



A L C A

先端的低炭素化技術開発（ALCA） —
— 特別重点技術領域「次世代蓄電池」

SPRING

Specially Promoted Research for Innovative Next Generation Batteries

研究開発成果報告書

ALCA-SPRING PO挨拶

(ALCA-SPRING: ALCA-Specially Promoted Research for Innovative Next Generation Batteries)

ALCA次世代蓄電池研究加速プログラムは、2012年度の文部科学省と経済産業省の合同検討会での決定に基づく両省連携による予算要求を経て、JST戦略的創造研究推進事業先端的低炭素化技術開発（ALCA）の特別重点技術領域として、2013年9月に4チーム体制でスタートしました。次世代蓄電池の有力候補の中から、全固体電池（硫化物型と酸化物型）および金属-空気電池の2種類の電池系を対象とするチームに加えて、中長期（リチウム硫黄電池）および長期（多価電池など）的視点で研究開発を行うチームによる、一気通貫に電池研究が可能な体制を構成しました。『電池を作る』という目標に丸となって取り組み、最大で50以上の研究機関、120人の研究代表者が属する極めて大きな研究プロジェクトになりました。2012年度補正予算で設置された蓄電池基盤プラットフォームによる支援、明確な知財ポリシー、さらには文部科学省、経済産業省傘下の蓄電池プロジェクト間の調整、連携を図るガバニングボードなどの新しい試みにより研究の加速を図りました。

本プロジェクトの特徴は2、3年に一度実施されたステージゲート審査に基づく大幅な組織変更であり、2018年4月には、特に研究進捗の著しい硫化物型全固体電池について実用化を加速するため、当該サブチームの応用開発部分を経済産業省所管の国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第2期）（SoliD-EV）に技術移管しました。また、空気電池については、軽量電池の具体的な用途に向けた開発ニーズを持っていた民間企業との共同開発を開始しました。これらはALCA-SPRINGの成果が、社会実装に向けた実用化研究に展開したものであり、今後の発展を期待したいと思います。

最後に、ALCA-SPRINGの成果のひとつとして強調したいのは、若手人材の育成です。本プロジェクトに参画することで、電池研究の面白さにふれ、博士課程（元々修士課程進学率の低い大学では修士課程）に進学する学生が増加しました。合計約1000名の博士研究員、学生が本プロジェクトに関わり、そのうち75%が企業（さらにその75%が電池関連企業）に就職しています。次世代蓄電池の開発は、これからも10年、20年と続いていきます。ALCA-SPRINGで経験を積んだ多くの若手研究者が、さまざまなステージへ進み、電池や電池関連技術の持つ限りない可能性を拓き、ひいては未来の循環型社会の実現に貢献することを確信しています。



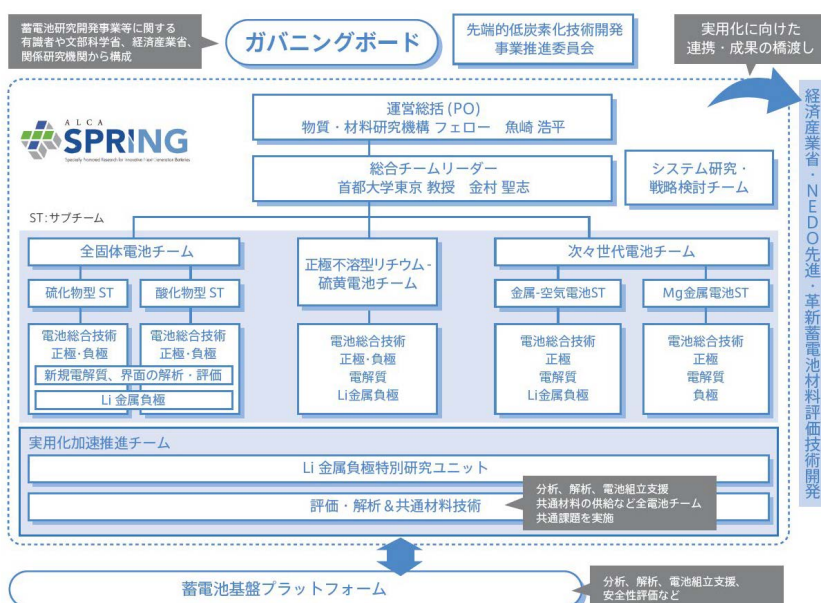
魚崎 浩平

(物質・材料研究機構
フェロー／北海道大
学 名誉教授)

※所属は2023年3月時点

ALCA-SPRINGの特徴

ALCA-SPRINGは電池という明確な出口に向かったトップダウン型研究を推進してきました。電池側が要求する材料は材料研究者が考える特定の条件において優れた特性を示しても、実用上は不十分である場合が多々あります。限られた予算で研究をスムーズに進め、更に社会実装まで持っていく—そのためにこうしたトップダウン研究体制が有効であるという考えのもと、ALCA-SPRINGではあくまで電池に仕上げるという視点に基盤をおいた材料研究を推進してきました。本プロジェクトで開発した電池を社会に実装するには、エネルギー密度の向上だけでなく、サイクル寿命や安全性の向上など様々な技術課題を解決する必要があります。用途を特定して、求められる電池の仕様を定め、いくつかのプロトタイプ電池を作製して試験を行う—こうした地道な研究開発を進め、種々の革新的な成果を社会に送り出してきました。



全固体電池チーム

チームリーダー：辰巳砂 昌弘（大阪公立大学 学長）

研究開発期間：2013～2022年度

※所属は2023年3月時点



1. 背景・目的・研究開発体制

低炭素社会を実現するには、安心・安全な蓄電デバイスの開発が必須です。全固体電池は、可燃性の電解液を使用しないので、液漏れの心配がなく安全性の高い電池として、その実現に期待が集まっています。図1には、研究開発当初に想定した全固体電池の普及時の社会像を、図2には、本プロジェクトを中心とした全固体電池普及までの全体イメージを示します。非常にハードルが高いですが、市場規模が大きく、低炭素化社会の実現に貢献できる電気自動車などの移動体用電池及び定置用電池としての全固体電池の実用化が最終目標となります。その実用化加速のためには、より早い段階で民生用や医療用の全固体電池を実現するための研究開発も重要であると考えました。最終的に、製品を作る民間企業への橋渡しが、我々の最大のミッションになります。そのためには文部科学省と経済産業省の蓄電池に関わるプロジェクトの連携が重要です。

本プロジェクトの目標は、高性能な固体電解質、正負極材料の開発と全固体電池のデバイス化に有用な要素技術の開発により、実用化の加速に貢献することです。最も大きな課題は、いかにして固体の電池材料同士を接合するかという点です。これらの目標に向け、硫化物及び酸化物系無機固体電解質に適した界面構築、材料プロセス、電池設計などの要素技術を「硫化物型全固体電池」と「酸化物型全固体電池」の2つのサブチームに分けて研究を行いました。多数の研究者が同じ目標に向かって中・長期の研究開発を行うことで、新物質や新現象の発見を論文発表するだけの単発の研究ではなく、全固体電池の早期実用化を目標としたチームでの学術研究が実現しました。最終的な研究開発メンバーを図3に示します。

硫化物型全固体電池サブチームでは、前半5年は電解液を用いた従来のリチウムイオン電池に適用されている電極材料を用いた全固体リチウムイオン電池の実現を目指して、材料開発、固体粒子の接合・低抵抗化技術、デバイス化要素技術の蓄積を行いました。全固体リチウムイオン電池は実用化の見通しが明るくなり、経済産業省管轄のNEDOプロジェクト（通称“SOLiD-EV”プロジェクト）に研究者ごと移管され、移管メンバーは技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）と連携してより実用的な研究に取り組みました。後半5年は、より難易度の高い全固体リチウム硫黄電池の要素技術開発に取り組みました。

酸化物型全固体電池サブチームでは、より基礎的な研究開発からプロジェクトをスタートしました。室温での加圧成形のみで電池を作動させることができる硫化物型全固体電池と比較して、高温で焼き固める必要のある酸化物型全固体電池は研究開発当初は低い電流密度でも電池の充放電容量を得ることが困難な状況でしたが、本プロジェクトで継続的な研究開発を行い、充放電が可能な電池構築のための要素技術を積み上げていきました。

