

産総研 LINK

技術を社会へつなげるコミュニケーション・マガジン

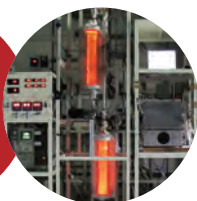
01
2019

JANUARY

NO.22

NEW
TECHNOLOGY

P02



ベンゼンの安定供給と完全国産化を推進
メタンからベンゼンを直接つくる!

Zhang Zhanguo / Koji Kuramoto

BUSINESS
MODEL

P06



毎時10万cm³!で自動車部品の量産化にも対応
世界最高速クラスの
砂型造形用3Dプリンターを開発、商品化

Toshimitsu Okane / Shuji Koiwai /
Yoshikazu Ooba / Yasuhiro Nagai

NEW
TECHNOLOGY

P12



期待広がる全固体リチウムイオン二次電池の実用化
究極に安全な電池への挑戦

Hironori Kobayashi / Kentaro Kuratani /
Toyoki Okumura / Atsushi Sakuda

メタンからベンゼンを直接つくる！

ベンゼンの安定供給と完全国産化を推進



KEY POINT



プラスチックや合成ゴムの原料となる**ベンゼン**の世界的な不足が予測される中、産総研は**石油を使わず、メタンから直接ベンゼンを得る、高効率な循環流動層プロセス**を開発した。ベンゼンの安定供給と**完全国産化を実現**するこの技術は、今、実用化に向けて着実に歩を進めている。



創エネルギー研究部門
炭素資源転換プロセスグループ
上級主任研究員

張 戦国

Zhang Zhanguo



創エネルギー研究部門
炭素資源転換プロセスグループ
研究グループ長

倉本 浩司

Koji Kuramoto

社会に不可欠なベンゼンが足りない！ 新たな生成方法の模索が始まった

「ベンゼン」と聞いても、一般の人はそれがいかに重要なものか、ピンとこないかもしれない。しかし、ベンゼンがプラスチックや合成ゴムなどの原料であることを知れば、私たちの生活に必要な不可欠なものであることが理解できるだろう。

ベンゼンは石油由来の基本原料の一つで、世界で年間4300万トン、日本国内だけでも年間400～500万トンが消費されている。しかし、近い将来、ベンゼンの供給量が足りなくなることはほぼ確実と言われ、欧米ではすでにベンゼン不足が始まっている。日本でも2030年頃から需要が供給を上回り、このままの状況が続けば、不足量はますます大きくなっていくと予測されている。

「その理由は、現在供給されているベンゼンのほとんどが石油からガソリンを精製するときの副産物だからです。世界の人口増加や経済発展に伴って、今後もベンゼンの需要が増え続ける一方、石油が安定的に供給され続ける保証はありません。また、世界的にハイブリッド車や電気自動車が普及し、ガソリンの消費量は減っています。そのうえ、日本の場合は自動車に乗る人も減少しているのです。使われないものはつくられない、ガソリンの生産量は減少し、連動してベンゼンの生産量も減ってしまうのです」

創エネルギー研究部門 炭素資源転換プロセスグループ上級主任研究員の張戦国はベンゼン不足の背景をそう説明する。

現在は90 %以上のベンゼンが石油由来の方法でつくられており、ここ何十年の間、世界中の研究者たちが石油以外の原料からベンゼンをつくる方法を模索し続けてきた。

その成果の一つに、石炭からベンゼンを取り出す方法がある。これはすでに実用化され、中国では試験的なプラントで生産されているが、プロセスの複雑さが課題になっている。石炭をいったんガス化してメタノールを合成し、さらにそれにメタノール転換技術を施し、結果として、エチレン、プロピレン、それにベンゼンの属する「芳香族」の成分を得る。そしてこの芳香族の中からベンゼンを分離・精製する。このような何段階ものプロセスを経てベンゼンをつくるのだ。

実用的な生産効率を達成するためには、単純なプロセスで生産できることが必要である。

1993年に、世界で初めてメタンからベンゼンを直接転換する方法(MTB反応)が報告されると、大きな注目を集めた。直接転換できることに加え、メタンの元となる天然ガス(シェールガスを含む)やメタンハイドレートは石炭より環境負荷が低いこと、また、石油に比べ、埋蔵量の豊富な天然資源であることも魅力的だった。この報告をもとに多くの企業が研究開発に参入したのだが、成果はなかなか出なかった。

産総研は2000年から研究をスタート

産総研がMTBプロセスの研究に着手したのは、報告から数



年経った2000年のことだ。NEDOプロジェクトへの参加がきっかけだった。

「私たちは最初から実用化に照準を合わせ、そのために何が必要か、という観点から研究開発を進めました」と、張は当時を振り返る。

メタンをベンゼンに直接転換するには、酸素を含まない条件下で、メタンをモリブデン担持ゼオライトという触媒で反応させる必要がある。この触媒は細孔をもつ鉱物のゼオライトに金属のモリブデンを固定させたものであり、これを700～800℃まで加熱してメタンと反応させると、メタンをベンゼンと水素に転換できる。

