

LIBの市場・技術動向&パワーデバイスの最新技術動向

神鋼リサーチ(株) 鈴木 友成

「TECHNO-FRONTIER 2018」の「バッテリー技術シンポジウム」と「モーター技術シンポジウム」に参加した。これらのシンポジウムで電動車やリチウムイオン電池の市場や技術動向の講演(6件)とパワーデバイスの技術動向の講演(3件)を聴講し、それらの内容を「**xEV**¹と**LIB**²の市場動向分析」、「全固体LIBの技術動向」、「パワーデバイスの動向」の3つの観点から整理した。

- 「TECHNO-FRONTIER 2018」の「バッテリー技術シンポジウム」と「モーター技術シンポジウム」は、2018年4月18日～20日に幕張メッセ国際会議場で開催された。その中の「リチウムイオン電池とその関連領域の最新動向」、「加速化する全固体電池の研究開発の最新動向」、「パワーデバイス最新動向～SiC・縦型GaN、そして次々世代～」を聴講した。
- 「リチウムイオン電池とその関連領域の最新動向」では、野村総研、矢野経済、テクノバ³がそれぞれのxEVとLIBの市場動向分析を紹介した。
- 「加速化する全固体電池の研究開発の最新動向」では、東京工業大学、産総研が全固体LIB(バルク型)の開発状況などの講演を行い、また、ILIKA⁴が自社の薄膜型全固体LIBを紹介した。
- 「パワーデバイス最新動向～SiC・縦型GaN、そして次々世代～」では、FLOSFIA⁵が α -Ga₂O₃を用いたパワーデバイスの開発状況について講演した。また、ローム、名古屋大学がそれぞれSiCとGaNを用いたパワーデバイスの開発状況を紹介した。

1. xEVとLIBの市場動向分析向

「中国やヨーロッパなど各地域の自動車電動化の姿勢」や「自動車メーカーの電動化計画」から、xEV市場は2025年に1800万台に達すると予測されている(野村総研)。一方、「電動車への補助金が徐々に削減される影響」や「原材料の価格高騰などの課題が完全には解決されないとの予想」から、電動車の市場規模は緩やかな成長に留まるとの予測(2025年に1097万台)もある(矢野経済)。

いずれの場合においてもEVの増加のために車載用のLIB市場は急拡大し、この市場の急拡大がLIBの需給ひっ迫を引き起こす。需給ひっ迫は業界構造変化を引き起こすと予想され、その例には欧州でのLIBセルファウンドリの立ち上げなどがある(野村総研)。LIB市場の拡大に対して、2020年まではLIBセルメーカーの現行計画で生産対応可能であるが、2020年以降は設備・供給能力増強の新たな計画が必要となる(テクノバ)。

¹ xEVは電動車で、EV、PHEV、HEVである。

² LIBはリチウムイオン電池である。

³ テクノバは、トヨタグループの技術系シンクタンクである。エネルギー・環境、交通システム、その他の先進技術の調査やコンサルティングを行っている。

⁴ ILIKAは英国のベンチャー企業である。自動車や航空機及び電子部品等の分野における材料開発を行っている。

⁵ FLOSFIAは京都大学発のベンチャー企業である。ミスT CVD法を用いた次世代パワーデバイスの商用化を目指している。

各 LIB セルメーカーの LIB セルの「仕様」、「材料」、「今後使用が予測される材料」を整理すると、特に正極材料でメーカー間の違いがあり、安全性、コスト、エネルギー密度などを課題とした改善・開発（組成の高 Ni 化など）が取り組まれている（テクノバ、矢野経済）。また、LIB セルの製造コストでは原材料コストが 50%以上を占める。特に主な正極が使用している Co が高価であり、この Co には産出地の偏在などによる安定供給への懸念がある。このため LIB セルの価格低減が進む可能性は低い（テクノバ）。

- LIB セルの需給に関して、欧州では自動車メーカーが電動化を積極的に推進する計画であるが、欧州の LIB セルメーカー（2 社）にはまだ量産実績がない。このため特に欧州では LIB セルの需給がひっ迫する（野村総研）。
- 欧州での LIB セルファウンドリ（Northvolt：スウェーデン）の立ち上げは、「電池の設計・開発と製造を分離」し、「材料と電池の製造を垂直統合」する動きである（野村総研）。
- xEV 市場では、EV、PHEV の伸びは中国で先行し、大きい。また、2020～25 年くらいから欧州や中国などで 48V マイルド HEV などの HEV 市場が伸びる。HEV は車両価格が低いため、2025 年以降さらに強化される燃費規制を達成するために EV や PHEV を補完する手段として普及する（野村総研、矢野経済）。
- LIB の正極材料には表 1 のような種類がある。今後は、NCM、NCA が組成の高 Ni 化による高エネルギー密度化、低コスト化を進め、市場成長する。LFP は走行距離よりもコストを重視する車（物流車、タクシー、小型 EV）で引き続き市場成長する（テクノバ）。

