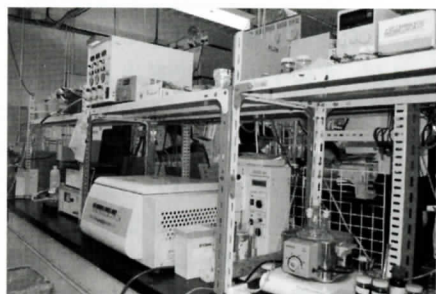


# 中小企業のリチウムイオン電池 材料開発を支援

## 神奈川大学新型電池オープンラボ



1928(昭和3)年に横浜学院として創立された神奈川大学は、現在7学部20学科2プログラムと大学院9研究科を擁する総合大学だ。横浜キャンパス、湘南ひらつかキャンパスに1万8,000名余の学部生と約442名の大学院生が在籍している。2028年の創立100周年に向け、2021年4月には「みなとみらいキャンパス」の開設が予定されており、これを契機として全学部を横浜地区に集結し、集積のメリットを活かした新しい研究と教育を創造する「キャンパス新総合計画」なども進められるなど、地域連携、産学連携における知の拠点として期待がもたれている。

この神奈川大学でリチウムイオン電池を中心に研究する、工学部物質生命化学科の松本太教授の研究室は、自らリチウムイオン電池、燃料電池の電極材料などの開発に取り組む一方、2013年より中小企業のリチウムイオン電池の材料開発を支援する「神奈川県政策提案事業リチウムイオン電池オープンラボ」を開設、そのオープンラボが2018年に「神奈川大学新型電池オープンラボ」となった。共同研究や材料評価支援などを通じて、大学だけではなし得ない興味深い成果を上げている。

### [立派過ぎない、ちょうど良いサイズ感]

「オープンラボ」なんていうと、何か立派な建物があるんじゃないかと想像して来られる方がいますが、うちにはそういったものはありません」と笑いながら話してくれたラボ長の松本太教授。あくまでもラボ貸しのような形で研究室の所有す

る装置や大学の共用設備を利用して、リチウムイオン電池の材料開発に参入したい中小企業との共同研究を行う、というのが松本研究室の運営するオープンラボだ。

設備も大学の研究室としては必要充分以上のものであるが、大企業や国立研究所の設備には遠く及ばない。しかしこれが、まったく違う分野からの参入組や、あるいは設備も何もないところから研究を始めた中小企業にとっては、まさにちょうど良いサイズ感。電池に関する基本的な部分を指導してもらい、またオープンラボ主催の勉強会にも参加しながら、気軽にアイデアを試せる場となっている。

2010年に設立された松本研究室は、もともとリチウムイオン電池の研究で知られた同大・佐藤祐一名誉教授の研究室を引き継いだもの。アメリカでの研究生活が長く、帰国後にほとんど研究機材を持っていなかった松本先生のために佐藤教授が遺してくれたものがベースとなっている。こうした機材を利用して、2013年から神奈川県への支援も受け、オープンラボをスタートした。

### [急激な開発競争の中、データ提出要求に対応できない企業が続出]

この研究室がスタートした2010年前後は、ちょうど各企業が電気自動車にビジネスチャンス

見出し、動き始めた頃と重なる。同年には日産からリーフが発売され、その動きに拍車をかけた。「あまりに開発競争が活発すぎたために、電池メーカー側では持ち込まれた材料のデータを取る余裕がなくなり、材料メーカー側で詳細なデータの提出を求めたんですね。しかし急にそういわれても、アイデアはあるけれども設備の導入資金はない、また専門業者に外注する資金もないというケースが、主に中小企業で続出したのです。

こういった話をあちこちで聞いてきた佐藤先生が『私の後任者はまだ特定企業と組んでいない。早く相談してみたら?』とお話をされたらしく、一時期かなりの数の相談が寄せられました。それならいっそ、まとめて何かできないかということで、神奈川県助成でとりあえず2年間、オープンラボをやらせてもらうことになったわけです」(松本教授)。

研究室にはグローブボックスや電気炉、フィルムコーター、一定温度で電池の充放電を繰り返し、電池の性能低下を評価する充放電装置、消火設備を備えた冷温庫、インピーダンスの測定装置などが並ぶ。また透過型電子顕微鏡、材料の電子状態を測定するXPS(X線光電子分光法)、物質の含有割合を測定するICPSなどの分析機器は、大学の共有設備を利用する。1台数億円もする高価な装置はないが、“最初に必要になるけれども、なかなか中小企業が買えないような装置”を優先的に揃えた。基本的にデータを渡すだけの委託研究はせず、大学に来てもらって一緒に研究を行うことを条件としている。

