

第 60 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）橋之口 道宏

2019年11月13日から11月15日までの3日間にかけて、第60回電池討論会が国立京都国際会館で開催された（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。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。2019年度の参加人数は（事前登録者）は約2500人であり、一昨年前の水準に回復している。



図1 国立京都国際会館の外観

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	2019
参加者数	1500	2000	2300	2500	2400	2000	2400	2400	2800	2600	2000	2500
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	京都

第60回電池討論会は、507件の講演が9会場に分かれて行われた。会場数は9会場になり昨年（会場数：8）よりも増加している。セッション数も15となり、昨年（セッション数：14）よりも増加している。昨年との比較では、新たに「フッ化物イオン電池」と「水電解」のセッションが加わり、「国際シンポジウム」のセッションが廃止されている。

2008年から2019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。2019年の発表件数（507件）は、昨年（443件）に次いで2番目に少ない。507件の講演のうち、リチウムイオン電池（LIB）に係わる発表の割合は約61%であり、2018年（64%）よりも減少している。LIBに係わる講演では、「全固体電池」に関する発表（87件）が最も多い。過去2年を見ても「全固体電池」に関する発表が最も多いことから、全固体電池の実用化に向けた研究・開発が活発に行われていることが窺える。次に「負極材料」（62件）、「正極材料」（55件）に関する発表が順に多い。過去9年で初めて「負極材料」に関する発表件数が「正極材料」に関する発表件数を上回った。また、「LIBの大型・安全・評価」に関する発表件数は2017年をピークに減少している。昨年、新たに設置された「リチウム硫黄電池」に関する発表件数は、13件から24件に増加している。次世代二次電池（「金属-空気電池」、「新奇電池」）に関する発表件数は2016年から横ばい傾向にある。一方「ナトリウムイオン電池」、「その他の電池」に関する発表件数は、昨年より大きく増加した。2019年度の「電気化学キャパシタ」に関する発表件数は12件であり、一昨年前の水準に回復している。2018年度の「燃料電池」に関する発表件数は39件と過去最低であったが、2019年度は、増加して46件となった。また、「水電解」のセッションが新たに設けられ、4件の発表が行われている。

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	第60回 2019年
1	NEDO シンポジウム	85	—	—	—	—	—	—	—	—
2	ナショナルプロジェクト	—	—	—	—	—	—	14	—	13
3	リチウム電池(正極)	79	131	122	109	63	74	83	53	55
4	リチウム電池(負極)	47	77	73	50	56	70	44	49	62
5	リチウム電池(電解質)	9	30	28	34	29	—	—	19	42
6	リチウム電池 (大型・安全・評価)	47	49	64	89	55	57	59	42	38
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	87
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	32
14	リチウム硫黄電池	—	—	—	—	11	—	—	13	24
15	ナトリウムイオン電池	39	48	47	34	35	21	27	16	30
16	その他の電池			28	41	59	14	9	9	21
17	新奇電池	—	—	—	—	—	16	25	23	17
18	燃料電池	114	117	74	88	56	60	42	39	46
19	電気化学キャパシタ	22	17	9	8	17	11	12	5	12
20	国際シンポジウム	53	66	61	46	52	84	90	64	—
21	フッ化物イオン電池	—	—	—	—	—	—	—	—	24
22	水電解	—	—	—	—	—	—	—	—	4
合計		553	602	585	593	578	528	546	443	507

(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 の正極材料に関しては、高容量化、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事例が圧倒的に多い。現在、高エネルギー密度 LIB の正極には、Ni 組成の高い層状三元系酸化物 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) の採用が進んでいる。本討論会でも、これら正極材料のさらなるサイクル特性の向上を狙って酸化物被覆や金属添加を試行した研究の発表が行われている。新規高容量材料として、アニオンレドックス (酸素のレドックス) を利用することにより大きな容量が得られる正極材料 (Li 過剰系層状酸化物正極など) が報告されている。しかし、このタイプの正極固有の問題であるサイクル経過に伴う電圧低下を抑制する有効な手段は示されていない。高容量化の視点からは、今後しばらく層状三元系酸化物正極を中心に研究・開発が進むと思われる。一方、全固体電池の正極材料としての期待から高電位正極材料に注目が集まっている。オリビン型 5V 級高電位正極 (LiCoPO_4) の一部を Ti に置換した $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ti}_{0.05}\text{PO}_4$ は、充電時の構造 (CoPO_4) の安定化し、高い容量とサイクル安定性を

示している。また、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LMN) やオリビン系 LiFePO_4 (LFP) の Fe を Mn に置換した高電位正極に関する研究が報告されている。

