

大阪科学技術センターでは、平成4年10月に「アドバンスト・バッテリー技術研究会」を設置し、産学官の新型二次電池に関心をもつ研究者・技術者相互の連携を深め、新型二次電池に関する学術ならびに技術の進歩向上に資する諸活動を長期的な視点で展開しています。

アドバンスト・バッテリー技術研究会では、平成26年1月28日(火)にメルパルク京都で公開シンポジウム「次世代電池革新技術の最新動向と将来展望」を開催しました。本会の会長である京都大学 教授 内本喜晴氏の基調講演に始まり、全個体電池 (Li,Na) について大阪府立大学 准教授 林晃敏氏、ナトリウムイオン蓄電池用電極材料について東京理科大学 講師 藪内直明氏、リチウム空気二次電池について物質・材料研究機構 主幹研究員 伊藤仁彦氏、ポリアニオン化合物正極を用いた高容量マグネシウム二次電池について京都大学 助教 折笠有基氏にご講演をいただき、各次世代電池における最新の研究・開発動向や課題についてご紹介いただきました。本レクチャーレポートは、内本喜晴氏のご講演を要約したものです。

アドバンスト・バッテリー技術研究会 公開シンポジウム

「次世代電池の革新技術と最新動向」

京都大学 大学院人間・環境学研究所 相関環境学専攻 教授
アドバンスト・バッテリー技術研究会 会長

内本 喜晴 氏

蓄電池というのは最近非常に注目されています。特に二次電池（蓄電池）は蓄電デバイスとして、そのものでエネルギーを生み出すわけはありませんが、これからの高度のエネルギー利用システムを考えた場合にエネルギーを一度貯めて、使いたい時に効率的な使い方をする、ということが求められているということです。

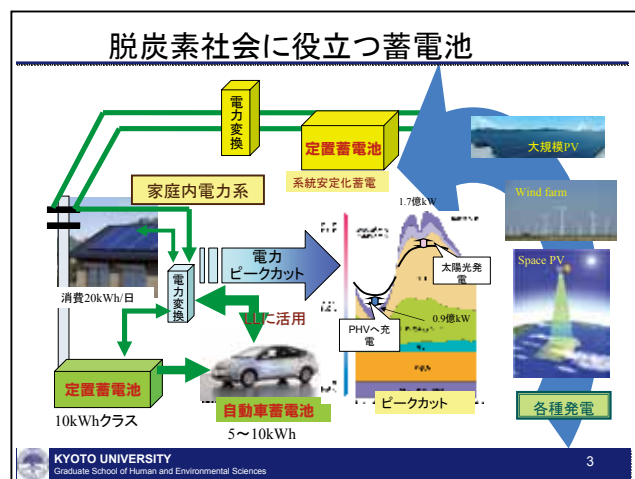
例えば、家庭において燃料電池や太陽光発電と定置用蓄電池を組み合わせたホームエネルギーマネジメントシステム（HEMS）の中で、家の中のエネルギーの最適化を行うということがあります。

また、応用分野として非常に重要なのは移動体用で、電気自動車やプラグインハイブリッド自動車には蓄電池というのは欠かせないデバイスです。

これらのために、さらに蓄電池の性能を上げ

ていかなければいけないということで、活発な研究開発が行われています。

また、太陽光や風力などの自然エネルギーから電気エネルギーを作り、電力系統に接続した場合に、電力系統そのものが不安定化する可能性があり、その安定化には大規模な蓄電池が必要です。先ほどのHEMSに使う定置用蓄電池や自動車用の蓄電池もあわせて、ロードレベリ



ングつまり電力負荷平準化に活用するというふう
に、いろいろなシステムの中で蓄電池が使わ
れようとしており、その中では色々なタイプの
蓄電池が必要となります。

蓄電池というと、どうしても車載用の蓄電池
の用途を念頭に考えて、高エネルギー密度ある
いは高出力密度等を最優先にする場合が多いわ
けですが、それ以外にも先程述べたような定置
型を含めた色々な用途で使う場合には、コスト
削減の方が大事な場合もあります。特に大規模蓄電する
ときには、エネルギー密度よりコストや寿命が必要に
なってくるわけです。