研究チームはメタンと触媒を効果的に反応させる「流動層MTBプロセス」を考案した。炭素資源転換プロセスグループ長の倉本浩司はそのプロセスを次のように説明する。

「触媒のモリブデン担持ゼオライトの粒子を入れた容器の底に、気体は通しても粒子は通さないサイズの穴を開け、そこからメタンガスをゆっくり注入します。何もないと粒子は重力で下に溜まりますが、下から上に昇ってくるガスの力で粒子は浮き上がります。ガスの流速を調節すると両者の力は釣り合い、無重力のような状態が生まれて粒子はその空間で自由に動き回れるようになります。これを触媒粒子の流動化といいます。流動層の中ではガスの流れによって粒子は攪拌され、メタンと触媒をムラなく接触させることができます。その結果、良好な触媒反応が得られ、メタンからベンゼンと水素を効率よく製造できるというわけです」

基本的なプロセスはできた。しかし、実用化のためには、触媒の反応率をさらに30%まで引き上げることが必要とされた。張らはそれを念頭に、さらに地道な改善を続けた。

触媒のバインダーフリー化で 反応率が大幅に向上

触媒の反応率が低いままでは、よいプロセスがあってもベンゼンの収量は上がらない。反応率を高めるためには、触媒の流動性を高くしなければならない。そこで張は触媒をまとめるバインダー（接着剤）の存在に着目した。

「流動性をよくするには、触媒は丸い粒状であることが必要です。当初はバインダーを用いて触媒を丸く整形していました。しかし、バインダー成分は粒状触媒の40～60%を占めることとな

り、もともと反応率が低い上に、バインダーが半分もあったら、反応率はますます下がります。バインダーを使わずに触媒をつくれたら、それだけで反応率は上がると思ったのです」

触媒を使うことで生じる問題がもう一つあった。メタンが反応すると炭素が析出し、それが触媒の表面を覆ってしまい、活性を下げ、やがてMTB反応が進まなくなってしまうのだ。

「触媒が数時間で劣化するのでは、現実には使いものになりません。そこで触媒の長寿命化を目指し、炭素を触媒から効率よくかつ連続的に除去する方法を模索することになりました」

ここで張が取り組んだのが水素を使った触媒の再生方法の開発だった。化学的に考えれば、プロセスにメタンの代わりに水素を入れて反応させると触媒表面を覆っていた炭素は分解され、触媒が再び活性化するはずである。

2011年、産総研は企業との共同研究により、バインダーを使わない高性能触媒と、水素による触媒再生法を開発した。最終的な目標の反応率30%まではまだ遠いものの、実用化の目処はつきつつあった。

二塔式の循環流動層プロセスで 効率のよい連続反応が実現

その後取り組んだのが、連続的に触媒反応を起こし、ベンゼンを常に生成し続けるプロセスづくりだ。先の方法だと、触媒の再活性化を行うと、その間はベンゼンの生成を停止することになり、安定して供給し続けることができなかった。海外の大手石油会社では、触媒ペレットが動かないいわゆる固定層型触媒反応器を何本も並べ、1本ずつ順次メタンを供給してベンゼンを生成し、反応活性が下がるとメタンを水素に切り替え、触媒を再活性化させる方法が試みられていた。しかし、張は最初からこの方法には問題があると考えていた。

「反応させる時間と触媒の再生時間はそれぞれ違いますし、反応時に外から加える熱の量と速度と、再生時に生じる熱の量と速度をそれぞれコントロールする条件も大きく異なります。実際のプラントにおいては、原料メタンと再生用水素ガスとの切り替えはそう簡単には行えません。反応塔（反応容器）と再生塔（再生容器）は、同じものを熱したり冷やしたりするのではなく、温度もサイズもそれぞれに適したかたちで個別に設計すべき

だと考えました」

固定層型触媒反応器を並べるタイプのプラントの弱点はもう一つあった。触媒は使っているうちに劣化するため、数カ月一度、運転を止めて触媒の入れ替えをする必要がある。しかし、プラントは連続稼働させる必要があり、数カ月一度止めているようでは、プラントとして効率が悪すぎる。

「実用化を考えた場合、装置を動かしながら常に古い触媒を抜き、新しい触媒を足していくことで、連続的に運転させ続けられることが重要なのです」

そのような観点から張が構想したのが「循環流動層MTBプロセス」だ。まず、反応塔でメタンと触媒を反応させて、ベンゼンと水素のガスを得る。できたベンゼンと劣化した触媒粒子を再生塔に送り、再生塔上部のサイクロンでガスと粒子に分離。ここでベンゼンと水素を回収し、回収した水素の一部を触媒の再生に

利用する。粒子は再生塔に落として水素と反応させ、再生したら再び反応塔に送る、というものだ。

「私たちは十数年間のトライ＆エラーを経て、触媒を循環させることで反応も再生も同時にできるプロセスを生み出しました。そこに、その性能を最大限に発揮できる温度、圧力、粒子を循環させる速度、再生条件などのノウハウを組み合わせることで、現時点で世界トップの反応率を実現しています」と、倉本は胸を張る。