次節以降で、各サブチームの研究開発内容や成果、今後の展開についてより具体的に紹介します。

図1. 全固体電池の普及時の社会像

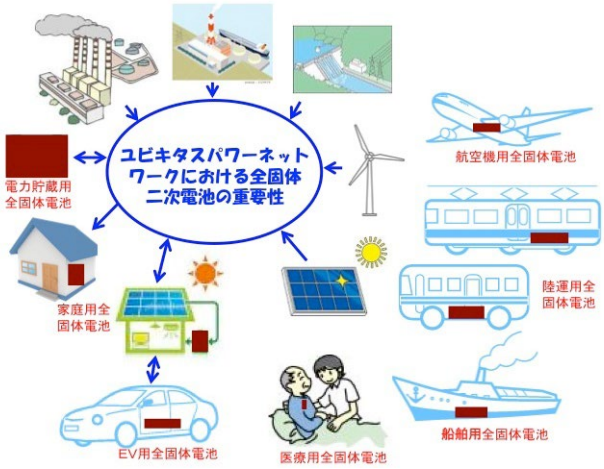


図2. 全固体電池普及までのイメージ

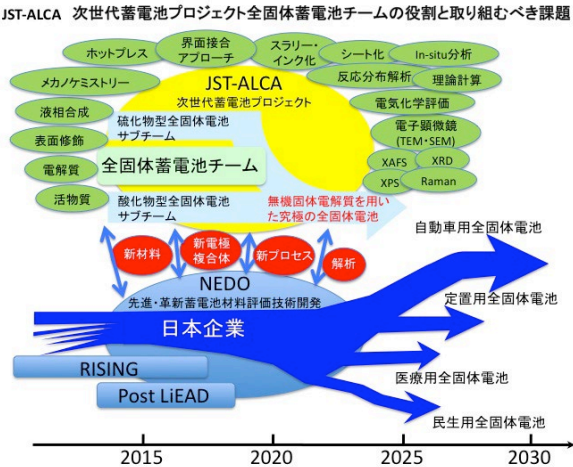


図3. 最終的な研究開発メンバー

全固体電池チーム TL：辰巳砂 昌弘	
硫化物型サブチーム STL：辰巳砂 昌弘	酸化物型サブチーム STL：高田 和典
辰巳砂 昌弘 大阪府立大学（大阪公立大学）	高田 和典 物質・材料研究機構
町田 信也 甲南大学	奥村 豊旗 産業技術総合研究所・関西
倉谷 健太郎 産業技術総合研究所・関西	入山 恭寿 名古屋大学
錦織 英孝 トヨタ自動車株式会社	有吉 欽吾 大阪市立大学
松田 厚範 豊橋技術科学大学	渡邊 賢 九州大学
林 晃敏 大阪府立大学（大阪公立大学）	雨澤 浩史 東北大学
北浦 弘和 産業技術総合研究所・つくば	矢田 千宏 トヨタ自動車株式会社
森 茂生 大阪府立大学（大阪公立大学）	秋本 順二 産業技術総合研究所・つくば
内本 嘉晴 京都大学	中村 龍哉 兵庫県立大学
菅野 了次 東京工業大学	田中 諭 長岡技術科学大学
	高橋 誠治 ファインセラミックスセンター
	酒本 孝一 産業技術総合研究所・中部
	寺西 貴志 岡山大学
	菅野 了次 東京工業大学
	林 晃敏 大阪府立大学（大阪公立大学）
	東 正樹 東京工業大学
	富田 靖正 静岡大学
	堀端 宣之 学習院大学

全固体電池チームー硫化物型サブチーム

サブチームリーダー：辰巳砂 昌弘（大阪公立大学 学長）

研究開発期間：2013～2022年度

※所属は2023年3月時点



2-1. 実施項目・成果

硫化物型全固体電池サブチームは10年間で開発対象技術とチーム体制を大きく変遷しながら研究を行いました。

前半5年間はリチウムイオン電池の全固体化の研究に重心を置きました。図4に研究実施体制を示しています。当時から世界の全固体電池の研究開発を牽引してきた材料化学の研究者に加えて、粉体プロセスやシート化プロセスの研究者を交え、材料開発だけではなく、全固体電池のデバイス化要素技術の確立に力を入れた研究も行いました。構造解析のスペシャリストがチームに複数名いることも特徴です。材料開発とデバイス開発の両方で、モノづくりと高度解析技術の研究者が密な連携を行い、硫化物型全固体電池およびその材料でこれまでに困難であった本質的な評価・解析手法を多数確立し、学術的にも世界最先端の成果を上げました。

本プロジェクトでは、世界最高レベルの導電率を持つ硫化物系固体電解質の開発、固体電解質の液相合成プロセスの開発、乾式プロセスでの電極-電解質複合粒子の開発、高電位正極活物質-固体電解質界面の安定化、固体電解質の薄層化技術の開発、シート型全固体電池の試作など、これまでになかった新技術の創出を行いました。図5には、本プロジェクトで開発したデバイス化要素技術の一部を示しています。いずれも特許を取得し権利化を行っています。

図6には、シート型全固体電池の試作によるエネルギー密度の推移を示しています。研究開発初期では、全く容量の得られなかったシート型全固体電池ですが、性能支配因子の特定と解決および継続的な技術の蓄積によって、徐々にエネルギー密度を高めました。達成したエネルギー密度よりも、実際にデバイス化に向けてチーム一丸で課題抽出と解決に取り組み、学術的な観点で新技術を生みだせたことが、全固体電池技術の発展にとっては有意義でした。

これら技術を技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）と連携して進展させ、NEDO SOLiD-EVプロジェクトに移管しました。

図4. 研究実施体制（前半5年間）

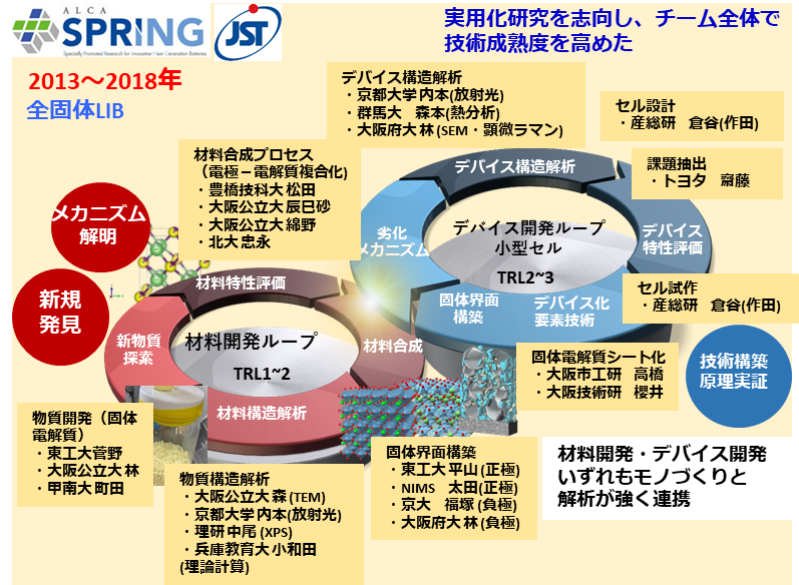


図5. 本プロジェクトで開発したデバイス化要素技術の一部

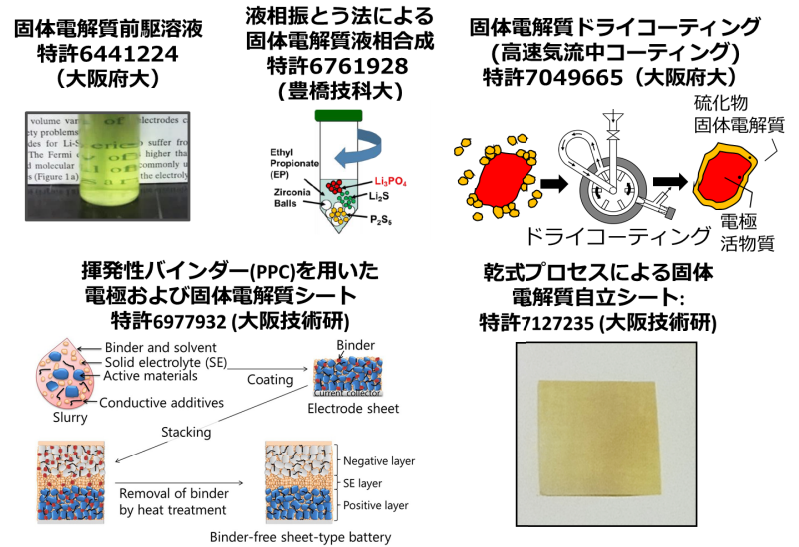
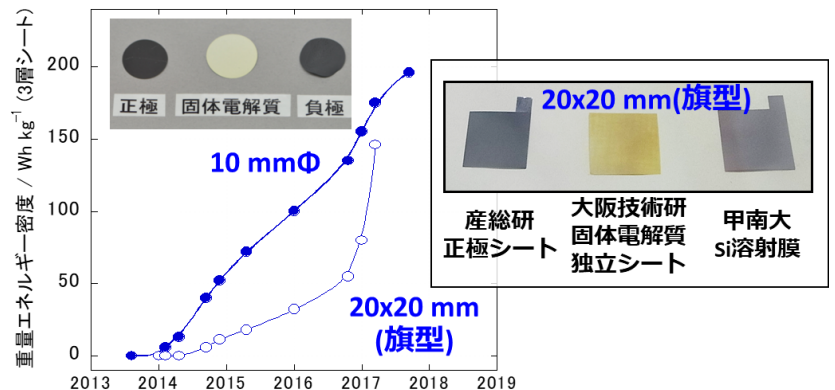