LIB 負極材料の研究では、新規な負極材料として、高電位負極、金属 Li 系、Si 系負極材料が研究対象になっている。高電位負極である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) は、優れたサイクル特性を示すが比容量 (175 mA/g) が小さい。本討論会では、LTO の代替材料として、比容量の大きな $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 TiNb_2O_7 、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ が検討されている。負極に TiNb_2O_7 を用いた実用型セルにおいて、容量 (256.4 mAh/g@0.2 C)、レート (174.3 mAh/g@6C) とともに優れた性能が確認されている。金属 Li 負極に関しては、充電後の Li 析出形態制御に関する研究発表が中心となっている。デンドライドを抑制する方法として、濃厚電解液 (Li 塩)、セル内圧力の調整、電界液への添加剤が有効であることが示されているが、まだ基礎研究のレベルに留まっており、実用化には時間を要すると思われる。Si は、現行の負極材料であるグラファイト (372 mAh/g) の約 11 倍の容量 (4,200 mAh/g) を持つことから、高容量負極材料として研究開発が進められている。しかし、Si を単独で用いた場合、充放電サイクルに伴う微粉化、電極の膨張、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。この課題を解決するために、Si/C コンポジット材料等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。本討論会でも、Si/C、SiO/C 等のコンポジット材料を研究対象とした発表が多い。 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ 、 FeSi_2/Si 、Silicon-mesophase graphite、Graphite/SiO、 SiO_2/C 、球状 C-SiO_x のコンポジット材料が検討されている。 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ 負極を用いたセルでは、250 サイクルまで初期容量が維持されている。

電解質に固体電解質を用いる全固体電池は、有機電解液を用いないため安全性が高い。また、バイポーラー化が可能であり、電池のコンパクト化、部品数の削減が可能となる。固体電解質は「硫化物系無機固体電解質」、「酸化物系無機固体電解質」に大別されるが、「高分子」、「高分子複合型」の電解質も研究対象になっている。

「硫化物系無機固体電解質」に関する発表において (全 36 件)、ガラス系 (25 件)、結晶系 (7 件)、アルジロダイト系 (3 件)、ハロゲン系 (1 件) の電解質が対象となっている。硫化物固体電解質粉末は、成型性が高く、加圧プレスのみで $10^{-4}\sim 10^{-2}$ S/cm (室温) の高いイオン伝導性を持つ電解質シート形成できる。そのため、様々な活物質 (正極: NCM811、LCO、負極: Si、Si-C/SiO-C 混合、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、Li 金属、Li-In 合金) を用いてセルを作製し、その電気化学特性が調べられている。作用極に Si-C/SiO-C 混合系塗布電極、固体電解質に $\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ($75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$)、対極・参照極として Li-In 合金を積層した後に加圧プレスすることで作製した全固体電池において、非常に高い容量 (2000 mAh/g-(Si+SiO)) が確認されている。また、 $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ で表面改質した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)、 LiNbO_3 を被覆した NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) を混合して作成した複合体を正極として全固体電池 (負極: Li-In、電解質: LGPS) において、バルク電極と同等の容量 (168 mAh/g) が確認されている。

「酸化物系無機固体電解質」を用いた全固体電池は、ウェアラブル用途などの小型電池として商品化が進んでいる。「酸化物系無機固体電解質」に関する発表において (全 13 件)、ガーネット系 (6 件)、NASICON 系 (4 件)、ペロブスカイト系 (1 件)、ガラスセラミック系 (1 件)、ガラス系 (1 件) の電解質が対象となっている。硫化物系無機固体電解質と比べるとイオン伝導性が低く、成形性も劣ることから、セルの大型化に向けた電解質シートの作製方法に関する研究発表が多い。電解質として Li-Al-M-P-O 化合物 (NASICON

型)、正極として $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ (LCPO)、負極として Ti 系酸化物を用いた 3 V 設計値の積層型電池において、550 μAh の放電容量 (現行の液 LIB の体積エネルギー密度の 10 分の 1 程度) が得られており、今後、様々なアプリケーションが期待される。

正極に硫黄を使用するリチウム硫黄 (Li-S) 電池は、理論容量が 1,672 mAh/g と極めて高く、次世代の二次電池の有力候補の一つとして研究が進められている。電界液を用いた場合、充放電反応時に反応中間体である多硫化リチウム (Li_2S_x) として電解質溶液中に溶出し、正極容量が低下するという欠点があった。この問題を解決する方法の一つとして、固体電解質の利用が挙げられる。本討論会でも、固体電解質を用いたリチウム硫黄 (Li-S) 電池の研究発表が中心となっている。

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。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 Li_2O_2 が原因である。この対策として、正極電極の検討が行われており、Metal-N-C 結合を有するカーボン材料、 MnO_2 ナノシート (Mn-NS) /ケッチェンブラック (KB)、CNT シート-ガス拡散層空気極が検討されている。

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。全固体電池に関しては、良好な電極・電解質の界面作成技術が向上し、現行 LIB の性能に手が届くところまできている。また、固体電解質を用いたリチウム硫黄 (Li-S) 電池の実用化も進められている。

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。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るべく、定点活動 (電池技術動向のアンテナ活動) を継続していきたいと考えている。

以上