ベンゼンの安定供給と 完全国産化の実現を視野に

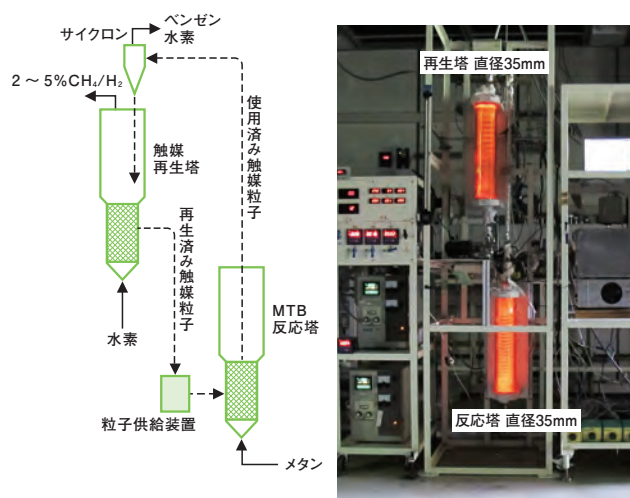
ここまでくれば、コストを含めて総合的な評価ができる段階に入ってきた。しかし、これをもう一歩実用化に向けて前進させるには、現状より一段階大きな試験プラントをつくって実証実験をしていく必要がある。これには企業の協力が不可欠だ。

「石油が今後も安定供給されるとは限りません。その一方、日本でメタンハイドレートの新採掘などが進めば、ベンゼンの完全国産化が夢ではなくなります。そう考えるとこの技術は将来必ず大きく花開きます。化学分野だけでなく、エネルギー分野やその他の分野にもいろいろなチャンスがあると思います」（張）

「この技術は、ベンゼンの安定的供給に加え、国の喫緊の課題でもある環境負荷の低減と炭素循環システムの構築にとっても非常に重要な技術です。この技術の実用化を、企業の皆様のご協力をいただきながらともに実現していきたい、そんなことを夢見しています」（倉本）

世界トップの技術は実用化まであと一歩のところまで来ている。残すは企業との連携だ。

MTB反応に用いる二塔式循環流動反応器の概念図と実装置



ベンゼンの安定供給、完全国産化をぜひ一緒に実現しましょう。お気軽にご連絡を！

産総研 エネルギー・環境領域
創エネルギー研究部門



〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1 つくばセンターつくば西事業所



rief-info-ml@aist.go.jp



<https://unit.aist.go.jp/rief/index.html>

世界最高速クラスの 砂型造形用3Dプリンターを 開発、商品化

毎時10万 cm^3 !で自動車部品の量産化にも対応



産業技術総合研究所
製造技術研究部門 総括研究主幹

岡根 利光

Toshimitsu Okane



株式会社コイワイ
専務取締役

小岩井 修二

Shuji Koizumi



シーメット株式会社
取締役 開発部部长

大場 好一

Yoshikazu Ooba



群栄化学工業株式会社
開発本部 商品技術部部长

永井 康弘

Yasuhiro Nagai

KEY POINT



鑄造用砂型を**世界最高レベルの速度で造形**できる**3Dプリンター**が企業と産総研の連携によって完成、販売が始まった。従来の砂型造形用3Dプリンターの**10倍の速度で大型の鑄型**が作れるこの製品は、新開発の材料により**後処理の簡便化**も実現。自動車部品などの**量産への道**を拓くと期待されている。



大量生産できる造形速度と後処理の簡素化を目指して

岡根 3Dプリンターというと、世間一般ではここ数年でできた新技術という認識かもしれませんが、でも実はこの技術自体は1980年代からあるもので、製品開発の試作手法のひとつとして用いられていました。

その状況が近年大きく変わったのは、3Dプリンターにより造形した、樹脂や金属部品の品質が向上して、従来の製法に比

べて遜色ない特性が得られるようになってきたことによります。実際の部品を直接造形して使用することができるようになり、3Dプリンターは試作用ツールから、ものづくりの道具に変わってきたのです。しかし、これら樹脂や金属の部品を直接造形する3Dプリンターは、作製にかかる時間が長すぎるという課題があり、大量生産には向いていません。

そこで粉末にバインダー（砂を固めるための糊）をインクジェットする「バインダー・ジェットティング」という3Dプリンター技術に目をつけました。鑄造の砂型の造形に利用されていたこの方法は、他の3Dプリンターに比べて高速造形が可能であることが知られています。この特徴を生かしてさらなる高速化を実現すれば、従来のプロセスと変わらない生産性で、3Dプリンターの特徴を生かしたより複雑な鑄造品を量産することができると考えたのです。

こうした状況の中、私たちは技術研究組合次世代3D積層造形技術総合開発機構（TRAFAM）という産学官連携プロジェクトで、鑄造に使う砂型を高速で造形する3Dプリンターを開発しました。

今回のプロジェクトでは、小岩井さんは実際にこの装置を使って砂型をつくる立場からのニーズのすり合わせを、大場さんにはこの装置・ハードづくりを、永井さんにはこの装置で使われる砂型の材料の開発を担当していただきました。まずは小岩井さんから、ユーザーとしてのご意見をいただけますか。

小岩井 金属製の自動車部品などは鑄造でつくられますが、鑄造というのはまず砂で型をつくり、その砂型の中に溶かした金属を流し込んで固め、最後に型を壊して部品を取り出す方法です。型さえ作ってしまえば複雑なデザインの製品や小さな製品でも簡単に作ることができます。ただし、従来の砂型ではあまり細かい形はつくれないので、複雑な部品が必要な場合は複数のパーツに分けて砂型をつくり、それぞれで鑄造し、できたパーツを組み合わせて1つの部品にしていました。

しかし、3Dプリンターを使えば複雑な砂型でも一体造形で



き、それによって1つの部品をそのまま鋳造できます。これは多数のパーツを組み立てる従来の方法より、完成後の部品自体の精度が上がりますし、部品を薄肉化できるので軽量化にもつながります。3Dプリンターの造形速度が上がって大量生産が可能になれば、現状より高品質の部品をつくれるようになるということです。