図6. シート型全固体電池の試作によるエネルギー密度の推移



全固体電池チーム—硫化物型サブチーム

研究開発期間：2013～2022年度

後半5年間は、さらに次世代の高エネルギー密度の電池として期待される全固体リチウム硫黄電池の研究に重心をシフトしました。

図7に、研究実施体制を示しています。取り組むべき課題は、硫黄系正極と金属リチウム系負極の高出力化と長寿命化、そして各種デバイス化要素技術です。金属Liを使いこなすための耐還元性固体電解質の開発と界面安定化、絶縁性の硫黄に導電性を付与する正極材料の開発、量産可能な各種材料合成プロセスの開発、シート型全固体電池の試作など、チーム一丸となって全固体リチウム硫黄電池の技術成熟レベルを上げるための研究に取り組みました。チーム内には世界に誇る固体電解質の探索グループを有しており、電解質探索の過程で得られた材料情報をデータベースとして蓄積し、今後の計算科学と新物質探索の連携の基盤作りも行いました。図8には成果の一例を示しています。金属リチウム負極はデンドライト析出による短絡を防ぐことが最重要課題です。放射光測定などによる短絡機構の解明や耐還元性固体電解質の開発、界面安定化、適切な拘束圧の設定によって研究開発当初の数倍の電流密度での作動が可能になりました。絶縁性の正極に対して、電子とリチウムイオンの伝導経路を付与することによって、正極材料ベースでは実用レベルの高電流密度での作動（60℃、10 Cレート）も実証しました。

3-1. 今後の展開

全固体リチウムイオン電池は、自動車メーカー各社が全固体電池を搭載した電気自動車の本格実用化を目指し開発を進めています。また、本格実用化に向けて今後も後継NEDOプロジェクトで、エンジニアとアカデミアの連携による研究開発が期待されます。

全固体リチウム硫黄電池も年々技術水準を高めることができ、図9に示すように、材料ベースでは、重量当たりのエネルギー密度の極めて大きい全固体リチウム硫黄電池の実現可能性が広がってきました。また小型の実証電池では長寿命充放電も確認されました。正極材料は実用化レベルの性能も確認されつつあり、シート化技術などのデバイス化要素技術への展開が望めます。金属リチウム負極に関しては、より高い電流密度での作動を可能とする固体界面構築技術の研究開発が引き続き必要です。さらに、いずれの電池系においても固体電解質の継続的な研究開発が必要です。

4-1. 代表的な論文・特許

- ・ A. Miura et al. *Nat. Rev. Chem.*, **3**(2019)189.
- ・ M. Otoyama et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**(2021)5000.
- ・ T. Hakari et al., *Adv. Funct. Mater.*, **32**(2021)Art.No.2106174.
- ・ 特許6761928号（固体電解質ガラス及びその製造方法 他）
- ・ 特許7049665号（全固体二次電池用の複合正極活物質 他）
- ・ 特許6937009号（全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層 他）

図7. 研究実施体制（後半5年間）

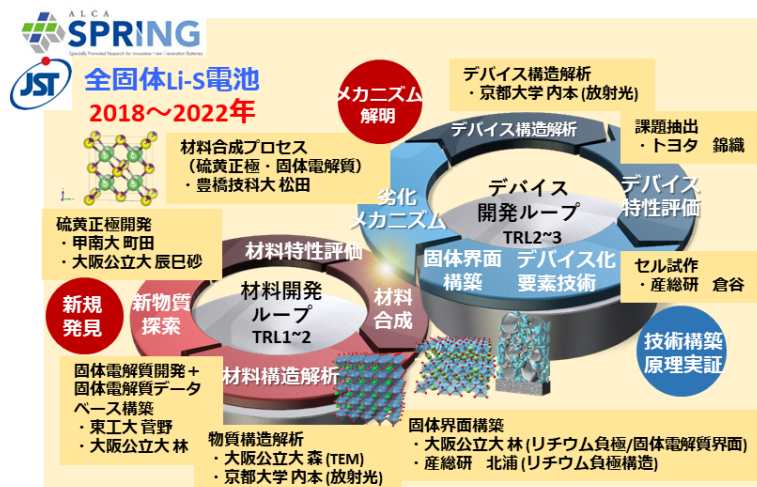


図8. 成果の一例

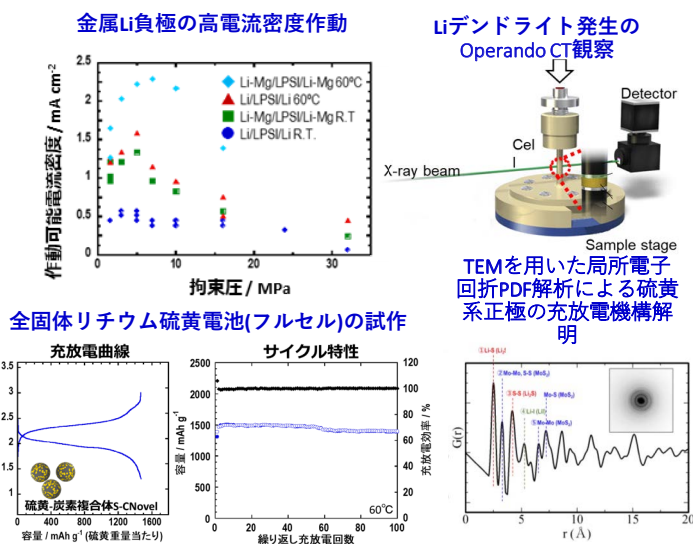
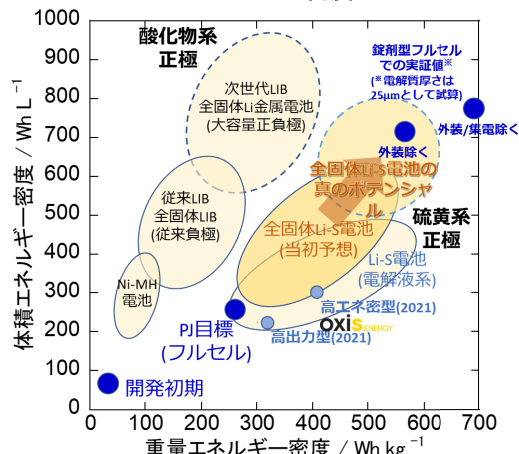


図9. 全固体リチウム硫黄電池の重量エネルギー密度



全固体リチウム硫黄電池の可能性が大きく広がった

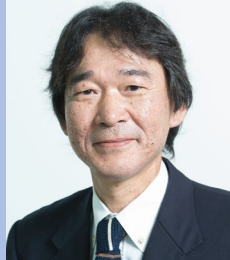
全固体電池チームー酸化物型サブチーム

サブチームリーダー：高田 和典

(物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 拠点長)

研究開発期間：2013～2022年度

※所属は2023年3月時点



2-2. 実施項目・成果

全固体電池を酸化物系固体電解質で実現するために乗り越えなければならない障害は、いかにして電池材料同士を接合するかという点です。硫化物の固体電解質は比較的軟らかな物質であり、室温での加圧成型のみで電池のかたちに作り上げることができるのに対して、酸化物の電解質を用いた全固体電池で材料粒子間を接合するためには、陶磁器などのセラミック製品が焼き物と呼ばれるように、高温で焼き固める（焼結する）という方法をとる必要があります。焼成温度が低すぎると材料粒子間の接合が不十分となり、電池は十分な性能を発揮しませんし、逆に高すぎると接触した固体電解質と電極材料の間で構成元素が混じり合い、抵抗の高い不純物相が生成するために、高性能な電池にはなりません。この問題のために酸化物型全固体電池の性能は硫化物型全固体電池に比べて低いものとどまっています。

LISICON型電池：上記の問題を解決し、酸化物型全固体電池を実現する方法は、固体電解質と電極材料が反応して不純物相が生成しないように、低い温度で焼結することです。ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) は融点が低く、低温で焼結可能な固体電解質となりうる物質です。しかしながらホウ酸リチウムのイオン伝導度は、全固体電池を実現するために望まれる $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ に比べてずっと低い $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ しかありません。酸化物型サブチームの取り組みの一つは、この低い伝導度を向上させていくことです。