まずは電池の作り方を指導し、大学側の用意した材料で標準的な数値が出るまで練習してもらう。作り方の基礎をマスターしたところで、企業が持って来た材料や装置を使い、本来やりたかった研究をしてもらう。それにより大学側も、共同研究のテーマや産学連携の機会を得られる。自己資金での研究を希望する企業もあるが、できればNEDOのプロジェクトなどに応募して、徐々にレベルアップさせていくスタイルをとることを勧めている。

## 【材料開発と、材料に加工を施す研究の両面から電池性能向上を図る】

オープンラボでは現在、リチウムイオン電池を中心に、燃料電池、めっき、光触媒などの研究を行っている。リチウムイオン電池の研究では、正極材料を中心に材料自体の開発と、材料に加工を施す両方の観点から性能向上を図っており、時にそれぞれが横断的に連携し、課題を解決する。

現在、取り組んでいる研究の柱は、佐藤研究室時代から引き継がれた①リチウム過剰系固溶体正極材料の研究と、オープンラボにて企業との共同研究を行う、②正極に水系バインダーを適用するための表面コーティング、③正極に穴あけ加工を施したエネルギー移動型ハイブリッド電池での性能向上、の3つ。以下に詳細を解説する。

### ●リチウム過剰系固溶体正極材料

$\text{LiMO}_2$ と $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ からなるリチウム過剰系固溶体正極材料(LLO)は、2.0~4.8Vの電位範囲で充放電を行うことで、従来の正極材料( $\text{LiCoO}_2$ : 148mAhg<sup>-1</sup>、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ : 160mAhg<sup>-1</sup>、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ : 199mAhg<sup>-1</sup>、 $\text{LiFePO}_4$ : 165mAhg<sup>-1</sup>)より格段に大きい250mAhg<sup>-1</sup>以上の容量を示すことから注目されている。これはその特殊な構造ゆえ、通常材料中のリチウムを1とすると、リチウム過剰系材料の場合は1.2になることによるもの。結果として電池の状態が2倍近い容量の増加が見込めるため、現段階における最もポテンシャルの高い材料と考えられるが、その一方で通常より多い量のLi<sup>+</sup>イオンが抜けるため、ちょうど屋根の支柱が抜けてしまったような形で遷移金属酸化物の構造が壊れ、大幅な放電電圧の低下が起こることが問題となっていた。

電気自動車用電池の場合、10年程度は99.9%の性能を維持することが求められる。そこで同研究室では、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-y\text{LiNi}_{12}\text{Mn}_{12}\text{O}_2-(1-x-y)\text{LiNi}_{13}\text{Co}_{13}\text{Mn}_{13}\text{O}_2$ という材料について、さまざまな評価を行っている。組成を変えたLLOサンプル75個を共沈法と焼成から合成し、放電容量、放電容量保持率、平均放電電圧、重量エネルギー密度、レート特性のカソード性能などを評価したところ、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.208}\text{Li}_{0.183}\text{Co}_{0.033}\text{Mn}_{0.575}]_2\text{O}_2$ という材料で、充放電

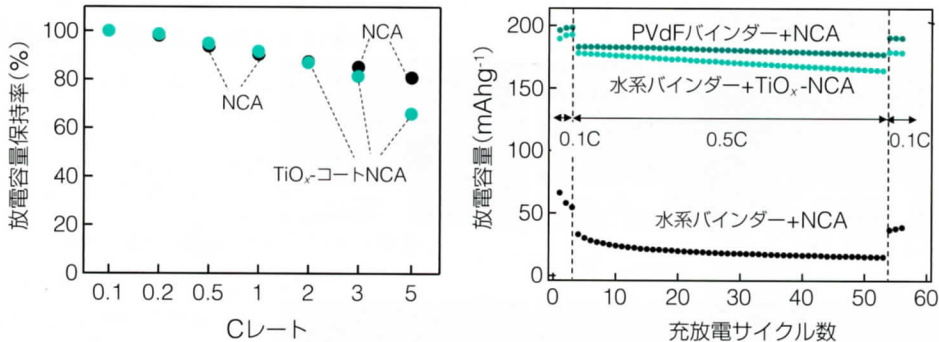


図1 水系バインダー用表面コーティングの評価

左はTiO<sub>2</sub>-コートLiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Al<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(NCA)およびNCAカソードのレート特性、右は活物質水系スラリーを7日間放置後、そのスラリーを用いてカソードを作成した場合のTiO<sub>2</sub>-およびNCAカソードの充放電サイクル試験結果。

過程の全ての範囲でマンガンイオンの酸化数が+3.5以上にあり、Li<sup>+</sup>イオンが抜けた後も遷移金属酸化物の高い安定性を確認できた。また総合的に最も高いカソード性能を確認できたが、それでもまだ100サイクルで85%程度に落ちてしまうため、課題は多い。