岡根 私たちはそのような可能性に注目し、6年前から鋳造の砂型造形用3Dプリンターの開発を始めました。当時の造形速度は最も早い製品でも1時間あたり1万cm³程度でしたが、私たちは目標を10万cm³/hの高速かつ大型の装置と定めました。これは、自動車用エンジンのシリンダーヘッドを鋳造するための中子（内側の砂型）100個を13時間で造形できる速度です。中子をひと月に3000個つくれる速度であれば、日本の自動車の生産量から逆算して、1種類のシリンダーヘッドを作製するのに3Dプリンターを数台導入することで十分量産化に対応できると考えました。

小岩井 3Dプリンターには熱溶解積層方式、光造形方式、パウダーベッド方式、インクジェット方式など、いくつかの種類があります。鋳物の試作・量産を行う当社は、2008年に海外のインクジェット方式3Dプリンターを日本で初めて導入したのですが、成形・固化後の後処理に、成形と同じだけ時間がかかり、機械の性能はよくても生産性の面では満足できませんでした。

今回の開発にあたっては、ひとつの製品を生産するサイクルタイムを考え、造形速度だけではなく造形物の取り出し時間短縮、熱処理の省略、材料のリサイクルなどの後処理の問題も解決してほしいと最初からお願いしました。私たちの困りごとがすべて解決できれば、世界最高峰の3Dプリンターができると確信してい

ました。

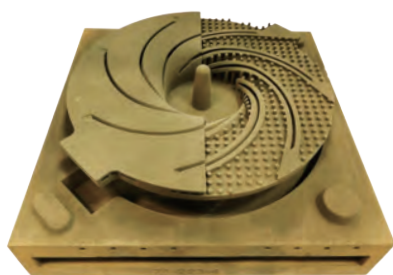
岡根 コイワイさんが2008年にインクジェット方式の3Dプリンターを導入し、経済産業省の事業支援を受けたことが、後にこのプロジェクトにつながったのですよね。

小岩井 はい、当社（コイワイ）はインクジェット3Dプリンター導入に当たって産総研に技術的な支援をお願いし、岡根さんにアドバイザーとして加わっていただきました。その中で「どうして国産装置がないのだろう」という話になり、事業支援終了後、再度経済産業省の事業支援を得て、大型の砂型用量産3Dプリンターの開発を始めました。

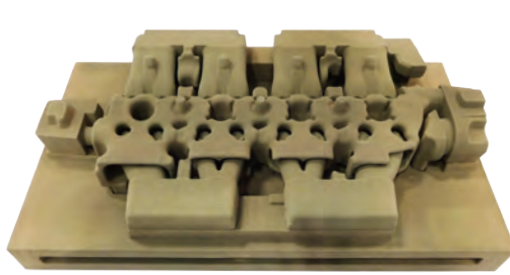
岡根 性能も信頼性も高いものをつくることで量産機のニーズは広がっていくと、私も実感するようになりました。そこで小岩井さん、早稲田大学の吉田先生とも相談し、2013年に「超精密3次元造形技術開発プロジェクト」としてプロジェクトをスタートさせたわけです。それが技術研究組合次世代3D積層造形技術総合開発機構（TRAFAM）の設立に発展し、材料と装置で力を合わせて世界最高を目指すチームをつくりました。

小岩井 砂型造形用3Dプリンターとしては、樹脂をコーティングした砂をレーザー加熱して造形するタイプが歴史的に先行していました。先に述べた経済産業省支援事業に先立ち2007年にその国内導入機第1号を当社が導入しました。非常に便利なので、すぐに2台目を導入して、そのレーザータイプ2台と、海外のインクジェット方式3台の計5台を稼働させました。しかし、海外製はトラブルが多くよく止まりますし、副資材も高額で、量産用に何台も導入するのはハードルが高い。そう岡根さんに話していて、「それならインクジェット方式で世界最高スペックの装置を国産でつくりたいですね」という話になり、プロジェクトが立ち上がった

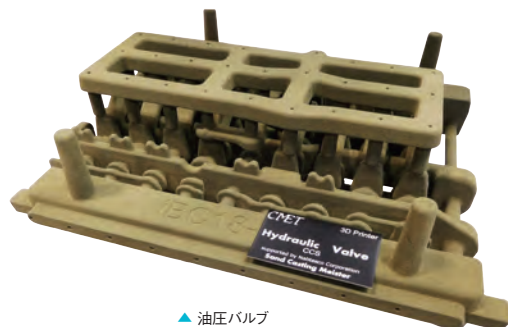
国産インクジェット方式3Dプリンターで造形した砂型



▲ インペラ



▲ シリンダーヘッド



▲ 油圧バルブ

のです。

岡根 長く鑄造の研究をしてきた私がプロジェクトリーダーを務め、ニーズや社会背景など全体を見ながら、最終的な目標の実現に向けてルートや方向性を示していきました。装置メーカーやユーザーと議論しながら開発を進めていく体制をつくり、必要な装置は産総研に集中的に設置し、バインダーのテストなどができる体制を整えました。

レーザータイプは砂をレーザーで加熱して砂型として固めた後、熱を逃がして工程を終えるのですが、セラミックス製の砂は保温性が高く、放熱しにくいという問題がありました。余熱がまわり、本来固めたくないところまで固まってしまう、型の精密度が下がるのです。将来的には熱を使わない方式が伸びるだろうと、今回はインクジェット方式を最終目標にしました。

