したことになるが、次世代二次電池に係わる講演のうち全固体電池（昨年 45→今年 70）の発表件数が大幅に増加し、ナトリウムイオン電池（昨年 21→今年 27）、新奇電池（昨年 16→今年 25）の発表件数も微増した。金属-空気電池（昨年 33→今年 32）の発表件数は昨年並みであり、燃料電池（昨年 60→今年 42）の発表件数は激減した。

表2 セッション毎の発表件数の推移

		第52回 (2011年)	第53回 (2012年)	第54回 (2013年)	第55回 (2014年)	第56回 (2015年)	第57回 (2016年)	第58回 (2017年)
1	NEDO シンポジウム	85	—	—	—	—	—	—
2	ナショナルプロジェクト	—	—	—	—	—	—	14
3	リチウム電池(正極)	79	131	122	109	63	74	83
4	リチウム電池(負極)	47	77	73	50	56	70	44
5	リチウム電池(電解質)	9	30	28	34	29	—	—
6	リチウム電池 (大型・安全・評価)	47	49	64	89	55	57	59
7	リチウム電池(電極構造)	—	—	—	—	17	—	—
8	リチウム電池(バインダー)	—	—	—	—	10	43	—
9	リチウム電池(分析・解析)	—	—	—	—	6	—	—
10	リチウム電池(助剤)	—	—	—	—	—	—	39
11	リチウム電池(全固体)	41	37	29	44	57	45	70
12	リチウム電池(ポリマー)			7	—	—	—	—
13	金属-空気電池	17	30	43	50	55	33	32
14	リチウム硫黄電池	—	—	—	—	11	—	—
15	ナトリウムイオン電池	39	48	47	34	35	21	27
16	その他の電池			28	41	59	14	9
17	新奇電池						16	25
18	燃料電池	114	117	74	88	56	60	42
19	電気化学キャパシタ	22	17	9	8	17	11	12
20	国際シンポジウム	53	66	61	46	52	84	90
合計		553	602	585	593	578	528	546

(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 の正極材料に関しては、高容量化（高エネルギー密度化）、高電圧化、高出力化、長寿命化、高安全化に対応できる正極材料の開発が進められているが、このうち高容量化を指向した正極材料に関する研究例が圧倒的に多い。今回の討論会においても、理論容量の大きい正極材料として、リチウム過剰組成の層状岩塩型構造を有する金属酸化物

( $\text{Li}[\text{Li}_{0.167}\text{Ni}_{0.1875}\text{Co}_{0.1875}\text{Mn}_{0.458}]\text{O}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2\text{-NiO-Li}_3\text{NbO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-NiO-Li}_3\text{NbO}_4$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{P}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  など)、格子間酸素の酸化還元反応を活用できる Ni ドープ  $\text{Li}_2\text{O}$  (理論容量: 897 mAh/g)、Co ドープ  $\text{Li}_2\text{O}$  などの研究結果が数多く報告された。しかし、実験で

測定されている放電容量は小さく、理論容量から期待される高容量は得られていない。正極材料の高容量化を図るためには、インサージョン型からコンバージョン型への転換が必要になるため、このような正極材料として F 含有化合物 ( $\text{Li}_3\text{MoO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MoO}_2\text{F}$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{TiF}_3$  など) が研究対象になっている。しかし、インサージョン型のメリットである長寿命化をコンバージョン型で実現するのは難しく、正極材料は行き詰まりを見せている。

高容量正極材料を実現するためには、研究開発において大きな方向転換やブレークスルーが必要になると考えられ、この視点から今後の研究開発動向を注意深く見守っていく必要がある。

**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。

負極材料の理論容量は C (黒鉛) が  $\text{LiC}_6$  : 372 mAh/g であるのに対して、Si は  $\text{Si}_4\text{Li}_5$  : 3597 mAh/g と傑出している。そのため、実用化が最も期待されている負極材料であるが、Si 系負極は充放電反応の際に Li との合金化・脱合金化に伴う体積変化が大きく (体積変化率 : 270%)、電極の崩壊により集電体 (Cu 箔) から剥離するため十分なサイクル特性が得られないという課題がある。そこで、この課題を解決するために、Si ナノ粒子や Si/C 複合材料 (ナノコンポジット材料) により充放電時の体積変化の緩和を図ろうとする試みがなされてきた。今回の討論会でも、Si ナノ粒子 (鱗片状シリコン粉末、マイクロ Si、発泡シリコン凝集体など) や Si/C 複合材料 (Si-C、Si-C 繊維、電析 Sn-Si-O-C 複合負極、Si/Ti/C 積層負極など) に関する発表が多く行われている。また、表面処理した Si 粒子 (LiF 被覆 Si、無機系バインダー被覆 Si、Ni-P 被覆 Si、P-doped Si など) も検討されている。