こうした地道な研究は近年企業ではなかなか行いきれない状況もあるが、一方で大学としては学生に材料評価のプロセスを学ばせる好適なテーマであることから、同研究室ではこうした材料研究は大学の役割と自任して研究を進めている。

●水系バインダー使用のための表面コーティング

材料を加工してリチウムイオン電池の課題を解決する研究の一つに、電極作製時の環境適用性向上を目的として、耐水性が低い正極材料でも水系バインダーを使用できるよう、TiO<sub>2</sub>で粒子表面をコーティングし耐水性を付与する研究がある。

リチウムイオン電池の電極製造過程では、正極材料を有機溶媒に分散させて塗布し蒸発させ、残ったものが表面に塗布される方法がとられているが、活物質スラリーを調製する際に生殖毒性のある有機溶剤N-メチルピロリドン(NMP)が用いられており、人体に入ることのないよう、乾燥工程で蒸発するNMPを完全回収しなければならない。こうしたプロセスが、電池の価格アップや環境上の問題へとつながっている。

解決法として水系バインダーの使用が提案されているが、高性能正極材料の中には水に触れることでLi<sup>+</sup>および遷移金属イオンが溶出してしまい、

正極性能を大きく損失してしまうものがある。そのため、正極粒子表面が水に触れず、かつLi<sup>+</sup>イオンの正極材料への出入りを阻害しない表面層を形成しうる表面コーティングが求められていた。

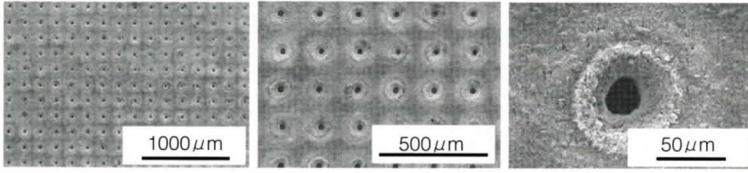
これもオープンラボへの参加企業により持ち込まれたテーマ。共同研究ではチタン酸化物、アルミニウム酸化物、カーボンを用いてコーティングを検討し、その中でチタン酸化物のコーティングが十分な耐水性能を付与することを確認している。また実験から、この層が薄く、水を通さず(正極材料粒子の水系スラリーを7日間保存後は完全に放電容量が観察されなくなるが、コーティングを施したものは7日間浸漬後も十分な耐水性を保持)、Li<sup>+</sup>イオンを通す特別な層である(コートをしていない正極材料とほぼ同等の性能を示しているため)と考察できた。観察からTiO<sub>2</sub>のコーティング層がTiO<sub>2</sub>の結晶構造を示しておらず、正極粒子の結晶構造に即してエピタキシャル的に成長していることがLi<sup>+</sup>イオンを通過させる理由と考えられるが、このチタン酸化物のコーティング層の組成や構造について詳細な検討を行っていくという(図1)。

●穴あき加工正極材料を用いたリチウムイオン電池の高出力化

もう一つの加工付加例として、正極材料にピコ秒パルスレーザーを用いてマイクロメーターサイズの貫通孔を無数にあげ、高出力化を可能にする研究が行われている。

正極材料の結晶構造の中をLi<sup>+</sup>イオンが通過す

入射面



出射面

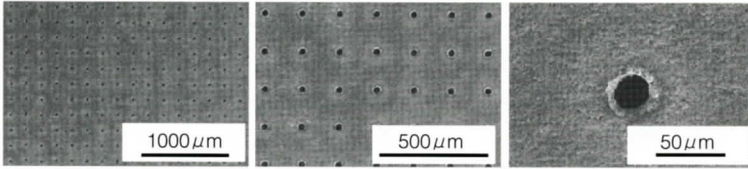


図2 穴あき加工LiFePO<sub>4</sub>電極のSEM像

る場合、基本的に固体だと通過速度は遅くなる。しかし貫通孔に浸透した液体を通過する場合は明らかに固体通過時より速度が上がり、それだけLi<sup>+</sup>イオンの供給が早く進む。このアイデアは以前からあり、厚さ20μm程度の箔状の電極に針状のもので穴をあけるなどの実験例が単発的に報告されたが、電極が塗工、乾燥、組立と進む製造ライン中で、塗工後に1秒間で数万個もの穴をあけることは容易ではないため、それが実現を妨げていた。

同研究室では正極：LiFePO<sub>4</sub>(LFP)、負極：グラファイト電極でレーザーを使った開口法での実験・評価を行っている。LFP正極に負極を挟み込み3層フルセルの穴なし電極、穴あき集電体電極、穴あき加工電極の3種類のラミネートセルを製作、ポリゴンミラーを高速で回転させ、ピコ秒パルスレーザーを回折光学素子などで分岐させる方法で開口率1%、平均開口径20μmの大きさの穴をあけた。これを-10℃、25℃両方の環境下で容量保持率を評価したところ、穴あき加工電極を用いた電池が最も優れた値を示したという(図2)。