ホウ酸リチウムなどのリチウムを含む酸素酸塩の多くは、リチウムイオンの伝導性を示します。その中で、LISICON型と呼ばれる結晶構造を持つものは比較的高いイオン伝導性を示し、さらにその結晶格子が大きくなればなるほど高いイオン伝導性を示す傾向があります。この傾向にしたがって探索を続けた結果、 $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ の組成において $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 近いイオン伝導度を達成しました。

図10は、この固体電解質を使って作製した全固体電池の充放電曲線と電池動作の様子です。固体電解質の室温でのイオン伝導度が $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ にとどまっていますので、充放電曲線は60℃に加熱することでイオンを動きやすくして記録していますが、良好な特性を示しています。さらに改良した固体電解質を採用することで、図10(b)の写真にあるように、室温でもLEDが点灯可能である全固体電池の開発に成功しました。

ガーネット型電池： $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ は低温焼結可能な固体電解質のイオン伝導性を高めるという方向で開発した固体電解質ですが、逆に高いイオン伝導度を示す固体電解質を低温焼結可能なものとするという取り組みも行ってきました。

ガーネット型固体電解質は $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 台のイオン伝導度を持つ固体電解質ですが、焼結するためには1000℃を優に超える高温が必要であり、このような高温下では不純物相の生成が激しく、良好な性能の全固体電池を作製することができませんでした。酸化物型サブチームでは、この問題の解決に向けた取り組みの結果、ガーネット型固体電解質の構成元素の一部をBiで置換することで焼結温度を800℃以下に低温化することに成功しました。このような固体電解

図10. $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ 固体電解質を用いた酸化物全固体電池の充放電曲線(a)と電池動作の様子(b)

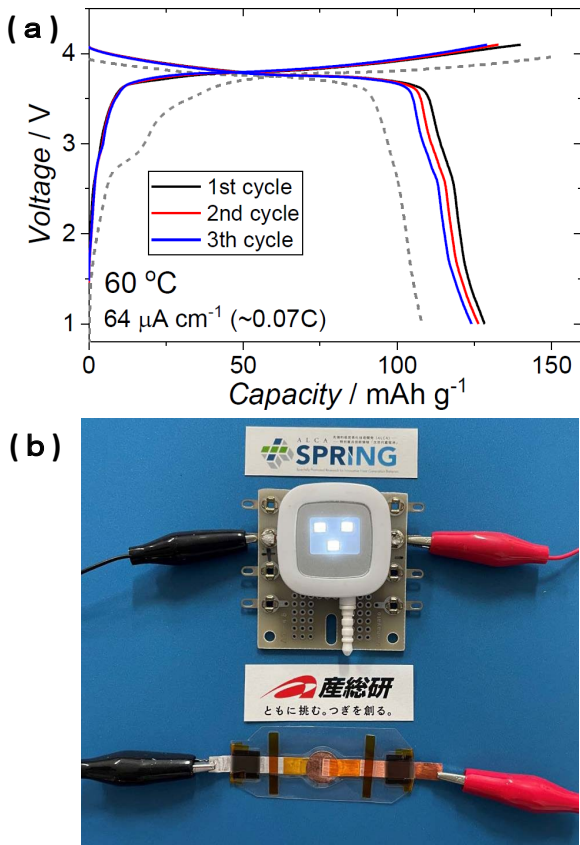
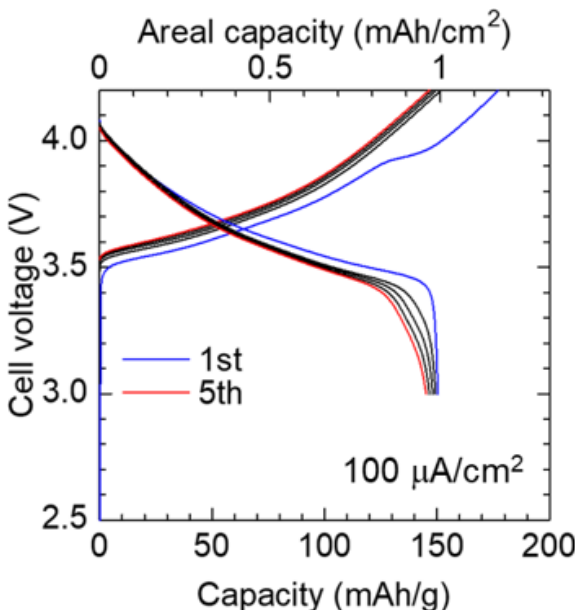


図11. Bi置換ガーネット型固体電解質を用いた酸化物型全固体電池の充放電曲線



全固体電池チームー酸化物型サブチーム

研究開発期間：2013～2022年度

質を採用することで、図1-1に示したように、室温において $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ の電流密度で充放電可能な全固体電池を実現しました。

ガーネット型固体電解質の焼結温度の低温化には、Bi置換以外の方法でも成功しました。それが固体電解質の微粒子化です。セラミックは微粒子化すると焼結しやすくなり、焼結温度を低温化することが可能となりますが、通常の粉砕法では良好な特性を示すガーネット型固体電解質の微粒子を作製することが困難でした。この問題に対して、錯体重合法という方法でガーネット型固体電解質からリチウムを除く元素からなる前駆体化合物を合成し、それを低温でリチウムを挿入するという方法で図1-2(a)に示すような固体電解質微粒子を作製することに成功しました。このようにして作製した固体電解質微粒子は、 500°C 前後の低温でも焼結可能であり、電池作製する際の焼結中における電極活物質との反応を抑制することができます。焼結中にリチウムイオンの移動を妨げる不純物相の生成が抑えられる結果、この全固体電池も室温での動作が可能であり、図1-2(b)に示すように 25°C において良好な充放電特性を示します。

3-2. 今後の展開

バルク型の酸化物型全固体電池を実現したことは、本研究の大きな成果です。酸化物型全固体電池については、いくつかの企業がIoT用のチップ型電池を発表しているほか、その実現に意欲を見せる企業のコンソーシアムなども設立されており、このような場を活用することで社会実装を図っていく予定です。

また、酸化物型サブチームでは、酸化物型全固体電池を実現するための基盤技術の開発にも取り組んでまいりました。固体電解質が全固体電池を実現するためのキーマテリアルであることは言うまでもありませんが、硫化物系材料に比べてはるかに多くの探索が行われた酸化物系材料において新しい固体電解質を発見するのは、容易ではありません。サブチームでは、このような材料系において新しい固体電解質を見つけるために、AIを用いた固体電解質の探索法を構築してきました。また、サブチームにおける固体電解質探索で合成した試料のデータベース化も進めており、これらの材料探索の基盤を活用することで、これまでにない性能を持つ固体電解質の発見、それを用いた全固体電池の実現が期待されます。

一方で、全固体電池の解析手法の開発にも取り組んできました。図1-3はその一例で、全固体電池の動作中に生じる電極内での反応分布をCT-XAFSにより可視化したものです。全固体電池には、低炭素社会実現に向けたエネルギー貯蔵用の大型電池としての役割が期待されています。このような大型電池においては、電池反応が不均一になるために、実験室レベルの小型電池とは違った挙動が現れることが考えられます。この手法によると、全固体電池に限らず、そのような現象を三次元的に理解し、対策を講じることが可能となります。

4-2. 代表的な論文・特許

- T. Okumura, T. Takeuchi, and H. Kobayashi, ACS Appl. Energy Mater. 4, 30 (2021).
- N. Hamao, K. Hamamoto, N. Taguchi, S. Tanaka, and J. Akimoto, Solid State Ionics 357, 115460 (2020).
- K. Watanabe, A. Tashiro, Y. Ichinose, S. Takeno, K. Suematsu, K. Mitsuishi, and K. Shimanoe, J. Ceram. Soc. JAPAN 130, 416 (2022).