1つの蓄電池のタイプで、
エネルギー密度が高く、し
かも安くて寿命もあって
レートもとれる、というもの
があればもちろんいいわけ
ですが、なかなかそういう電
池系がないというのが実情
です。用途によって色々な要

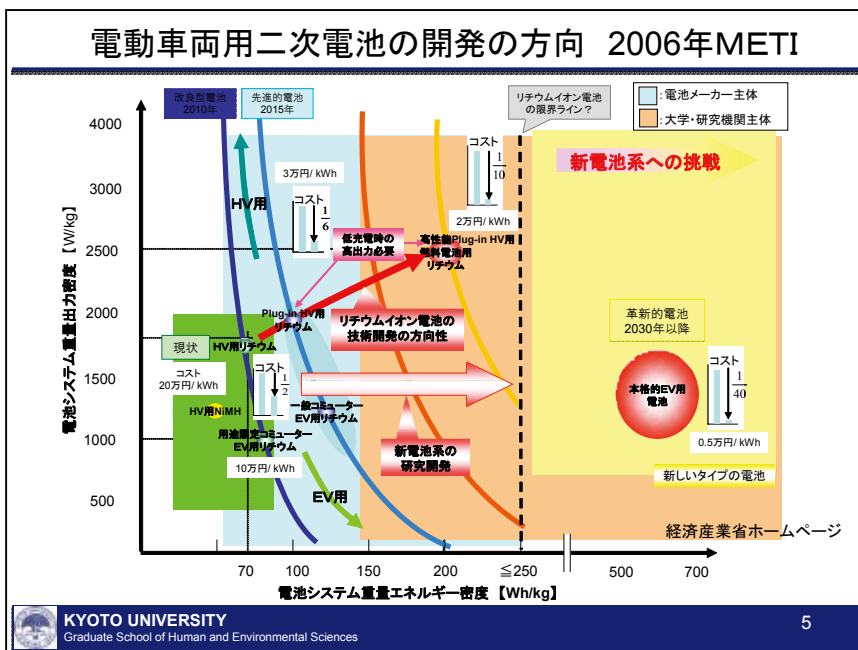
求性能が異なるということで、さまざまな電池
系がこれから市場に出てくると考えられます。

例えばナトリウムイオン二次電池が最近注目
されて研究が活発化していますが、これの1つ
のメリットとしては、次の世代の用途を考えた
ときに、リチウムのような自然的にあまりない
ものではなくて、ナトリウムのように資源的に
多数あるものを使うことによって低コスト化が
可能となることであり、これは非常に重要な
ファクターとなります。また、大規模蓄電の場
合は、先ほども言いましたがエネルギー密度は
それほど高くなくてもよく、レドックスフロー
電池に代表されるようなフロー電池系というの
も盛んに研究されています。フロー系について
も、これから大事な電池系になってくると考え

ています。

これは車両用二次電池の開発ロードマップで
す。2006年に経済産業省でまとめられたもの
で、横軸が電池のシステム重量エネルギー密度、
縦軸が電池システム重量出力密度になっていま
す。両方の密度が高いものはなかなか無いわけ
で、どうしてもこういうカーブとなります。

電動車両用リチウムイオン電池の技術開発が
目指す、高性能プラグインハイブリッド用リチ



ウムイオン二次電池には、電池システム重量エ
ネルギー密度も必要ですし、電池システム重量
出力密度も必要な領域になります。

リチウムイオン二次電池の場合は、リチウム
の入るサイトが決まっていますので、どう考え
ても 250Wh / kg を超えられないと考えられ
ています。そこで、いわゆる革新電池が研究開
発されており、その重量エネルギー密度は、
500 ~ 700Wh / kg です。リチウムイオン二次
電池のこの限界を2倍・3倍突破して、そのか
わり出力密度はそれほど必要ではないというわ
けです。

そして、コストとしては40分の1となる
5,000円 / kWh というかなりチャレンジング
な目標が掲げられています。これらの値は車載

用の二次電池ですので、定置用に限りましては重量エネルギー密度をこれほどとる必要はなく、そういう意味でまた開発の方向というのも変わってくると思いますが、車載用に関しては現在もこのような目標が掲げられているわけです。