表 1 LIB セルの正極材料

| 正極材 | 組成 | 結晶構造 | 特徴など |
|-----------|--|---------|---|
| NCM 三元系 | $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ | 層状岩塩構造 | LCOのCoを一部Ni、Mnに置き換えた材料。LCOの課題である①充電時の熱安定を改善し、LCOよりも②エネルギー密度が高い。 |
| LFP リン酸鉄系 | LiFePO_4 | オリビン型構造 | PO_4 が安定した骨格構造を形成するため①充電時の熱安定性に優れる。また、②原材料コストが安い。但し、電子伝導性が低いためカーボンなどによる粒子表面の被覆が必要で③製造コストはやや高い。また、④電圧が低いためエネルギー密度が低い。 |
| NCA ニッケル系 | $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ | 層状岩塩構造 | ①エネルギー密度が高く、②充電状態での金属溶出が少なく長期信頼性が高い。ニッケル系の課題であった高温保存時のガス発生、充電状態での熱安定性をCo、Alの添加で改善している。 |
| LMO マンガン系 | LiMn_2O_4 | スピネル構造 | ①充電時の熱安定性に優れる、②原材料コストが安い。理論容量が小さいため③エネルギー密度が低い。 |
| LCO | LiCoO_2 | 層状岩塩構造 | モバイル機器用に広く普及しているが、充電時の熱安定に問題（熱暴走）があり車載用には使用されていない。 |

2. 全固体 LIB の技術動向

硫化物系材料を用いてイオン電導度が高い固体電解質が開発されている。特に結晶質の硫化物を用いて、液体電解質と同程度以上のイオン電導度を示す固体電解質（表 2 の LGPS や LiSiPSCl など）が開発されている（東京工業大学）。また、これらの硫化物系結晶質固体電解質を用いた全固体 LIB が、液体電解質の LIB に比較して高い出力密度を示すことが確認されている（表 2、東京工業大学）。東京工業大学とトヨタ自動車が、この全固体 LIB の 2025 年の実用化を目指した開発を進めている。具体的には、「製造プロセス」、「Li 金属負極の適用」、「バイポーラ構造⁶」などの開発が行われている模様である。

表2 東京工業大学、産総研の講演での固体電解質、全固体 LIB (バルク型)

| 講演者 | 固体電解質 | | | 全固体LIB (バルク型) | | |
|----------------|-----------------------|--|----------------------|--|---|--|
| | 種類 | 材料 | イオン電導度 (S/cm) at RT | 正極 | 負極 | 電池特性 |
| 東京工業大学 菅野了次 | 硫化物系結晶質 固体電解質 | LGPS ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) | 1.2×10^{-2} | Nb-LCO + LGPS | LTO + LGPS | 液体電解質のLIBに比較して同じエネルギー密度で3倍程度の高い出力密度を示した。 -30°Cから100°Cの広い温度範囲で動作することを確認。 |
| | | LiSiPSCI ($\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{11.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$) | 2.3×10^{-2} | Nb-LCO + LiSiPSCI | LTO + LiSiPSCI | |
| | | LPS ($\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_{12}$) | 1.2×10^{-3} | Nb-LCO + LGPS | Carbon + LPS | |
| 産総研 小林弘典 | 硫化物系ガラス質 固体電解質 | $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (モル比75:25) | 4.0×10^{-4} | $\text{Li}_3\text{NbS}_4 + \text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ | Li-In | 380 mAh/gの可逆充放電と良好なサイクル特性を確認。 電圧や出力は低い。 |
| | 酸化物系物系(ガラス質) 固体電解質 | $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Li}_3\text{BO}_3$ (組成 $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.5}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$) | 2.1×10^{-6} | LCO + $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.5}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ | LTO + $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.5}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ | 正極側と負極側のそれぞれの半電池で可逆的な充放電を確認。 出力は低い。 |

LCO: LiCoO_2 , Nb-LCO: LiNbO_3 でコーティングしたLCO

LTO: $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{O}_{12}$

なお、液体電解質のイオン電導度は 10^{-2} S/cm程度である。

全固体 LIB には「安全性」、「信頼性」、「バイポーラ構造による高エネルギー密度化」、「高電流 (高出力) 化」などのメリットがある (表3)。一方、「電極 (正極活物質) と固体電解質との界面の抵抗を低減する必要がある」などの課題がある (表3)。LCO などの電極と硫化物固体電解質との界面の抵抗は、電極の表面を LTO や LiNbO_3 などで被覆することで低減できる。LTO や LiNbO_3 は電子伝導性が低く、これらで電極表面を被覆すると固体電解質表面での Li イオン欠乏層の生成が抑制される。