図1-2. 錯体重合法による前駆体から合成した固体電解質微粒子(a)とそれを用いた酸化物型全固体電池の充放電曲線(b)

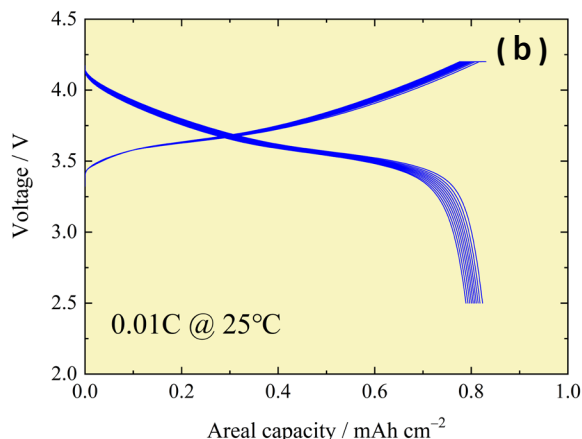
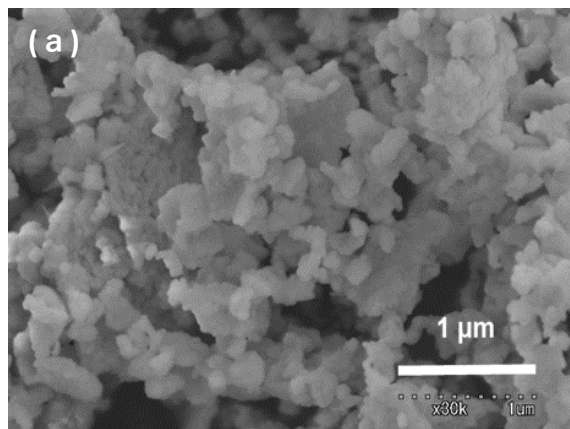
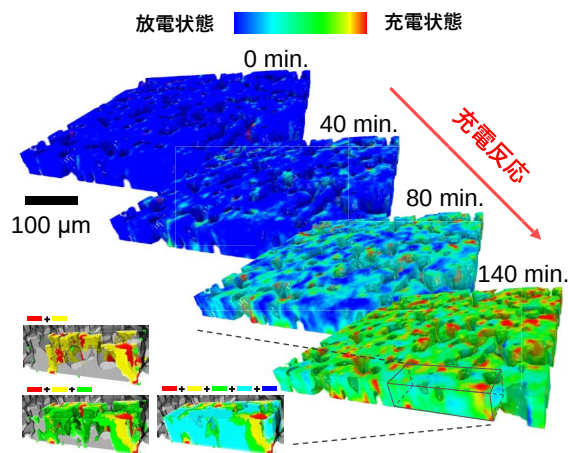


図1-3. CT-XAFSにより可視化した全固体電池の正極内における反応分布



正極不溶型リチウム-硫黄電池チーム

チームリーダー：渡邊 正義

(横浜国立大学 先端科学高等研究院 特任教授)

研究開発期間：2013～2022年度

※所属は2023年3月時点



1. 背景・目的

持続可能社会の実現のために、安価で資源制約がなく高性能かつ安全な蓄電池の開発が求められています。正極活物質に硫黄を用いたリチウム-硫黄 (Li-S) 電池は、硫黄の蓄電能力が大きく、さらに原油の脱硫などで大量に得られるため、安価で資源制約が無い高性能次世代二次電池として期待されています。しかし、硫黄の放電中間体として生成する多硫化リチウム (Li_2S_x) が電解液の中に溶けたり、反応性の極めて高い金属Li負極の溶解・析出反応の可逆性が悪いなどの問題のため、その性能を引き出せないでいました。

本研究では、正極 (Li_2S_x) 不溶型の電池とすることで、これらの問題が解決できると考え研究を進めました。具体的には (1) Li_2S_x 不溶でかつLi負極の可逆性の高い電解液の開発、(2) ミクロ多孔性炭素に硫黄を閉じ込め活物質を溶け難くした正極の開発、(3) 正極に Li_2S を用い、Li負極を用いない電池 (アノードレス電池) の研究を進めることによって高性能化を図りました。具体的には単位重量当たりどの程度のエネルギーを蓄積できるかを示すエネルギー密度が、現行のリチウムイオン電池の約2倍である350 Wh/kgを目指しました。

2. 実施項目・成果

2.1. Li_2S_x 不溶でかつLi負極の可逆性の高い電解液を用いたLi-S電池

- スルホラン (SL) を溶媒に用いたLi塩濃厚電解液や、これを Li^+ に配位しないHFEで希釈した電解液を用いると、 Li_2S_x の溶解性を従来系の1/1000以下に抑制できることを見出しました。
- SL系電解液中では、 Li^+ の周りのSLやアニオンの配位構造が独特で、 Li^+ がホッピング的に移動し、Li-S電池の充放電速度の増加を可能にすることが分かりました。
- 負極反応である Li^+ の溶解・析出反応は、Li金属の反応性の高さから様々な副反応や、最終的にはLiが樹枝状に析出しての短絡などを引き起こします。これを防ぐには界面に良好な不動態被膜 (SEI) を形成する必要があり、電解液中へのLiFSAの添加が効果的であることを見出しました。
- SL系電解液で Li^+ の周りの配位構造を制御すると、FSAアニオンがより還元されやすくなって選択的SEI形成を起こし、このSEIが溶媒分解を防ぐとともに、表面積が小さく緻密なLiの析出に繋がることが、可逆性増大の原因であることを明らかにしました。
- 正極は、硫黄の放電反応に伴う体積膨張によってもイオンの移動を阻害せず、かつ電子伝導性の高い安定な多孔構造を維持する事が重要であることが分かりました。

図1. Li-S電池の充放電反応

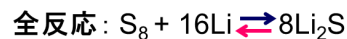
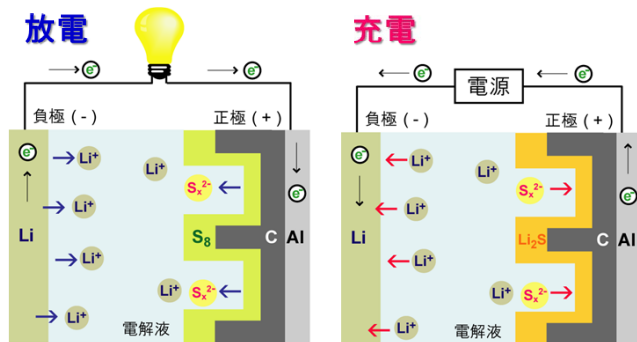


図2. Li-S電池に適する電解液の設計と構造

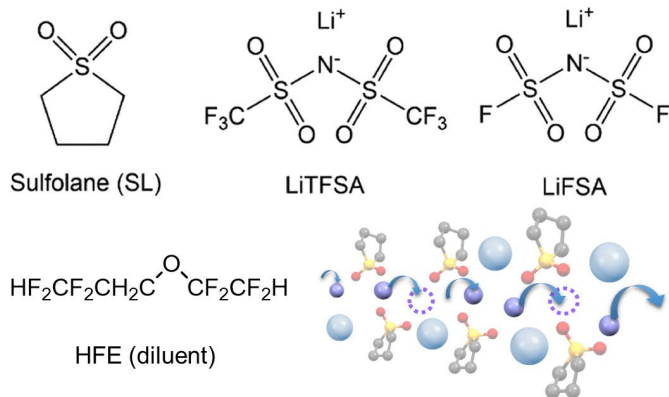
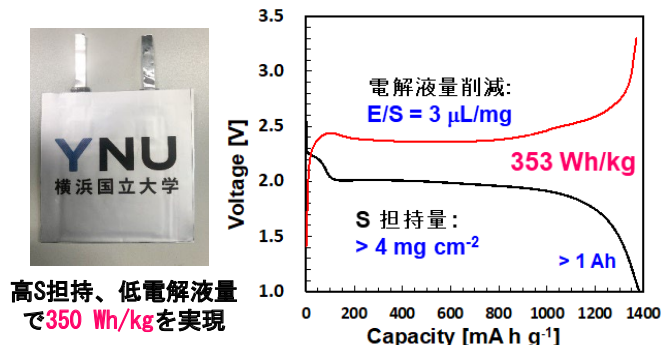


図3. 作製されたLi-S電池の外観と充放電曲線



高S担持、低電解液量
で350 Wh/kgを実現

正極不溶型リチウム-硫黄電池チーム

研究開発期間：2013～2022年度

- 以上の成果を総合してLi-S電池を作製することにより、350 Wh/kgのエネルギー密度を実現しました。

2.2. ミクロ多孔性炭素に硫黄を閉じ込め活物質を溶解難くした正極を用いたLi-S電池

- ミクロ孔 (< 2 nm) を選択的に有する炭素の孔内に硫黄を閉じ込めると、活物質と電解液の接触が抑制されるため、 Li_2S_x の溶出が起こり難くなりますが、入れられる硫黄量は限られていました。炭素源やミクロ孔作製の方法論を検討することで、60～70 wt%の硫黄を導入した活物質の作製に成功しました。
- この正極を用いて350 Wh/kgのエネルギー密度を有するLi-S電池作製に成功しました。

2.3. 正極に Li_2S を用いたアノードレスLi-S電池

- 正極に Li_2S を用いて充電開始型の電池とし、Li負極の無いアノードレスLi-S電池を構築するために、 Li_2SO_4 を炭素を用いて還元することによる Li_2S /炭素正極の作製法を確立しました。
- 高エネルギー密度が期待できるアノードレスLi-S電池をこの正極を用いて構築し、その作動を確認しました。また連携先と共同で10積層で20 Vの起電力を持つバイポーラセルの試作に成功しました。