さまざまなタイプの蓄電池が検討されていますが、まずはリチウムイオン二次電池の延長線上でエネルギー密度をできるだけ増やしたいというのが当然の欲求です。

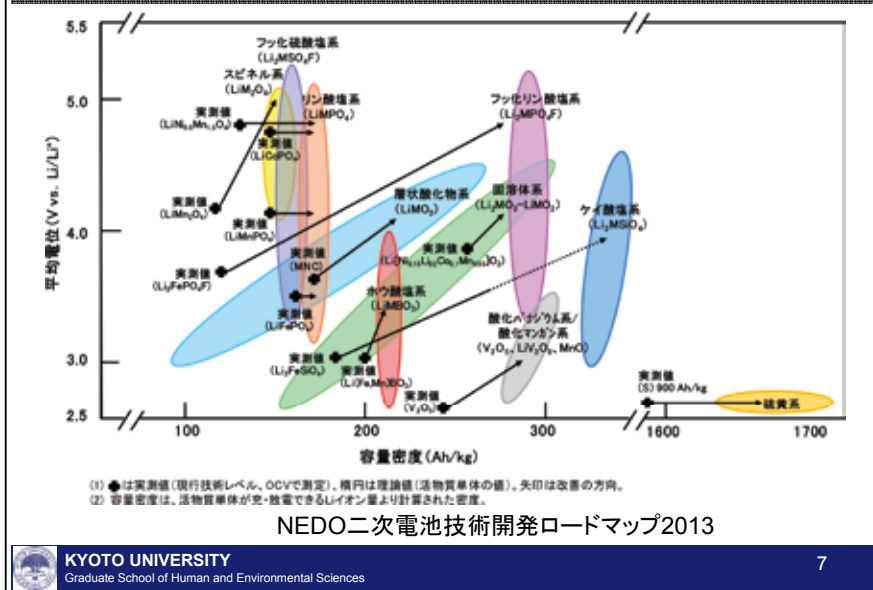
正極に関しましては、なかなか容量的に大きくできません。そのため、この限界を突破しようということで酸素の還元反応を使います。つまり空気電池に持っていくとか、あるいは硫黄を使うというような形にどうしてもなってきます。

負極に関しましては、現在のグラファイトから、究極ではリチウムメタルというものがあるわけですが、安全性の問題などなかなか難しい問題もあります。その間を埋めるものとして、色々な合金系があるということです。

これは去年出された NEDO の二次電池開発ロードマップのうち正極材料の技術マップです。横軸に容量密度が書かれています。縦軸がリチウムに対します平均電位が書かれています。現状、層状岩塩も電位を上げていくことによって容量が稼げるというところなんです。

さらにもっと容量を増やしてエネルギー密度を上げようしますと、例えばリチウム過剰系です。固溶体系が非常に活発に研究されていますし、また、多電子移動を使うようなタイプ、例えば $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ のようなもの、これは鉄が

リチウム二次電池の正極材料の技術マップ



2価から4価まで2電子使えるとここまで大きくすることができます。また、同様に $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ というものもあります。このようなフッ化、あとリン酸塩系の場合は同様に2電子使うと、ここまで大きくすることができるということです。このようなものが現在のリチウムイオン二次電池の正極のある意味延長線上として研究されている、直近の材料であるということになります。

また、もっと容量を増やそうと思えば、このような酸化物とかポリアニオン系では少し無理ですので、どうしても硫黄系とかそういうものになってきます。

もっと容量が大きい材料で盛んに研究されているのが、リチウム過剰系と呼ばれる材料です。 Li_2MnO_3 という材料で、低温で焼成すると非常に容量が大きくとれるということが示されています。

