

### 《目次》

二次電池開発の最前線・・・/本城・・・ 1～4 p	FCVの開発と展望・・・・・・・・・・ 5～8 p
自動運転技術の開発と展望・・・・・・・・ 9～10 p	LIBの市場・技術動向・・・・・・・・ 11～14 p
中国特許年会 2018・・・・・・・・・・ 15～18 p	蠟梅 Now・・・・・・・・・・ 19 p

### リチウム二次電池と全固体電池に対する技術開発の最前線

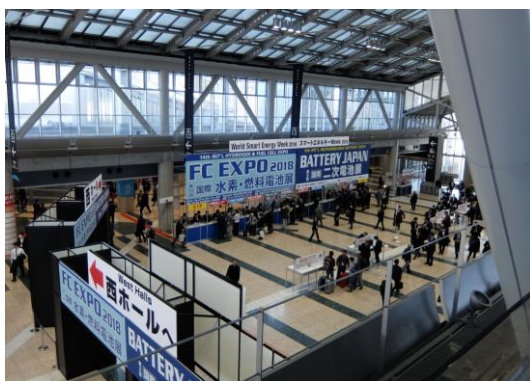
神鋼リサーチ（株） 大西 隆

2018年2月28日から3月2日までの3日間にかけて「スマートエネルギーWeek 2018」が東京ビックサイトで開催された。スマートエネルギーWeek 2018では、「第14回国際水素・燃料電池展」「第11回国際太陽電池展」「第9回国際二次電池展」「第8回国際スマートグリッド EXPO」など新エネルギーに係わる8つの展示会が同時開催された。このエネルギー展は国際水素・燃料電池展としてスタートしたが、その後に国際太陽電池展や国際二次電池展などが加わるようになり、近年はスマートエネルギーWeek という名称の総合エネルギー展に変貌を遂げている。このスマートエネルギーWeekの全体来場者数の年次推移は表1に示すとおりである。2012年以降、来場者数は減少傾向にあるが、2018年の減少幅は特に大きく、前年比：25%と大きく減少した。

表1 スマートエネルギーWeekの全体来場者数の年次推移

年次	2012年	2013年	2014年	2015年	2016年	2017年	2018年
全体来場者数	93,497	76,328	67,371	71,623	63,423	62,426	47,608

この来場者数減少の背景には、電池ブームが終わりスマートエネルギーに対する世の中の関心が一段落したことが挙げられる。特に、「国際水素・燃料電池展」や「国際二次電池展」では主要企業の出展が減り、展示スペースも大幅に縮小されている。このため、主催者では「国際バイオマス発電展」や「次世代火力発電 EXPO」を新設して来場者の確保を図っているが、その効果は現れていないようである。



スマートエネルギーWeek 2018の会場風景

展示会の出展内容の一部を紹介すると、「国際二次電池展」では日本の電池メーカーの出展が少なくなり、中国、韓国、欧州の部品・材料・電池メーカーの出展が増加している。また、地方自治体（県）が地域産業の振興を目的に展示ブースを設け、この展示ブースに県内の中小企業が複数出展する形態が目立つようになっている。このため、出展者数は増加しているが、展示ブースは小粒化し、全体の展示スペースは狭くなっている。

スマートエネルギーWeek 2018 では、8つの展示会の分野において44件の専門技術セミナーが開催された。筆者は二次電池分野で「ますます期待される次世代電池の最新動向～リチウム二次電池の最前線～」と「車載搭載への期待が高まる全固体電池技術開発の最前線」と題する専門技術セミナー（2件）を聴講した。

リチウム二次電池の最前線のセミナーでは、リチウム空気電池の開発と二次電池化への課題について、三重大学からレビュー的な講演が行われた。

リチウム空気電池は電池の高密度化の要求に応えられる次世代二次電池の一つであるが、サイクル特性、反応速度、寿命等に課題があり、大電流を流すことができる長寿命電池の実現が求められている。講演では、水系および非水系リチウム空気電池の研究例が多く紹介された。また、容量劣化が少ない酸素選択性透過膜を用いたリチウム空気電池の開発内容も紹介された。

リチウム空気電池は現在 300 Wh/kg のエネルギー密度を有する電池が試作されており、将来的には 500～700 Wh/kg のエネルギー密度を有する電池の実現が目標になる。これを実現するためには、水系、非水系を問わずフレキシブルな固体電解質膜の開発が鍵になる。リチウム空気電池は金属リチウム、気体酸素の可逆充放電など様々な要素技術を利用しており、リチウム空気電池の実現は先端電池技術の集大成と位置づけられるとの説明がなされた。

また、リチウム二次電池の最前線のセミナーでは、リチウム金属系二次電池の研究動向についても、3DOM（首都大学東京）からレビュー的な講演が行われた。

3DOM Inc.は首都大学東京発のベンチャー企業であり、独自開発したセパレーター「三次元規則配列多孔質セパレーター（3DOM セパレーター）」を使用してリチウム金属系二次電池の開発を行っている。「革新電池は全て負極に金属 Li を使用することを前提にしている」との持論から、最近のリチウム金属負極に関する研究動向のレビューが行われた。

