

第 59 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

2018年11月27日から11月29日までの3日間にかけて、第59回電池討論会が大阪府立国際会議場（グランキューブ大阪）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ている。第59回電池討論会には約2,000名（事前登録者）が参加した。

過去11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。ただし、2016年をピークに参加者は減少傾向にあり、特に今回は発表件数が激減した。

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	2017	2018
参加者数	1500	2000	2300	2500	2400	2000	2400	2400	2800	2600	2000
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	大阪

第59回電池討論会では、約443件の講演が8会場に分かれて行われた。会場数は8会場になり昨年（会場数：9）よりも減少したが、セッション数は14あり、昨年（セッション数：13）よりも増加した。昨年と今年のセッションの違いは、昨年新たに設けられた「ナショナルプロジェクト（MEXT・JST・NEDO）合同」のセッションが1年でなくなり、「リチウム電池（電解質）」「リチウム硫黄電池」のセッションが3年ぶりに復活したことである。

過去8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件で推移していたが、2018年は443件と激減した。国際シンポジウムを除いた講演（379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64%であり、2017年（51%）よりも大幅に増加し、一昨年並みの水準（65%）に戻った。

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、発表件数の比率はほぼ1：1である。2017年は正極材料と負極材料の発表件数比率が65：35であり、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。2018年は正極材料と負極材料の発表件数比率が2016年並みに戻ったことになる。LIBに係わる講演で発表件数が最も多いセッションは全固体電池（71件）であり、全固体電池の実用化が近いことがうかがえる。一方、LIBの大型・安全・評価に関する発表件数は減少した。

LIBに係わる講演件数比率が増加した分、次世代二次電池に係わる講演件数比率が減少したことになる。実際、次世代二次電池（金属-空気電池、リチウム硫黄電池、ナトリウムイオン電池、その他電池、新奇電池）の発表件数は概ね昨年度から減少または横ばい傾向にある。

燃料電池の発表件数は2011年以降の直近8年間で減少傾向にあり、2018年度の発表件数は39件と過去最低になった。

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	第59回 2018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	53
4	リチウム電池(負極)	47	77	73	50	56	70	44	49
5	リチウム電池(電解質)	9	30	28	34	29	—	—	19
6	リチウム電池 (大型・安全・評価)	47	49	64	89	55	57	59	42
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	9
11	リチウム電池(全固体)	41	37	29	44	57	45	70	71
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	31
14	リチウム硫黄電池	—	—	—	—	11	—	—	13
15	ナトリウムイオン電池	39	48	47	34	35	21	27	16
16	その他の電池			28	41	59	14	9	9
17	新奇電池						16	25	23
18	燃料電池	114	117	74	88	56	60	42	39
19	電気化学キャパシタ	22	17	9	8	17	11	12	5
20	国際シンポジウム	53	66	61	46	52	84	90	64
合計		553	602	585	593	578	528	546	443

(注記) 黄色の網掛けは今回の研究会で復活したセッション
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（固体電解質）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、高安全化が主な開発目標になっているが、高容量化を指向した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（ $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 、 $\text{NiO}\cdot\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2(\text{Nb}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ 、 Li_2RuO_3 など）、コンバージョン型正極材料（ FeF_3 、 FeF_2 ）、その他の正極材料（ $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 Li_6CoO_4 、 $\text{Cu-doped Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ ）が研究対象になっている。しかし、実験で測定されている放電容量は 200 mAh/g 程度と小さい。300 mAh/g の放電容量が得られている正極材料は格子間酸素の酸化還元反応を活用した材料（ $\text{Cu-doped Li}_2\text{O}$ ）など一部に限られている。

高容量正極材料以外では、高電位（ $\geq 4.5 \text{ V vs Li/Li}^+$ ）で作動できる正極材料（クエン酸添加噴霧熱分解法による LiCoPO_4 ）、高出力正極材料（ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ ）、長寿命正極

材料 ($\text{Li}_2\text{Co}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_2$)、高安全性正極材料 ($\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.2, 0.3, 0.4$)、 $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$) が研究されている。

LIB 負極材料の研究では、新規な負極材料として、新規炭素系、Si 系、金属 Li 系負極材料が主な対象になっている。一方、かつて新規な負極材料として注目されていた Sn 系は発表件数が激減している。

負極材料の理論容量は C (黒鉛) が LiC_6 : 372 mAh/g であるのに対して、Si は Si_4Li_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 (SiNP) や Si/C 複合材料 (ナノコンポジット材料) に関する発表が行われている。

具体的には、Si ナノ粒子 (SiNP) とカーボンナノチューブ (CNT) の複合化物、アモルファスカーボン被覆 SiNP、MW-CNT と Si の複合化物が研究されている。また、Si 負極材料の特性を改善するために、Li-doped Si、P-doped Si も研究されている。Si に Li をドープすることにより初期不可逆容量が低減され、Si に P をドープすることによりイオン液体電解質中でのサイクル特性が向上することが報告されている。