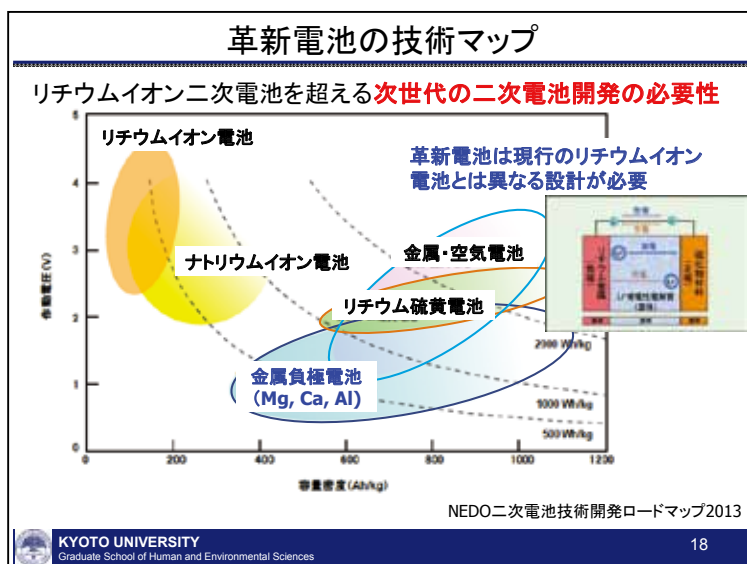
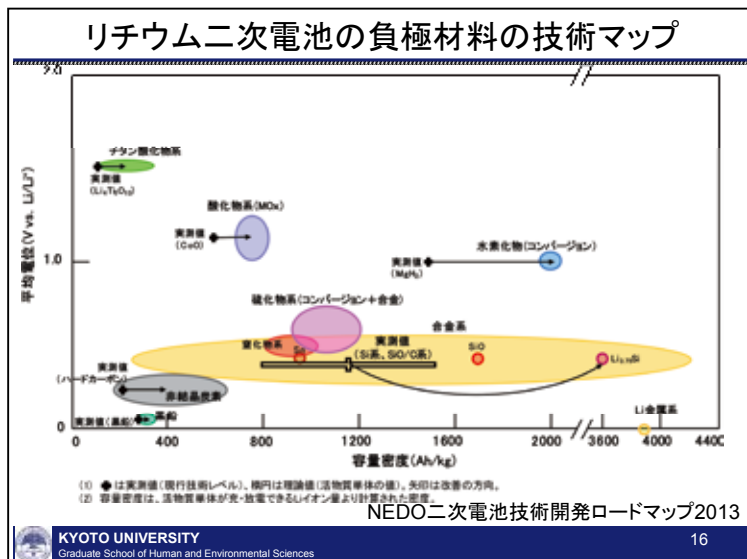
リチウムイオン二次電池の次のタイプの正極ということで、硫黄系が容量が大きくなります。リチウムイオン電池の場合は4ボルトぐらいですが、リチウム硫黄電池の場合は2.4ボルトぐらいしか出ません。しかし、硫黄は軽いので、

キログラム当たりで比べますとリチウムイオン電池に対してかなり優位性を持っています。ただ、この材料系に関しては、硫黄だけだと電子伝導性が低いという部分があります。あと、1回電解質を使った場合には、 Li_2S とSの硫黄の間のレドックスの間の部分で多硫化物の形で溶けるといいう問題があって、ここが硫黄における非常に大きな問題になっています。

それに関しましても、炭素を複合化することによって炭素の中に封じ込めて、電子導電パスもきちんと炭素でつくると、かなり硫黄にしては容量劣化がなくて容量が大きい材料系ができたという報告がなされています。

負極に関して、現在、盛んに研究開発されているのがシリコン系です。シリコンに関しては、普通の大きな粒子を使った場合、リチウムを吸蔵すると体積の急激な膨張が起きます。どんどん微細化していくという問題が起りますが、これを例えばナノ化するか、あるいはグラフェンに代表するようなナノ材料と複合化することによって膨張・収縮を抑えとか、このあたりの研究開発により、安定に充放電できるようなものが活躍を期待されています。

以上のようなことにより $250\text{Wh}/\text{kg}$ のエネルギー密度は突破する可能性があるのですが、 500 とか $700\text{Wh}/\text{kg}$ までにはなかなか到達できません。そこで、金属空気電池であったり、リチウム硫黄電池であったり、あるいは多価金属負極を用いる電池系、こういったものと容量密度が非常に大きいので、 500 とか $700\text{Wh}/\text{kg}$ などの目標を突破する可能性があるということで検討されています。金属空気電