小岩井 2タイプとも稼働させていた当社は、両方のプロセスの長所も欠点もわかっており、それぞれの欠点を補うかたちで開発コンセプトを決定しました。また、当社では各自動車メーカーの部品の試作だけでも月平均で60点ほどを新規に立ち上げます。この新規開発品では従来にない形状を求められるため、これまでの3Dプリンターでは時間がかかりすぎました。だからこそ世界最高スペックのマシンがほしい、生産性も操作性も向上させてほしいとお願いしました。

大場 当社(シーメット)がプロジェクトに参加した時点では、すでに装置のスペックは決まっており、「大場さん、これをつくってください」と(笑)。しかし当社は光造形の3Dプリンターメーカーで、これまで砂型をつくったことも、インクジェットの制御もしたことがありません。材料の砂は1.8m×1mの面にきれいに敷き詰めなくてはならないのですが、その技術もありませんでした。

小岩井 それでもシーメットさんに入っていただいたのは、ユーザーとしてそれがベストだと考えたからです。ユーザーにとって装置は、購入して終わりではなく、アフターサポートの面で信頼できることがとても重要です。海外製の場合、部品が壊れても「今から空輸するので1カ月待ってください」などと平気で言われますが、自動車関連部品を量産していれば、1秒だって装置を止められません。国内で販売実績のあるシーメットさんはサポート体制も確立しており、最も信頼できると考えました。

大場 開発においてハードルが高かったのは、インクジェットヘッドをどう制御していくのか、それから10万 cm³/hという速度をど

う実現するのかでした。まずは他社の装置を分析するところから始めましたが、いきなり10万 cm³/hは無理なので、まずは見よう見まねで1万 cm³/hの装置を開発、製品化もしてユーザーからのフィードバックを得ながら、翌年には5万 cm³/hの装置を開発しました。1年で設計から製造まですることを毎年繰り返し、その中で今回の装置ができたわけです。

高速化を実現するドライな砂づくりに挑戦

小岩井 今回の装置でつくった砂型は、触っても手に砂がつきません。材料の砂が乾燥しているからで、これだとできた型の剥離性がよく、困っていた後処理が短時間ですむのも大きな特徴の一つです。海外製の装置は、砂が湿っているもので、造形後、できた型から余分な砂を落とすのが大変でした。型は砂の中に埋まっていて、これを取り出すには、化石の発掘作業のようにおそろおそろ刷毛で砂を落としていかなければなりません。上から刷毛が入らない箇所には、型を壊さないようそっと回転させ、どこに刷毛を入れるか考えながら作業していく。複雑な形でも一体造形できることが3Dプリンターのメリットですが、そうした複雑な形状のものほど後処理に手間がかかっていました。

永井 当社(群栄化学工業)は材料の砂だけではなく、プロセス全体の開発にかかわっています。なぜ砂同士が接着するのかかわかっていないと、3Dプリンターは成り立たないからです。

そもそも3Dプリンターの歴史は長く、しかもそれらは海外勢の特許でがちり固められており、私たちは海外の特許に抵触せずにそれを上回る方法を考えなければいけない。当時、そのような技術は国内にはなく、この点で非常に苦労しました。

また、高速化には流動性の高い乾いた砂の方が濡れた砂より適しているわけですが、砂をドライにするというのは簡単なことではありません。というのは、接着させるための化学反応を起こすには、加熱するか触媒を使うかしますが、今回は加熱しない方式を目指していたので触媒を使わなくてはなりません。一般に触媒は液体です。しかしドライな砂にするには液体の触媒は使えませんし、触媒として機能する材料も限られてしまいます。触媒を固体にする方法も、固体の状態で安定させて砂に留め置く方法も見つけなければなりません。これらの課題をすべてクリアしないとうまくいかない、厳しい条件下での開発でした。



岡根 触媒とバインダー、2つの液体が合わさると砂が固まるわけですね。海外製の3Dプリンターで採用されている従来の方式は、砂に硬化剤といわれる液体の触媒を入れて練っているのがウェットになっています。触媒が含まれたウェットな砂を一面に敷き詰め、その後、固めたいところにだけインクジェットでバインダーを吐出し、触媒とバインダーが混ざったところだけが固まるという仕組みです。こうした方式と比べたドライ式の利点として、ウェットだと砂を敷くのに抵抗が大きいのですが、ドライは流動性が高いのでより速く敷き詰められるということがあります。また、ドライは液体が含まれない分、密度が上がります。高密度の方が砂型になったときの強度も上がり、刷毛で“発掘”するときに、より取り出しやすくなるメリットがあるわけです。

永井 さらに、ウェットの方は触媒が揮発して性質が変わるので、固まらなかった砂についても、新しい砂と混ぜるなどの処理をしないと再利用できませんが、ドライだと余った砂をそのまま再利用できます。それも優れた特性ですね。

材料メーカーと装置メーカーが がっちり組んだから完成できた

大場 当社が特に悩まされたのは、高速できれいに砂を敷き詰める方法を開発することと、バインダーとインクジェットのプリンターヘッドの相性の問題でした。この相性というのは、ヘッドはデリケートな金属部品なので、酸やアルカリのバインダーを入れると腐食して壊れてしまうのです。群栄化学工業さんには、イン