3. 今後の展開

- Li-S電池を初めとする金属Li負極を用いる電池では、エネルギー密度・セル容量と繰返し性能・急速充放電性能に関して、二律背反の関係がありますが、本プロジェクトで得たLi-S電池の性能は世界水準の上限に達していることを示しました。
- 7 Ahというセル容量の大きな電池で、350 Wh/kgというエネルギー密度を実現しました。
- 現行で最高性能を示すリチウムイオン電池と比較すると、エネルギー密度、コスト、資源供給、安全性は優れています。一方、繰返し特性、急速充放電性能に関しては劣っているため、この性能を高めることが急務です。
- 現状では、重量エネルギー密度の高さを利用した、ドローンや成層圏の通信ステーションなどの無人飛行体の電源への応用が、最も期待されています。
- 本プロジェクトで得た多くの結果は、種々の次世代二次電池に適用できる知見であり、さらなる発展と利用を目指します。

4. 代表的な論文・特許

- S. Li, S. Ishikawa, J. Liu, K. Ueno, K. Dokko, G. Inoue, M. Watanabe, *Batteries and Supercaps*, e202100409 (2022).
- T. Seita, Y. Matsumae, J. Liu, R. Tatara, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *ACS Energy Lett.*, **5**, 1-7 (2020).
- A. Nakanishi, K. Ueno, D. Watanabe, Y. Ugata, Y. Matsumae, J. Liu, M.L. Thomas, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 14229-14238 (2019).
- 渡邊 正義、獨古 薫、立川 直樹、土屋 瑞穂、山崎 あずさ、上野 和英、万代 俊彦、張 策、朴 俊佑、特許6004506号
- 逢坂 哲彌、門間 聰之、横島 時彦、奈良 洋希、特願2018-124082
- 石川 正司、松井 由紀子、殿納屋 剛、特願2022-175077

図4. ミクロ多孔性炭素に硫黄を閉じ込めた正極活物質



図5. Li-S電池の世界水準とプロジェクトでの達成結果

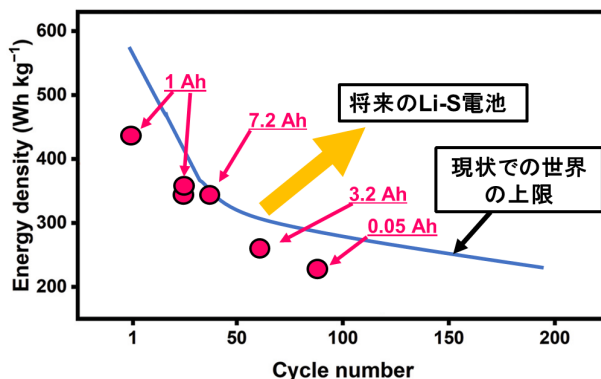


図6. Li-S電池の応用が期待される無人飛行体



次々世代電池チーム

チームリーダー：金村 聖志

(東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 教授)

研究開発期間：2013～2022年度

※所属は2023年3月時点



1. 背景・目的・研究開発体制

次々世代電池として金属負極を使用する二つの電池を選定し、二つのサブチームにより検討を進めました。マグネシウム金属を負極に用いた電池（MMB）（マグネシウム金属二次電池サブチーム）と正極に空気を利用し負極にはリチウム金属負極を利用する電池（LAB）（リチウム空気電池サブチーム）の二つの電池に関する研究を行いました。資源不足の心配がなく、より安全でリチウムイオン電池並みのエネルギー密度を有する蓄電池の実現を目的にMMBの研究開発を行いました。LABについては、サイクル寿命はリチウムイオン電池に到達しないものの、500 Wh kg⁻¹以上の大きなエネルギー密度を実現できる電池として研究を進めました。この電池はエアモビリティに利用されることが想定されます。材料合成や評価、電池設計や理論計算など、各分野で豊富な経験を有する研究者が集まり、チーム型で各次々世代電池の研究開発を実施しました。

図 1. MMBの研究開発体制

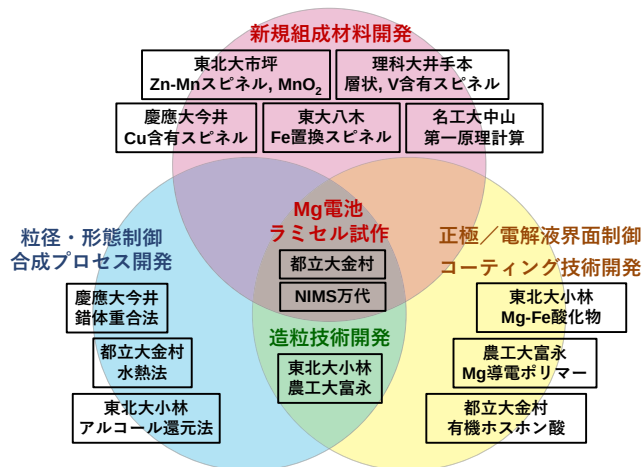
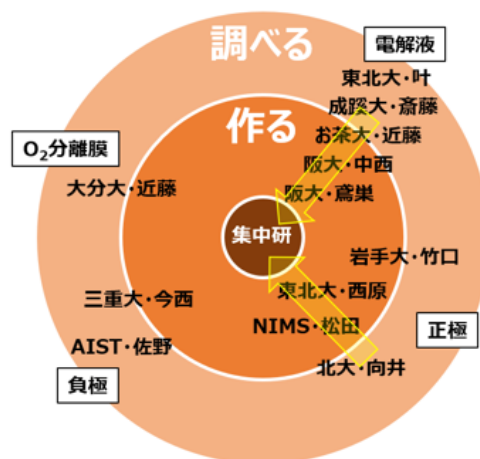


図 2. LABの研究開発体制



MMBの研究開発では、電極部材、電解液部材、負極部材、その他の電池化に必要な部材に関する研究を行い、3.0 Vの電圧と300 Wh kg⁻¹のエネルギー密度の達成を見通すことができました。電池化においては、各部材間の適合性が大きな問題となりましたが、研究者間の情報共有で効率的な解決につながりました。TLのもとで進めたチーム研究が相乗効果を発揮した結果、達成できたものと思います。計算機科学、有機合成化学、電気化学、金属学などが一体となった成果であり、分野を超えて意見交換を行ったことが重要であったと思います。NIMSおよび都立大学において実電池に近いラミネート型の電池試作とその評価を実施し、得られた結果を常にフィードバックすることで各部材の改善が的確になされたと思います。今後、部材のブラッシュアップと電池設計の改良を推進することで、実用電池に近づけると考えられます。チーム研究であったことが重要なポイントであると確信しています。

金属空気二次電池は、空気中の酸素を活性物質として利用する二次電池です。全ての二次電池の中で最も高い理論エネルギー密度を有するLABに特化して研究を進めました。LABは、現行のリチウムイオン電池を大きく超える500 Wh kg⁻¹以上の容量を実現させるポテンシャルを秘めており、このことから「究極の二次電池」と呼ばれることもあります。これが実用化された際には、電気自動車の走行距離の飛躍的伸長などのインパクトを社会に与えることができます。しかし、開発の難しさも究極的です。活性物質として酸素を利用するが故の化学的・物理的要求が電極や電解液などの構成材料に課せられます。さらに、それらを電池系として統合する際、それぞれの要素材料が互いに干渉して狙った性能が出ないことも多いです。また、大気中から純酸素のみを取り入れるための革新的技術も必要です。

このような困難を乗り越えて実用化への道筋をつけるためには、電池反応の基礎理解を深め、得られた知見を元に電池構成材料を開発することが必要不可欠です。こうしたボトムアップ的なアプローチと並行し、実用的観点からバックキャストした研究開発も重要となります。そこで、LABに本来的に期待される高い重量エネルギー密度の実現に向けたブレークスルーを得ることを目標として、学官12グループから構成されるチームを編成しました。各研究グループは、電解液・正極・負極・酸素分離膜に関するボトムアップ的な材料開発・分析研究に取り組みました。また、チームの中心に各要素技術の電池統合評価の役割を担う『集中研』を配置し、実電池の観点からの評価が可能となる体制を構築しました。

次々世代電池チームー金属-空気電池サブチーム

サブチームリーダー：中西 周次

(大阪大学 大学院基礎工学研究科 教授)