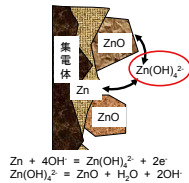


池は、負極にリチウムを用いた場合に非常に高い電池電圧を示します。ナトリウム、マグネシウム、アルミニウムも同様で、これらは非水系電解質を用いた電池です。

一方、最近特に海外で水系の金属空気電池がかなり活発に研究されており、最も研究されているのが亜鉛空気電池です。これは体積当たりで考えるとリチウムとかマグネシウムに匹敵するだけのエネルギー密度を持っています。そういう意味で車載用として考えた場合はかなり魅力的な電池系だということになります。問題は電極構造がどんどん変わってサイクル劣化が起るといことです。メリットとしては水素過電圧が高いということになります。

亜鉛空気電池の問題

亜鉛-空気電池



溶解析出反応により反応が進行するために、高速充放電が可能である反面、電極構造変化が進行し、サイクル劣化が起こる。

水素化電圧が高い他の金属との複合化が困難

鉄空気電池も、充電のときに水素発生が起こりやすいという問題と、放電のときに鉄の表面に水酸化物と酸化物の被膜ができ、うまく放電しないという問題点があります。ただ、このような電池系も最近見直されてきているということで、1つの選択肢になろうかと思えます。

リチウム空気電池はエネルギー密度が非常に高いこと、軽量であるなどのメリットもあり、非常に多くの研究がなされています。

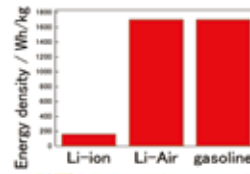
リチウム空気電池には2つのタイプがあって、海外を含めて多くの研究は非水系の電解質を用いたリチウム空気電池です。これは空気極で Li_2O_2 が析出します。

もう1つは水系のタイプで、その場合はリチウム負極と接触できないので、隔膜が必要になります。水系の酸素還元反応に関してはアルカリ性水溶液中での酸素還元反応なので、酸性系に比べて非常に速度論的に有利になります。ただ、どうやって生成物をためておくかということは同じく問題になります。

非水系の場合、1つは酸素バリア反応が遅くて過電圧が大きくなります。レートの問題がやはりあることと、エステルなどの溶媒を用いた場合は充電時に溶媒分解が起こるといった問題もありますが、最近これも安定な溶媒を使って問題を解決しようとされており、いろいろ性能の向上が見られています。

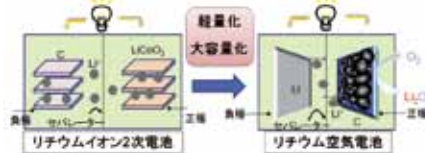
固体電池については、固体電解質を使った全

リチウム空気電池(Li-Air)



リチウム空気電池のエネルギー密度はガソリンに匹敵

電気自動車の電源に期待



固体電池の実現可能性が出てきたというのは、導電物が水系よりも比率で考えるとより大きな材料系が出てきたということで、バルクの放電に関しては全く問題がない材料系が出てきました。

なぜ金属負極電池か？

エネルギー(Wh) = 容量(Ah) × 電圧(V)
 電位が低いと、有機電解液が不安定 → 長期安定性に問題の可能性
 電位ではなく、多価反応を利用することによって高エネルギー密度化をはかる

| metal | Melting Point | Valence change | Specific charge [mAhg ⁻¹ , mAhcm ⁻³] | Electrode potential [V vs. SHE] | terrestrial abundance |
|-------|---------------|----------------|---|---------------------------------|-----------------------|
| Li | 180°C | 1 | 3862, 2062 | -3.05 | 0.006 |
| Na | 98°C | 1 | 1166, 1132 | -2.71 | 2.64 |
| Ca | 850°C | 2 | 1337, 2073 | -2.866 | 3.39 |
| Mg | 650°C | 2 | 2205, 3837 | -2.38 | 1.94 |
| Al | 660°C | 3 | 2980, 8043 | -1.662 | 7.56 |

高いエネルギー密度 豊富な資源、低コスト
 Ca, Mg, Al金属を用いると、高安全性・高エネルギー密度な電池が出来る
 Li金属を用いる場合は、無機電解質を用いた全固体化が必要