クジェットで吐出でき、かつヘッドに影響がでないバインダーを開発していただく必要があり、私たちと永井さんとの格闘が始まりました。

永井 今、大場さんがおっしゃったように、金属製のプリンターヘッドに強アルカリや強酸のバインダーを入れると、腐食してすぐに使えなくなるので、バインダーは中性である必要があります。なおかつ表面張力や粘性も低いと、インクジェットから吹き出せません。それらの条件を満たした上で、触媒と混ざったときに化学反応を起こすことが求められました。難問ばかりが積み重なっていましたね。

大場 バインダーの粘性などが変われば、インクジェットの吐出条件も変わるので、新しいバインダーが試作されるたびに、私たちは最適なパラメータを探してヘッドを調整する必要がありました。開発中は非常に密なやりとりが続きました。

永井 しかも砂は天然物なので品質は一定ではありません。品質のばらつきをどこまで私たちがカバーするかというような、一見目立たない部分にもハードルがありました。

岡根 鑄造の場合、3Dプリンターでつくった砂型が完成品ではありません。砂型はあくまで製品をつくるプロセスに必要なもので、そこに金属を流し込んでつくる部品が実際の製品となります。部品の材料となる金属も、アルミ合金、銅合金、鉄などさまざま、鑄鉄や鑄鋼の場合は溶かす温度は非常に高温になりますし、性質も多様です。それらに幅広く適応できる砂型材料が必要だったのです。つまり、装置をつくるだけでなく、材料開発も非常に重要で、材料メーカーと装置メーカーががっちり組まなけ

3Dプリンターで砂型ができるまで



▲ 造形条件の調整



▲ 高速砂型造形装置による砂型造形



▲ 硬化した砂型の取り出し



産総研チャンネル

「世界最高速クラスの砂型造形用3Dプリンターを開発、商品化」もご覧ください。

れば、とても完成はできなかったのです。TRAFAMという場を用意し、密にやりとりする中で、全体の軌道修正もかけていく。それを5年間繰り返し、この3Dプリンターが完成したのです。

環境に左右されないタフな装置を目指して

小岩井 この3Dプリンターでつくった砂型でできた金属部品の品質をエンドユーザーに評価していただけてこそ、装置の意味があります。ですから早くよい装置をつくり、海外勢に追いつけ追い越せと取り組んできました。今回できた装置については、ユーザーとしては生産性、砂型の寸法精度や強度、ハンドリングには満足しています。最高のスペックのものができて一安心ですが、これからはさらによりものをつくる一方、価格面の課題を解決していただきたいですね。

岡根 これからさまざまな条件や環境で使っていただき、ユーザーの意見をフィードバックさせながら全体的な信頼性や性能を高めていく段階に入ります。故障などで作業が中断することなく、環境が多少変わっても同じ性能を出せるタフなシステムにすることを目指していきます。

大場 当社は鑄造のことも砂型のことも知らないところからのスタートでしたが、岡根さんが説明やフォローをうまくしてくださったことで、開発を進めることができました。このメンバーをよくまとめてくださり、感謝しています。産総研の力がなければプロジェクトは成功しなかったでしょう。

永井 私は鑄造の型をつくる砂と樹脂の研究を20年以上してき

ましたが、これまでは鑄物メーカー以外の方と出会う機会は多くありませんでした。今回はこのような出会いの場を提供していただけて、視野を広げることができました。今後は使用時の制約が少なく、多種の金属に対応できる、汎用性のある材料の開発が必要だと思っています。

小岩井 鑄物について、装置開発から材料に至るまでの幅広い専門知識をお持ちの方は国内ではあまりいませんが、その点において私は産総研に絶対的な信頼をおいています。岡根さんとは10年のお付き合いになりますが、「困ったときの岡根さん」と思っています。このような個性豊かなメンバーをまとめるのは産総研だからできたこと。これからもぜひお付き合いしたいと思っています。

岡根 現在の鑄造業には手作業の部分がまだかなり残っています。それも大事にしていく一方、オンリーワンの技術としてまとめ上げていくには、デジタルデータ信号をアナログ出力する3Dプリンターを使いこなし、手作業の勘所をいかに数値化、デジタル化していくかが肝となります。この装置を起点に、そのような「デジタルものづくり」の観点で取り組んでいける仲間の輪を広げていきたいですね。

小岩井 鑄造には2000年の歴史がありますが、3Dプリンターを用いたプロセスはデジタルネイティブの世代にも扱いやすく、若手が即戦力になれる技術でもあります。3Dプリンターをキーワードに鑄造の面白さに気づいてもらえることは、技術の伝承の面でも重要だと思っています。ぜひ、コスト面・性能面のバージョンアップを続けていきましょう。

製造現場で壁に突き当たって困っていることがあれば何でもご相談ください! …お気軽にお問い合わせを

産総研 エレクトロニクス・製造領域 製造技術研究部門

〒305-8564
茨城県つくば市並木1-2-1 つくばセンターつくば東事業所
029-861-7012
webmaster-am-ri-ml@aist.go.jp
https://unit.aist.go.jp/am-ri/

技術研究組合次世代3D積層造形技術総合開発機構 (TRAFAM)

〒103-0027
東京都中央区日本橋一丁目2番19号 日本橋ファーストビル6階
03-6214-3211
https://www.trafam.or.jp/index.html