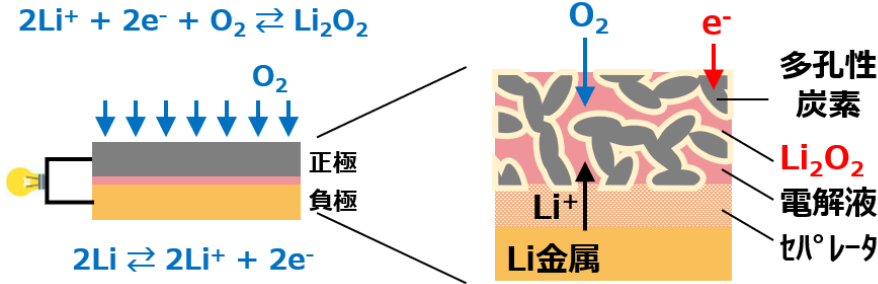
研究開発期間：2013～2022年度

※所属は2023年3月時点



2-1. 実施項目・成果

図3. 金属空気電池の反応機構

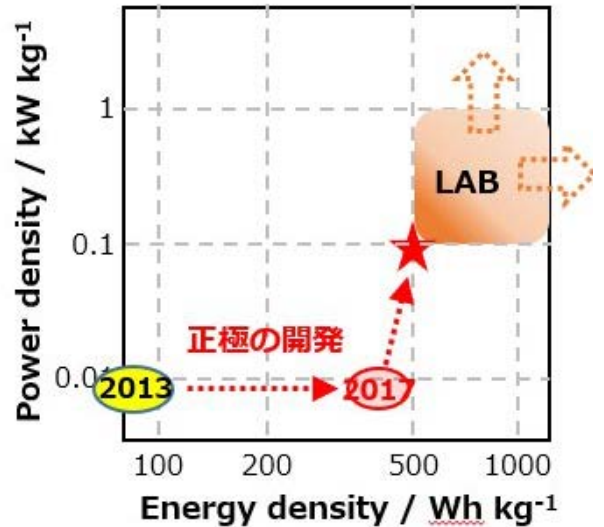


一般的ナリチウム空気電池 (LAB) は、多孔性炭素材料およびリチウム金属をそれぞれ正極および負極とし、これらを分離するセパレータと電解液から構成されます。負極では、基本的には、他の金属リチウム二次電池と同じ反応 (リチウム金属の溶解・析出反応) が進みます。LABにおいては、正極反応に酸素分子が関与することが特徴的です。放電時には、酸素が電気化学的に還元され、固体の過酸化リチウム (Li_2O_2) が多孔質正極内に生成します。一方、充電時には、放電過程で生成した Li_2O_2 が電気化学的に酸化されることで酸素が発生します (図3)。すなわち、二次電池として充電と放電を繰り返す際には、正極の多孔質内で Li_2O_2 固体の生成と消失が可逆的に、かつ再現性高く進むことが期待されます。

LABには、現行のリチウムイオン電池を超える大きな重量エネルギー密度 (目標: 500 Wh/kg) の実現、すなわち“軽くて長持ち”という特徴が期待されています。上述した電池反応のスキームにもとづくと、期待される大きな重量エネルギー密度を実現するためには、十分な量の Li_2O_2 固体を内部に保持することができ、かつ究極的に軽い正極の開発が必要となります。本プロジェクトでは、放電生成物である Li_2O_2 固体を高速に、そして高い密度で保持可能な種々の多孔質正極の開発を通して、当初目標のエネルギー密度 500 Wh/kg を達成しました (図4)。

こうして十分な大きさの重量エネルギー密度を実現する一つの方策は示されましたが、これは一次電池としての特性です。今度は、この大きな重量エネルギー密度を維持したまま充放電サイクル数を増やすことが必要です。しかし、LABにおいて活物質として酸素を利用することは、充放電サイクル特性の向上をとて困難なものとします。酸素を利用することによって、充放電反応時に種々の活性酸素種が生成し、これらが正極や電解液を分解してしまうためです。特に電解液の分解は深刻な問題です。電解液は電池全体に占める重量の寄与が高いので、500 Wh/kg を超える大きな重量エネルギー密度を達成するためには、使用する電解液量を極限まで減らさないとなりません。電解液量が少ない場合における活性酸素種による電解液の分解は「液枯れ」、ひいては充放電サイクルの停止を導きます。したがって、充放電時にも十分に化学的に安定な電解液 (および正極) の開発必須でした。

図4. 重量エネルギー密度500 Wh/kgの達成



ラミネートセル

次々世代電池チームー金属-空気電池サブチーム

研究開発期間：2013～2022年度

このような状況に鑑み、一次電池として500 Wh/kgを達成した後は、化学的に安定な正極および電解液の開発に重きを置き、それが実現可能となるようチーム体制を刷新しました。新規な正極および電解液材料を開発する上では、信頼に足る分析設計に基づくフォアキャスト的なアプローチと、バックキャスト的な目標を設定した上での実電池観点での評価の両方が必要です。前者に関しては、活性酸素種の検出や定量評価、 Li_2O_2 や電解液の物性評価、正極構造の設計指針などに関し基礎的知見の獲得を進めました。例えば正極については、上記の活動で得られた知見を元に、化学的に極めて安定でかつ良好な電池特性を導く欠陥フリーの炭素正極の開発に成功しました（図5）。他にも、レドックスメディエーターを含む新規電解液や、活性酸素消去能や易分解性 Li_2O_2 の形成能など新しい機能を有する電解液の開発にも成功しています。

以上のようなボトムアップ的に得られた知見や材料は、2018年に新たに設置した「集中研」へと展開し、ここで実電池観点で評価しました。より具体的には、重量エネルギー密度500 Wh/kgに相当する条件においてサイクル特性を評価しました。こうした組織体制において、プロジェクト開始当初からの知見を総動員し、エネルギー密度500 Wh/kg級の重量エネルギー密度において、レドックスメディエーター含有型電解液を用いてサイクル数24を達成しました。これは世界最高値に相当します（図6）。

3-1. 今後の展開

本プロジェクトを通して、重量エネルギー密度500 Wh/kg級での世界最高のサイクル特性を得ることができました。実用化が見えてくる200サイクルは未だ達成されていませんが、その達成に向けての系の設計指針を示すことができました。今後の課題として、その“設計指針”を具現化する実材料の開発が残っています。この課題を克服する上で、①実材料開発を専門とする研究者の新規参入、②新規材料を実電池視点で評価する仕組み、ならびに③実材料がない状態でも開発を進めるための計算化学的研究、などが有効です。②に関してはNIMS-SoftBank先端技術開発センターでの活動、③についてはJST共創の場形成支援プログラムへと、ALCA-SPRINGで得た成果が部分的に引き継がれています。

4-1. 代表的な論文

- A. Dutta, K. Ito, A. Nomura, Y. Kubo*, “Quantitative Delineation of the Low Energy Decomposition Pathway for Lithium Peroxide in Lithium–Oxygen Battery” *Advanced Science*, **7**, 2001660 (2020).
- K. Nishioka, K. Morimoto, T. Kusumoto, T. Harada, K. Kamiya, Y. Mukouyama, S. Nakanishi*, “Isotopic Depth Profiling of Discharge Products Identifies Reactive Interfaces in an Aprotic Li–O₂ Battery with a Redox Mediator” *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 7394-7401 (2021).
- S. Matsuda*, M. Ono, H. Asahina, S. Kimura, E. Mizuki, E. Yasukawa, S. Yamaguchi, Y. Kubo, K. Uosaki, “Chemical crossover accelerates degradation of lithium electrode in high energy density rechargeable lithium–oxygen batteries”, *Advanced Energy Materials*, 10.1002/aenm.202203062 (2023).

図5. 本プロジェクトで開発した正極の特性
(文献値との比較)

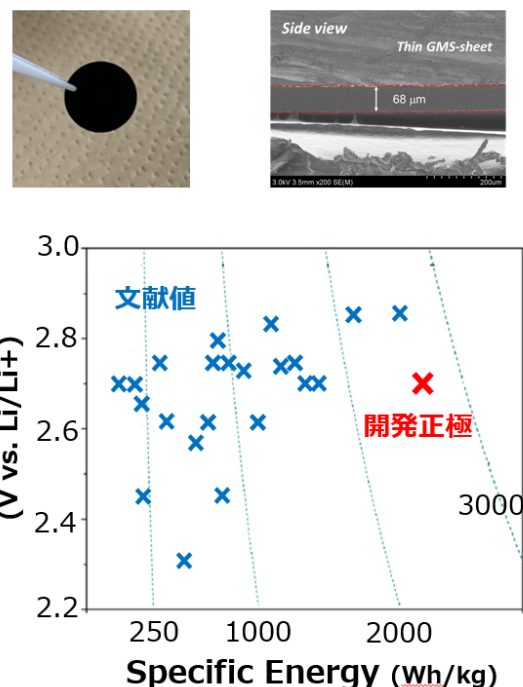
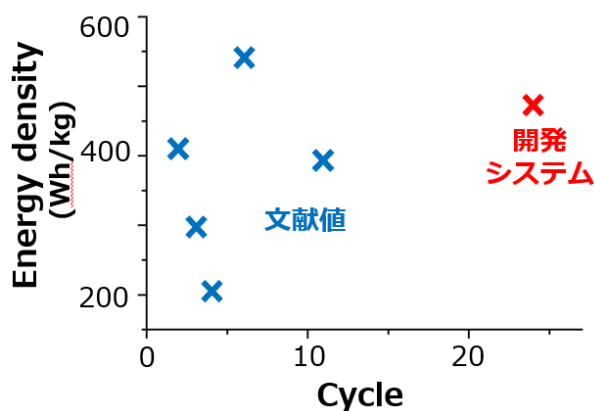