そして硫黄系の電解質を使うと、固体と固体の接触、電解質と活物質の接触が非常にうまくとれるようになってきています。この辺りがやはり非常に研究開発が進んできた1つの理由だと思えます。あとは、界面でうまく反応するような、今では反応生成物ができないような工夫もなされてきたということです。

もう1つのタイプは多価イオン電池ですが、例えばマグネシウム、カルシウム、アルミニウムなどを使いますと、多電子移動しますので負極の容量が大きく取れます。また、資源的にもたくさんあり、融点が高いため安全性にも全く問題がないということです。

以上、現在のリチウムイオン二次電池の開発の動向と革新電池の開発の動向を述べました。現

在はリチウムイオン二次電池の作動原理の中でも正極、負極、電解質の開発が行われていて、これは着実な成果があらわれています。500とか700Wh/kgのシステム重量エネルギー密度を持つ全く違った作動原理の電池系は今さまざまなタイプのものが並列して検討されています。ただ、それぞれの電池系に関してはまだ実用化という観点では多くの問題点があり、基礎的な反応機構の解析を基盤とした材料の開発と電池系の確立が必要とされています。

また、車載用途だけではありませんので、大型の蓄電池用途としてはスマートグリッドなどでの用途というものが、これから出てくると思います。それに対しては、エネルギー密度だけでなく、ほかにもいろいろな特性が必要とされますので、さまざまな電池が開発されて市場に出されてくると考えています。

【用語説明】

リチウムイオン電池

負極に炭素材料、正極にリチウム含有金属酸化物、電解液に有機電解液を用いた高エネルギー密度電池

ナトリウムイオン電池

正極にナトリウム含有金属酸化物を用いた電池。ナトリウムは日本においても無尽蔵で安価な資源。

空気電池（金属空気電池）

金属を負極活物質、空気中の酸素を正極活物質とした二次電池。

リチウム硫黄電池

負極にナトリウム、正極に硫黄、電解質にフェインセラミックスを用いた二次電池。

全固体電池

有機電解液を不燃性の無機固体電解質に置き換えた安全性の高い電池。

次世代電池の革新技術と最新動向

- 高エネルギー密度化を目指し、現在のリチウムイオン二次電池の作動原理の中での正極、負極、電解質開発が行われており、着実な成果が上がっている。
- 2030年目標の500-700 Wh kg⁻¹のシステムエネルギー密度をもつ電池系は、リチウムイオン二次電池の延長線上にはなく、新しい作動原理の電池系の確立が要求されている。
- 空気電池（亜鉛空気電池、リチウム空気電池等）、全固体電池、多価金属電池などの電池系が検討されており、活発に研究開発が行われている。
- それぞれの電池系の実用化には、まだ多くの課題が残されており、基礎的な反応機構解明を基盤とした材料の開発と電池系の確立が必要となる。
- 次世代の蓄電池用途としては、エネルギー密度だけでなく、コスト削減、高寿命、レート特性の向上など、用途による要求性能が異なり、様々な電池系が市場に出されると考えられる。



KYOTO UNIVERSITY
Graduate School of Human and Environmental Sciences

30



【講師紹介】 内本 喜晴 氏

京都大学 大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻 教授

- | | |
|----------|--|
| 1987年 3月 | 京都大学 工学研究科 工業化学専攻 修士課程 修了 |
| 1987年 7月 | 京都大学 工学研究科 工業化学専攻 博士課程 退学 学位 工学博士（京都大学 1991年3月） |
| 1987年 8月 | 京都大学 工学部工業化学科 助手 |
| 1993年12月 | 日本学術振興会 海外特別研究員 アメリカ合衆国 ペンシルバニア大学 研究員 |
| 1996年 1月 | 京都大学 大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻 助教授 |
| 1996年 4月 | 京都大学大学院エネルギー科学研究科 エネルギー基礎科学専攻 助教授 |
| 2000年 8月 | 東京工業大学 大学院理工学研究科 応用化学専攻 助教授 |
| 2005年 4月 | 京都大学 大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻 助教授 |
| 2007年 4月 | 京都大学 大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻 教授 |
| | 現在に至る。 |