金属 Li を負極に使用する際の課題として、「充電時のデンドライト形成」が挙げられる。充電時に金属 Li 負極がデンドライトを形成すると、極間短絡を引き起こし、火災の原因になる。そこで、リチウム金属負極を安全に使用できるようにするために、「充放電サイクルにおいて、リチウム金属負極の平滑性をいかに維持するか」の観点から、下記の 3 つに分類される研究が行われている。

- (1) リチウムの電気化学的挙動の解明へのトライ
- (2) リチウムの反応場を限定的にする試み
- (3) 人工 SEI の形成による、リチウム金属負極表面の平滑性の維持

一方、3DOM Inc.では、3DOM セパレーターを活用することにより、充電時に発生するデンドライトを抑制する試みを行っている。3DOM セパレーターでは、全ての空孔（直径：数百 nm）が連結孔によってつながれている構造を取っており、この均質な空孔構造によりイオン電流分布が均一化され、デンドライト発生が抑制されるとしている。同社では 3DOM セパレーターを使用したリチウム金属系二次電池の充放電試験を行い、100 サイクル後にお

いても金属 Li の析出形態が平滑化されることを確認している。

**全固体電池技術開発の最前線**のセミナーでは、硫化物系と酸化物系の固体電解質を使用した全固体電池の技術動向が甲南大学と名古屋大学からそれぞれ報告された。

硫化物系固体電解質の利点は以下のとおりであり、硫化物系固体電解質を使用すると、加圧プロセスのみで全固体電池を作製することができる。

- ・適度な機械的特性を有する
- ・加圧成型した圧粉体の状態で、高いイオン伝導性を示す
- ・加圧成型により、高い体積密度を実現できる

しかし、硫化物系固体電解質は現在 MM 法（メカニカルミリング法）で合成されており、この方法では量産化は困難である。甲南大学では固体電解質として非晶質  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を対象に全固体電池の研究開発を進めているが、非晶質  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を 3 ステップ湿式法により合成している。この手法では、 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  を原料にし、2 種類の溶媒（第 1 の溶媒：THF（テトラヒドロフラン）、第 2 の溶媒：DEE（ジエトキシエタン））中で攪拌・加熱させて非晶質  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を得る。3 ステップ湿式法で作製した非晶質  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  は MM 法で作製した非晶質  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  と同等のイオン伝導性を示すことが確認されている。また、同学では、界面（正極/電解質）の高抵抗層生成を抑制するために、 $\text{LiAlO}_2$  をコーティングした  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  正極の開発も行っており、これら正極および固体電解質をシートにして積層したシート型全固体電池を作製し、良好に動作することを確認している。

酸化物系固体電解質を使用した全固体電池には以下の利点があり、薄膜型電池が既に実用化されており、ウェアラブル市場等での利用が期待されている。

- ・金属 Li の使用が可能
- ・正極、電解質、負極を薄膜で積層化できる
- ・正極/電解質 界面での副反応が抑制される
- ・電解質が不燃性

しかし、酸化物材料は一般に硬くて脆いため、混合、加圧のみでは電極と固体電解質が点接触になり、接触面積が少ないため界面抵抗が大きくなる。焼結を用いると相互拡散に起因する副反応層が界面に形成され、これが  $\text{Li}^+$  の移動を阻害して界面抵抗が大きくなる。そこで、名古屋大学では電極-固体電解質を低温で緻密化するために、AD 法（エアロゾルデポジション法）を採用している。AD 法はサブミクロンレベルのセラミックス微粒子を常温のガスに混ぜてエアロゾル状態にし、ノズルを通して高速噴射（音速レベル）して基材に衝突させることにより、基材の表面に高緻密・高密着なセラミックス膜を形成する技術であり、TOTO で製品化されている。AD 法の成膜メカニズムについては不明な点も多いが、NCM111 に  $\text{NbO}$  をコーティングした正極粒子を SD 法により所定の基板に成膜すると、この AD 膜は全固体電池として作動することが確認されている。また、NCM111 に LATP をコーティングした正極粒子を SD 法により成膜した AD 膜では、レート特性とサイクル特性が改善することを明らかにしている。

「リチウム空気電池」、「リチウム金属系二次電池」、「全固体電池」を対象に、電池研究の最前線の情報を収集した。これらの電池はいずれも次世代二次電池に位置づけられ、それぞれ特徴ある要素技術を核に研究が行われている。

革新電池の具現化（高容量蓄電池の実現）にはリチウム金属負極の使用が魅力的である

が、実用化にはまだまだ時間がかかると思われる。全固体電池においても充電時に Li のデンドライト成長が認められ、その抑制が実用化の鍵になると思われる。

固体電解質の開発は全固体電池のみならず、(水系) リチウム空気電池の実現に対しても鍵になる。固体電解質は取りあえず硫化物系が全固体電池に採用され、実用化されると考えられる。ただし、正極材料および負極材料にどのような材料が使用されるかは不透明であり、全固体電池がどのような材料構成で実用化されるかは予測できない。

いずれにしても、電池は様々な要素技術(先端電池技術)の集積により実用化されていることから、次世代二次電池の実用化においても、これら要素技術をとりまとめる技術が必要になる。現状は、このとりまとめ技術の動向が不透明であることから、次世代二次電池の実現可能性、実現時期が見えてこない。今後も定点観測を継続させ、次世代二次電池の実現可能性、実現時期を見極める必要がある。

以上