新規炭素系負極では、グラフェンライクグラファイト (GLG) が研究されている。しかし、初期容量が 600 mAh/g と小さく、初期 5 サイクルの充放電により容量が大幅に低下するという課題がある。

Si 系負極と同等の高容量負極である金属 Li 負極の研究が活発に行われており、本研究会では 10 件の発表が行われた。研究内容は、金属 Li 負極の可逆性向上に向けた検討が主体になっており、電解液組成の検討、SEI 皮膜形成、溶媒和構造制御、電解液へのカチオン添加などが研究されている。

全固体電池は、電解質を液体から固体に置き換えた電池であり、その他の電池構成や電池原理は LIB と同じである。ただし、正極と負極の間に電解液が存在しないためセパレーターはなく、固体電解質層がセパレーターの役割を兼ねている。電解質を液体から固体に変更した全固体電池は、一般的な LIB と比べて、難燃性、高い Li イオン輸率、高い電気化学的安定性が得られるといわれている。しかし、全固体電池には利点もあるが課題も存在する。全固体電池の利点と課題をまとめて表 3 に示す。

表3 全固体電池の利点と課題

利点	電解液を使用しないため、電解液の液漏れ、揮発、発火の恐れがなく、安全性が高い。
	超高速充電が可能になる。(数分でSOC:80~90%に達する。)
	エネルギー密度が大幅に向上する。
	自己放電が大幅に低減される。
	電池の設計自由度が増し、斬新なセル設計ができる。
課題	液漏れとは別の点で、安全性に懸念がある。
	材料の組み合わせによっては、電極と電解質の界面抵抗が大きい。
	量産技術が未確立である。

表3にまとめた全固体電池の利点のうち、エネルギー密度が大幅に向上する理由は、より高容量、高電位の材料が使用できるためである。固体電解質は液系電解質に比べて、電極材が溶出しにくく、電気化学的安定性が高いため、全固体電池では出力密度または電流容量密度の高い正極材料や負極材料を使用することができる。これにより、電池のエネルギー密度が大幅に向上する。また、全固体電池は安全性が高いことから、安全確保のための治具、冷却装置などを簡素化できるため、同容量の電池をよりコンパクトにできる。さらに、電池セルをバイポーラーにすることにより、同容量の電池をよりコンパクトにできる。これらの理由により、全固体電池ではエネルギー密度を大幅に向上できるといわれている。

また、超高速充電が可能になる理由は、電流容量密度の高い正極材料や負極材料を使用できるためである。これにより、充電時に大電流を流せることができ、超高速充電が可能になる。

さらに、斬新なセル設計が可能になる理由は、電極と固体電解質を非常に薄くできるためである。電極と固体電解質を多層に積層する等の設計が可能であり、電極をバイポーラーにすることも可能である。これらにより、活物質の利用効率を大幅に向上させることができる。

以上の理由から、全固体電池はリチウムイオン電池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系統に大別できるが、水素化物固体電解質、窒化物固体電解質、高分子固体電解質も研究対象になっている。

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。無機固体電解質では、硫化物系が酸化物系よりもイオン伝導率が高い。しかし、酸化物系の研究も活発に行われており、今回の研究会では「酸化物系」の講演件数が「硫化物系」の講演件数を若干上回る結果になった。全固体電池に係わる講演（52件）における固体電解質の種類別講演件数は、硫化物系：16件、酸化物系：18件、水素化物系：3件、窒化物系：1件、ハロゲン化物系：1件、高分子系：2件となっている。

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。 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) 以外の硫化物固体電解質では、 Li_3PS_4 が検討対象になっている。 Li_3PS_4 の導電率をさらに向上させるために、 Li_3PS_4 に LiI を添加した硫化物固体電解質、これをさらに改良した $\text{Li}_3\text{SbS}_4\cdot\text{LiI}$ も検討されているが、作動電圧が低いことが課題となっている。

酸化物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 ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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 ($\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$)」等が検討対象になっている。概してイオン伝導度は 1×10^{-5} S/cm 程度であるが、LLZ 系においてイオン伝導度が 3×10^{-5} S/cm まで向上した結果が報告されている。新規な酸化物系無機固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ が研究対象になっており、 700°C の焼結プロセスにより加熱結晶化させた材料において 10^{-4} S/cm 以上の高イオン導電率が得られている。

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。特に、実用に耐えうる高容量正極材料が見つかっておらず、しばらくは従来材料 (NCM523、NCM811、LMO、LFP、LCO、NCA など) をブラッシュアップさせながら徐々に高エネルギー密度化していくと予想される。

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 10 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。今後もこの定点観測を継続させていく所存である。

以上