究極に安全な電池への挑戦

期待広がる全固体リチウムイオン二次電池の実用化



エネルギー・環境領域
電池技術研究部門 総括研究主幹
蓄電デバイス研究グループ 研究グループ長

小林 弘典

Hironori Kobayashi



同グループ
主任研究員

倉谷 健太郎

Kentaro Kuratani



同グループ
主任研究員

奥村 豊旗

Toyoki Okumura



大阪府立大学
大学院工学研究科 助教

作田 敦

Atsushi Sakuda

KEY POINT



モバイル機器などに使われ、近年では電気自動車にも搭載されているリチウムイオン二次電池。しかし、過去に頻発し、現在も時折発生する発火事故により「リチウムイオン二次電池は発火する危険性がある」という不安は根強い。そこで注目されるのが、発火の直接的な原因となる有機系電解液を使わないことで**安全性を大幅に向上させた全固体電池**だ。産総研は、硫化物系全固体電池では**シート状電池を完成**させ、酸化物系全固体電池においても**世界トップレベルの性能**を実現するなど、電気自動車の普及に貢献すべく、実用化に向けて大きな一歩を踏み出している。

電気自動車に搭載するには安全性の確保が不可欠

エネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池（蓄電池）は、携帯電話やノートパソコンをはじめ、さまざまなモバイル機器で使われ、近年は電気自動車にも搭載されている。しかし、飛行機への持ち込みが制限されていることからわかるとおり、発熱・出火のリスクが払拭できず、安全面で課題が残るのも事実だ。

リチウムイオン二次電池の充電や放電は、正極と負極の間の電解質をリチウムイオンが移動することで行われるが、この電解質に可燃性の有機溶媒を用いているため、原理上、過充電や内部でのショートなどによって発熱・出

火する可能性をゼロにすることは難しいのだ。

モバイル機器や産業機器においても、容量や出力だけでなく、安全性・信頼性が高いことは重要だが、特に自動車に関しては、高速で移動し、衝突などの事故も起こりうることから、搭載される電池の安全性・信頼性への要求はさらに高い。

そこで期待されているのが、有機溶媒の代わりに不燃性の無機固体電解質を用いる「全固体リチウムイオン二次電池」だ。電極にも電解質にも固体材料を用いることで、安全性が飛躍的に向上すると見込まれていて、日本では十数年前から大型

の産学官連携プロジェクトが組織され、開発に取り組んできた。

「産総研もプロジェクトに参加し、基礎的な材料開発と製品化の間を橋渡しする製造プロセスの研究開発を担ってきました。固体電解質の材料として有力なものには硫化物系と酸化物系の2種類がありますが、私たちはその双方について実用化に向けた開発を続けています」と、蓄電デバイス研究グループ長の小林弘典は言う。ここでは、産総研における硫化物系と酸化物系それぞれの全固体リチウムイオン二次電池の現在の到達点を紹介していく。

実用化が近づく硫化物系全固体電池

2種類の全固体リチウムイオン二次電池の特徴については次ページの表を参照していただきたい。このうち、可塑性（やわらかさ）が高い硫化物系の全固体リチウムイオン二次電池は、電極と電解質との界面を接合しやすく、室温での作製が可能であることから、いよいよ実用化が見えてきている期待の技術だ。

「2025年には硫化物系全固体電池が搭載された電気自動車が世の中に走り始めると思います」と産総研でこの研究に携わり、現在は大阪府立大学に籍を移した作田敦は言う。企業では、1点モノの試作品ではあるが、自動車の積んで走行できることも実証されているようだ。

「材料や素材については既知の技術となっていますので、ここからは、それをいかに産業的に利用しやすくするかの段階となります。例えば、どのように緻密な電極層をつくれればよいのか、イオンの移動をスムーズにして良好な電極反応を促すにはどうしたらよいのか、固体同士の界面をどのように制御していけば



全固体電池の硫化物系と酸化物系の比較

種類	イオン伝導度	可塑性	安全性	取り扱いやすさ	想定用途
硫化物系	高	高	△ 硫化水素の発生可能性	○ 室温で作成可能 △ 湿度管理必須	大容量のもの(自動車等)
酸化物系	低	低	○ 高い	△ 高温の焼成が必要 ○ 通常環境での取り扱い可	小型のデバイス等

硫化物型全固体電池

シート型電池



酸化物型全固体電池

錠剤型電池



薄い電極や電解質を積層させた、シート状の全固体リチウムイオン二次電池の開発を目指しました」(倉谷)

「実用化が近づいてきた硫化物系ですが、実際に電気自動車に広く使われるためには、急速な充電を可能にすることや、さらに小型軽量化することといった課題を抱えています。これまで硫化物系は日本の独擅場でしたが、近年、各国から猛追を受けています。開発メーカーは一刻も早い実用化を果たすことで、そして私たち研究側は実用化が果たされた後にさらに改良するための、次なる新しい技術の開発をすることで、競争力を高めて優位性を維持したいと考えています」(作田)

よいのか、などが課題です」

そう話すのは、硫化物系全固体電池の開発を担当する倉谷健太郎だ。作田、倉谷らはこうした多角的な取り組みで全固体電池の高性能化を進め、とうとう2017年、集電箔の上に電極を形成したシート型の全固体リチウムイオン二次電池のプロトタイプの開発に成功。もちろん、想定通りの作動も確認できた。シート状にできたということは、大面積化、すなわち量産化に大きく近づいたということだ。