同研究ではレーザーを扱う企業との共同研究で、電極の破損もなく、また実際の製造ライン上を想定した穴あけ加工や評価を実現できた点が大きなポイントとなっている。

**【専門家では思いつかない発想があるから、面白い】**

このうち電極の穴あけ加工は、新潟県の企業か

らもたらされたテーマだ。松本教授いわく、「もしこれが成功すれば、市販の電池の電極全てに穴があくのではないかというほどのインパクト」があるという。しかし実はこの研究は、持ち込まれた当初は正極ではなく、セパレータに穴をあけるというものだった。それだと、リチウムの金属が析出するデンドライトが成長し、負極と正極を短絡させてしまう問題がある。松本教授によれば「これでは無理ですよとお話ししましたが、どうしてもやってみみたいという熱意が強く、しばらくは見ているしかありませんでした。あまりに何度も実験が繰り返されたので、さすがに何か別の応用展開を考えないといけないと思い、こちらから提案をしてみました。そうした研究が結果的に大きな成果につながりそうなので、世の中分らないものですね。企業側にとっては我々の提案が転機になったでしょうし、我々もこの企業のレーザー加工技術がなければ、アイデアを実現することは不可能でした。その意味では、このオープンラボを通じた出会いが大きな成果につながっていくという面はあると思います」。

[MEMO]

神奈川大学新型電池オープンラボ

▼横浜市神奈川区六角橋3-27-1

☎045-481-5661 (内線3885)

e-mail fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/matsumotolab/index309.html

## 全固体系への対応なども始めています

神奈川大学工学部物質生命化学科 教授

神奈川大学新型電池オープンラボ ラボ長

松本 太氏に聞く

——オープンラボには、現在何社くらいの企業が参加していますか？

**松本** 今は定期的に来てるところが5社くらい。あとはゆるいお付き合いのところも5社くらいですね。メンバーも入れ替わりつつやっています。

実験結果次第では、材料のチューニングも必要になるので「一度、社に戻ってやってきます」というところから何か月も連絡がなくなる、といったことも時々あります。そのままフェードアウトする人もいれば、また戻ってくる人もいて、最初期の頃に来ていた人が、先日何年かぶりにまた戻ってこられた、といったこともありました。

神奈川県助成で始めた事業なので、「神奈川県の企業じゃないとダメですか？」というお問い合わせもいただきますが、県外の企業も参加されています。

——神奈川県下では、海老名の神奈川県立産業技術総合研究所などでも、オープンラボ事業をやっていますね。

**松本** 国立や県立の研究所と競っても所詮規模が違いますので、我々はあえて初歩的な、このラボを必要としてくれるようなところを狙っています。

うちも初期の頃は助成もあり無料でやっていたので、当初は海老名と事業内容が被るということで、心配されたこともありました。しかし今は、向こうがより高度かつ大規模な部分を、こちらは初心者さん用といったように、自然と棲み分けが進んでいます。海老名には電気自動車用の大型試験機などがありますが、うちではそのようなものは扱えません。講演会は相乗りでやっているような形ですし、お互いの案件を紹介したりと、良好な関係になってきています。

——リチウムイオン電池の研究は危険が伴うと思いますが、安全上気をつけている点などは？

**松本** 後片付けなどは基本的に研究室のメンバー



## PROFILE

松本 太

(まつもと ふとし)

1997年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了。2010年神奈川大学工学部准教授に着任。2013年神奈川県政策提案事業リチウムイオン電池オープンラボ長に就任。2016年工学部教授に着任。2018年神奈川大学新型電池オープンラボ長に就任。

が全てやっています。外部から来た人ではよくわからないところがありますので。装置の扱いも特に注意を要するものや、共用の分析機器などは研究室のメンバーが扱います。

また企業が材料を持ち込む際に、どういう物質かを教えていただけないケースがありますが、その場合は安全上の観点からお断りすることがあります。

——今後の展望などは？

**松本** 現在行っている研究のうち、リチウム過剰系の正極材料については、何年かかろうとも長いスパンで何らかの材料につながればと思っています。また水系バインダー用のコーティングはメカニズムの解析、穴あけ電極のほうは穴の大きさや配置と性能との関係を評価、体系化して、実用化へと持っていくことが現在の課題です。

また最近、全固体電池がトヨタの研究などによって現実味を帯びてきましたので、将来的なメリットなどを考えると、今後盛り上がっていく感がありますね。うちの関係企業も関心を持って見ており、オープンラボで勉強会なども行っています。ただ液系から全固体にシフトするとなると、材料や装置などのチューニングもしなければいけません。また幅広い付加設備なども必要になりますので、学生を中心にいろいろ試行錯誤しながら、固体系の性能測定のための準備なども行っています。