さらに、Si 系負極材料のサイクル特性改善策として、バインダー、電解液 (イオン液体) も検討されている。

**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、電解質にイオン選択性があり、拡散種が  $\text{Li}^+$  イオンのみであることから充放電時に発生する副反応を抑制でき、サイクル特性にも優れる。さらに、全固体電池にはデッドスペースがなく、電池のバイポーラー化、制御システムや構造の簡略化が図れることから高電圧かつ高容量の電池パックが実現できる。以上の理由から、全固体電池は LIB の限界突破に寄与できる電池として期待されており、コンパクト化が求められる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。

**硫化物系無機固体電解質**では、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$  に熱処理を施し、最終的に結晶化ガラス ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ) にした固体電解質の室温導電率が最も大きい。そのため、固体電解質に  $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$  ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ) を使用した全固体電池を対象にした研究が多い。新規な硫化物系無機固体電解質は  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  が検討対象になっており、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  の導電率をさらに向上させるために、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  に LiI を添加した硫化物固体電解質も検討されている。また、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  に関しては、高電位正極 ( $\text{LiCoO}_2$ ) と固体電解質 ( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ) 界面の反応抵抗を低減するために、界面に  $\text{LiNbO}_3$  層を挿入することも検討されている。

**酸化物系固体電解質**は未だ開発途上にあり、「**LISICON 系材料** ( $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_4$  など)」「**LLZ 系材料** ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  など)に他の金属酸化物などを添加した材料)」「**LLNO** ( $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(1/3)-x}\square_{(2/3)-2x}\text{NbO}_3$ )」「**LLTO** ( $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ )」「**LiPON**」

「 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 」などが検討対象になっている。これらの酸化物系固体電解質を対象に研究している研究機関は多いが、イオン伝導度は  $2\sim 3\times 10^{-5}\text{ S/cm}$  程度に留まっている。

硫化物系および酸化物系以外の固体電解質としては、「疑似固体電解質 (EMIFSI: イオン液体 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド)」、「疑似固体電解質 ( $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ )」、「固体高分子電解質 (リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI) を含む PI-g-PEO (PEO の代わりに P(MEO))」が検討対象になっている。

正極・負極材料に関しては、目新しい材料はほとんど使用されていない。

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。本来ならば、電池メーカーや電池材料メーカー主導で研究開発が進められるべきであるが、現状の全固体電池開発は自動車メーカー主導で進められているように感じられる。

**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-空気電池では、負極に様々な金属 (Li, Zn, Al, Fe, Mg など) を使用することができるが、Li-空気電池を対象にした講演が圧倒的に多く、次いで Zn-空気電池を対象にした講演が多い。

Li-空気電池の主要課題の一つとして、「低サイクル特性」、「低クーロン効率」が挙げられる。これらは正極表面に形成される  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が原因であり、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  は電子伝導率が低く、分解に高い過電圧を必要とすることから、充放電サイクルに伴う電解液の分解、副反応の促進が関与していると考えられている。そこで、この対策として、正極電極 (酸素活性触媒) の検討が行われており、Ru 触媒で修飾した炭素電極、ナノポーラス Au 電極、発泡金属シート支持体を使用した厚膜電極、ORR 触媒に適した新規材料の理論設計、AI を利用した Li-空気電池の構造パラメータの推算などが行われている。

一方、Zn-空気電池の主要課題として、「正極電極である酸素活性触媒の劣化 (炭素担体の酸化)」、「正極電極における ORR (酸素還元反応) と OER (酸素発生反応) の大きな過電圧」、「Zn 負極の低電子伝導性」などが挙げられる。Zn-空気電池では、主に正極電極 (酸素活性触媒) の高性能化が電池特性向上の鍵になっており、正極電極 (酸素活性触媒) の改善が種々検討されている。

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、電池討論会においても LIB および次世代二次電池の講演が全講演の大部分を占めている。しかし、LIB に関しては、高エネルギー密度化に向けた研究開発が行き詰まりを見せていることから、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が注目される。

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窺い知ることができる。筆者は 2009 年から現在までの 9 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感が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。今後もこの定点活動 (電池技術動向のアンテナ活動) を継続させていく所存である。

以上