「固体電解質層の厚さはわずか40 μm以下。容量、エネルギー密度でも、従来のリチウムイオン二次電池と遜色のない数値を出しています」(倉谷)

しかし、硫化物系全固体電池の最大の課題は、製造時に有害な硫化水素が発生する恐れがあることだ。研究室内では水分を含んだ空気に触れさせないため、外気から遮断された環境下で電池を製作しており、硫化水素は発生しないが、通常環境では発生してしまう。この点をクリアしなくては工場での生産は難しい。現在はほかの大学などで、大気中でも扱える対湿性の高い材料の開発が進められている。

量産化技術を模索するにあたり、産総研が掲げたコンセプトは、現行のリチウムイオン二次電池と同じプロセスで製造できるようにする、ということだったので、この点は重要だ。

「それができれば迅速な量産化が可能になります。私たちは

安全性の高い酸化物系でも世界トップレベルの性能を実現

「酸化物系材料は化学安定性が高く、有毒物質なども出さないため安全装置が不要です。そのため小型化が可能で、チップにもそのまま組み込めることが大きなメリットだと考えられています。しかし、現時点では実用化までに越えるべきハードルがいくつかあります」

酸化物系全固体電池について説明するのは、同研究グループの奥村豊旗だ。

酸化物系は硫化物系に比べ、材料が硬くてイオンがスムーズに流れない。さらに材料同士をつなぐ界面自体も、しっかりとした接合が難しい。これらの課題を解決するため、産総研ではセラミックスの技術を取り入れた低温で焼ける電解質を開発し、電極と電解質の界面抵抗を低くする研究などに取り組んだ。

「電池の性能を高めようというとき、一般的にまず行われるのはイオン伝導度の高い材料の開発で、界面の研究は後回しにされがちです。もちろん産総研でもイオン伝導度の高い材料開発に取り組んでいますが、界面制御の研究も同時に進めることで、全方位的に性能を上げることができています」(奥村)

やわらかい硫化物は室温でプレスするだけでも界面がきちん

と接合される。しかし酸化物の場合は、セラミックスの技術で接合した界面をつくらうとすると、これまでは1000℃以上の高温焼結が必要だった。

従来のリチウムイオン二次電池をつくる場合は100数十℃までしか加熱しない。一方で酸化物系物質を用いて電池を作る場合は、高温焼結してしまうのでリチウムイオン二次電池の材料が分解してしまうことが問題だ。

そこで奥村が見出したのが、電解質の材料となる圧粉体を黒鉛製の治具に入れ、直流パルス電流を通電させる方法だ。電気炉などによる焼結法に比べ、材料を直接加熱できるためエネルギー効率が高く、低温かつ短時間で焼結できる。これによりセラミックス技術から電池を作ることが可能となった。しかも、焼結温度が200～250℃のときには圧粉体が緻密化することもあり、これを利用し、リチウムイオン二次電池の材料の分解を抑えることにも成功した。

「研究室レベルの酸化物系全固体リチウムイオン二次電池としては世界トップレベルの性能が出ています。今後はイオン伝導度を高められるよう材料を改質していくとともに、企業と意見交換をしながら、電池としてのよりよい組み上げ方を模索していきます」(奥村)

企業との連携で全固体電池を 多様な用途に展開

今後の道のりとしては、自動車などの大型用途での実用化を目指す硫化物系に対し、酸化物系ではまずはIoT用のチップなど小型デバイス向け電源からはじめ、やがてスマートフォンやウェアラブル機器

など、身につけるものに用途を広げ、将来的に大きな市場ができあがることを期待している。また、こちらもこれからシート化することを目指し、将来的には硫化物系のシート電池を酸化物系に置き換える可能性も想定している。

産総研は、硫化物系についても酸化物系についても、実用化には少しでも多くの企業との連携が必要と考えている。多方面に多角的に検討することが技術の進歩につながることを、これまでの研究開発過程で実感しているからだ。

「全固体電池はイオン液体や液系電解液よりもリチウムイオン輸率が高く、リチウムイオンのみが移動するため高出力化が可能となり、「電池」として本質的に優れています。この性能の良い電池を普及させるために、産総研は既存のリチウムイオン二次電池の製造設備を活用する方法を検討しています。もし、自社の材料や技術が使えるのではないかと感じたら、ぜひ産総研に声をかけてください。ここには電池製造に関する特殊な設備も評価技術もそろっています。私たちと一緒にこれからの電池をつくっていきましょう」と倉谷は呼びかける。



自社の材料や技術が全固体電池に使えるのでは…と思ったらぜひお気軽にご連絡を!

産総研 関西センター
エネルギー・環境領域 電池技術研究部門

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31
☎ 072-751-7932 📠 072-751-9609
✉ advecd-ml@aist.go.jp

サイエンスと技術を**LINK**する産総研
科学技術とビジネスを**LINK**する産総研
人々と科学技術を**LINK**する産総研

LINKの先にあるのは「技術を社会へ」
そんな思いをのせたコミュニケーション・マガジン
「産総研LINK」をお届けします

産
総
研 **LINK**
技術を社会へつなげるコミュニケーション・マガジン

産総研LINK No.22 2019年1月発行

編集・発行 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
問い合わせ 企画本部 広報サービス室 出版グループ
〒305-8560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1
TEL : 029-862-6217
E-mail : prpub-ml@aist.go.jp