表3 全固体 LIB のメリットと課題

| | |
|------|---|
| メリット | <ol style="list-style-type: none"> 1. 難燃性であるため安全性が高い。 2. 電解液の場合のような陰イオンや溶媒分子の副反応が起こりにくいため、信頼性が高く長寿命。 3. 流動性がないため、バイポーラ構造による高エネルギー密度化が可能。 4. 正極・負極と電解液の界面での反応を律速する「脱溶媒和」がないため、電解液の場合よりも高電流 (高出力) が期待できる。 5. デンドライトが抑制され金属Liが負極に使用できる可能性がある。 |
| 課題 | <ol style="list-style-type: none"> a. イオン電導度が高く、かつ、電位窓 (電解質として安定な電位の範囲) が広い材料の開発。 b. 電極 (正極活物質) と固体電解質との界面の抵抗の低減。 c. 水との反応による硫化水素の発生 (硫化物の場合)。 d. ドライルームでの製造プロセスが必要 (硫化物の場合)。 |

● 硫化物系ガラス質固体電解質や酸化物系ガラス質固体電解質の開発も進められているが、これらではまだイオン伝導度が十分高い材料が開発されていない (表2、電総研)。

● Ilika は外形寸法が 10 mm 角と小さい薄膜型全固体 LIB を製品化した。IoT で多数使用されるセンサーの電源などに適用する。電極や固体電解質の薄膜の成膜は HT-PVD (High Throughput PVD) と呼ばれるマルチチャンバーの MBE を使用している。また、正極には LCO、固体電解質には LBSO ($x\text{Li}_2\text{O}-y\text{B}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$) を使用しており、負極は金属 Li 薄膜であると推察される。

6 バイポーラ構造は、集電板の裏表に正極・負極のそれぞれを形成した構造である。これを多数・直列接続させることにより LIB を高エネルギー密度化できる。

3. パワーデバイス最新動向～SiC・縦型 GaN、そして次々世代～

パワーデバイス用材料として α -Ga₂O₃の開発が行われている (FLOSFIA)。 α -Ga₂O₃はバリー指数が SiC や GaN よりも大きく、パワーデバイス用材料としてのポテンシャルが高い。 α -Ga₂O₃はサファイア (α -Al₂O₃) 基板上にヘテロエピタキシャル成長する。また、 α -Ga₂O₃と同じコランダム構造である α -Al₂O₃や α -In₂O₃などとの混晶を作製することにより、3.7～9.0 eVの広い範囲でバンドギャップの制御ができる。

ミスト CVD 法がサファイア基板上への α -Ga₂O₃のヘテロエピタキシャル成長に使用されている (FLOSFIA)。ミスト CVD 法では、金属元素を含む水溶液に超音波を印加して霧状の微粒子 (ミスト) を生成し、これをキャリアガスで薄膜成長部に輸送する。金属元素を含む水溶液は蒸気圧が低いが、ミスト CVD 法では効率的な金属元素の輸送が可能である。また、ミスト CVD 法は比較的低温、大気圧での結晶成長法であるため、結晶成長への下地基板の影響が大きい。この性質により、基板の結晶構造を選択すれば α -Ga₂O₃などの準安定構造の結晶成長が可能である。

Ga₂O₃は p 型の伝導性制御が難しく、これを用いたノーマリーオフ型の MOSFET が作製できないことが課題であった。この課題に対して、ミスト CVD 法により p 型伝導性の α -Ir₂O₃膜が開発され、これを P 型ウェル層に用いた MOSFET (N⁺ソース・ドレイン層は α -Ga₂O₃膜)でノーマリーオフ型の特性が確認された (FLOSFIA)。また、Ga₂O₃は熱伝導率が低いため、高電圧、大電力用途のデバイスに応用する場合の放熱も課題であった。この課題に対して、サファイア基板を除去した α -Ga₂O₃膜を金属支持基板に接合することにより、良好な放熱性を有するショットキー障壁ダイオードが開発された (FLOSFIA)。

- SiC パワーデバイスでは、SiC SBD⁷が EV、PHEV のオンボードチャージャーで実用化されており、また、SiC-MOSFET がサーバー用電源のコンバーターで実用化されている (ローム)。
- 1000 V 程度以上の高耐圧の GaN パワーデバイスを目指して、縦型 GaN パワーデバイスの開発が行われている。GaN 膜は、GaN 基板 (2 インチ径) に MOCVD 法でエピタキシャル成長させる。イオン注入による導電性制御技術や高品位のゲート絶縁膜などが開発課題である (名古屋大学)。

4. 所感

今回のシンポジウムの聴講とテクノセミナーでの報告は、「LIB の正極材料の組成や構造」や「開発が取り組まれている固体電解質材料の組成や構造」などを整理し、理解する機会となり、自分自身にとって有益であった。また、テクノセミナー用に整理・作成した資料が、セミナーの参加者の皆さんが LIB やパワーデバイスについて理解や知識整理をする際などに役立つ資料となれば嬉しい。

以上

⁷ SBD はショットキー障壁ダイオードである。