図6. 集中研での充放電サイクル結果
(文献値との比較)



次々世代電池チームーMg金属電池サブチーム

サブチームリーダー：金村 聖志

(東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 教授)

研究開発期間：2013～2022年度

※所属は2023年3月時点



2-2. 実施項目・成果

マグネシウムは、リチウム代替の有望な材料として注目されており、原理的には本材料を負極に用いることで、リチウムイオン電池を凌駕するエネルギー密度の二次電池を構成することが可能です。しかし実際には、正極材料や電解液などの電池を構成するための材料開発がほとんど進展しておらず、電池としての姿も明確ではありませんでした。そこで本サブチームでは、プロジェクト前半期にMMBで300 Wh kg⁻¹を実現するための材料探索を重点的に進め、その後、有望と判断された材料を用いた電池化技術開発に取り組みました。

電解液については、当初、実用性のないグリニャール試薬が主に検討されていましたが、計算機科学と有機合成の手法を積極的に取り込み、グライム系などの実用性の高い電解液を多数見出すことができました。特にフッ化アルコキシボレートやフッ化アルコキシアルミネート系の塩を含む電解液を用いることで、マグネシウム金属負極の析出溶解効率を飛躍的に向上させることに成功しました。

正極材料については、高い温度条件でない限り、酸化物中でMg²⁺イオンは伝導しないと考えられてきましたが、様々な組成の遷移金属酸化物材料の検討を経て、スピネル型を中心とした材料系が有効なことを明らかにしました。さらに、粒子のサイズを適切に設計することで、室温付近でも十分に機能し、かつ理論容量に近い放電容量を得ることに成功しました。マンガン酸化物を骨格とする材料が有効と判断し、MnO₂系の材料探索を進めました。様々な結晶系を検討し、特にホランド型型のα-MnO₂が優れた正極特性を有することを明らかにしました。また、充放電反応の際に進行する電解液の分解を効果的に抑制し、電極界面を安定化することを目的に、これらの候補材料の表面修飾を実施しました。Mg-Fe複合酸化物をコーティングしたコアシェル材料の開発、Mg²⁺イオンのみを効果的に伝導するポリマーを用いた被膜形成、ホスホン酸による表面修飾などの方法で、充放電の可逆性が向上することを明らかにしました。

図9. 正極材料の表面修飾

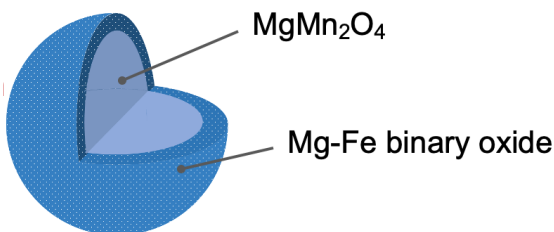


図7. フッ化アルコキシボレート、フッ化アルコキシアルミネート系の塩を含む電解液中でのマグネシウム金属負極の析出溶解効率

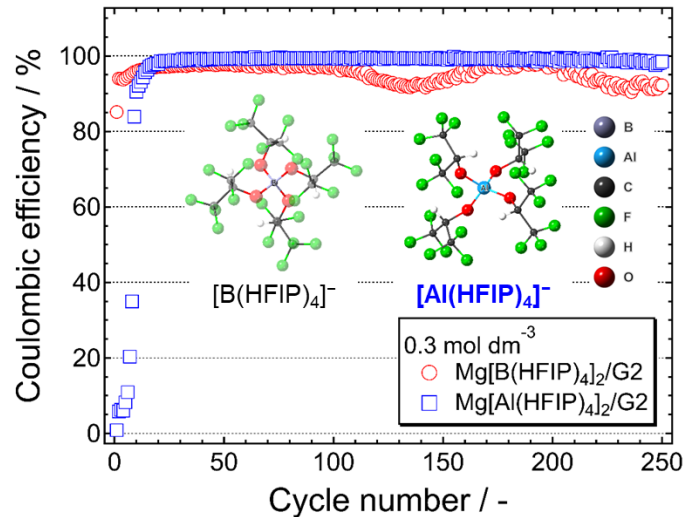
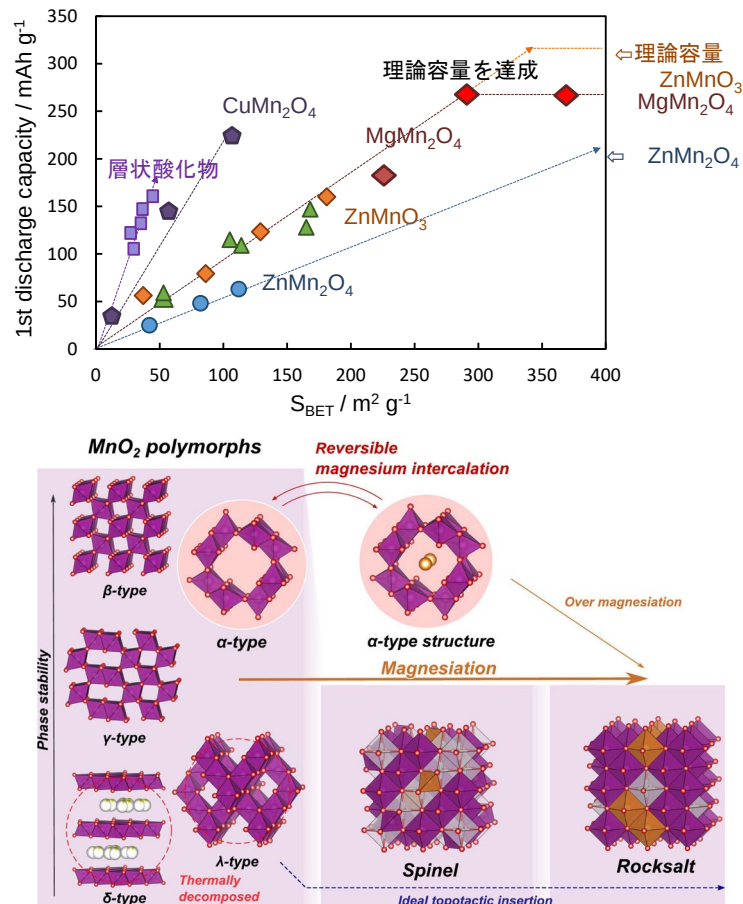


図8. 正極材料の探索と最適化



次々世代電池チームーMg金属電池サブチーム

研究開発期間：2013～2022年度

負極材料については、き裂や耳割れなどがない厚さ50 μm × 幅75 mmのマグネシウム箔の創製に成功しています。マグネシウムは難加工性金属として知られていますが、内部組織を制御することでこのような長尺の二次電池用箔を得ることができました。また、実用的な負極として合金系材料の探索も行い、 Mg_3Bi_2 金属間化合物の有効性を明らかにしました。

これらの成果をベースに300 Wh kg^{-1} のエネルギー密度を実現するための電池構成を決定し、実電池を想定したラミネート型でフルセルの作製と評価を行いました。材料として有望であっても電池化が難しいものがあるなど、この電池化検証で実電池作製における課題がより明確になりました。集電体やセパレータの開発が必要なことも分かり、それらの検討を含めて電池試作を重ね、最終的に300 Wh kg^{-1} のエネルギー密度を見込めるラミネート型MMBの作製に成功しました。研究開始時点では全く不明瞭であった電池の姿を具現化し、実際にその動作を実電池レベルで確認できたことは次々世代電池の可能性を拓く大きな進展といえます。

3-2. 今後の展開

Mg金属負極を用いた電池が高エネルギー密度の二次電池として成立し得ることをラミネート型のフルセルで実証できたものの、実電池化のためには依然として様々な課題を解決する必要があります。特にサイクル安定性とレート特性の改善は重要な課題です。それらの解決に向けて、これまでの材料開発を主とした体制を維持しつつ、電池作製を加速的に実施できる体制へ移行する予定です。例えば、電極活物質の特性を十分に発揮させるための塗工電極の設計が求められます。正極材料に関しては既に有望な候補材料がいくつか見いだされていますが、それらを用いた塗工電極の設計については十分に吟味できていない状況にあります。そのため、正極活物質が有する性能を塗工電極として十分発揮できていないことが問題になっています。適切な粒子サイズの探索や二次粒子設計、さらには表面修飾といった電池の材料としての最適化を今後図っていく予定です。本プロジェクトのチーム研究という体制は、研究課題の抽出と解決の大きな原動力となったことから、今後もそのような体制でMMBの研究開発に取り組む予定です。

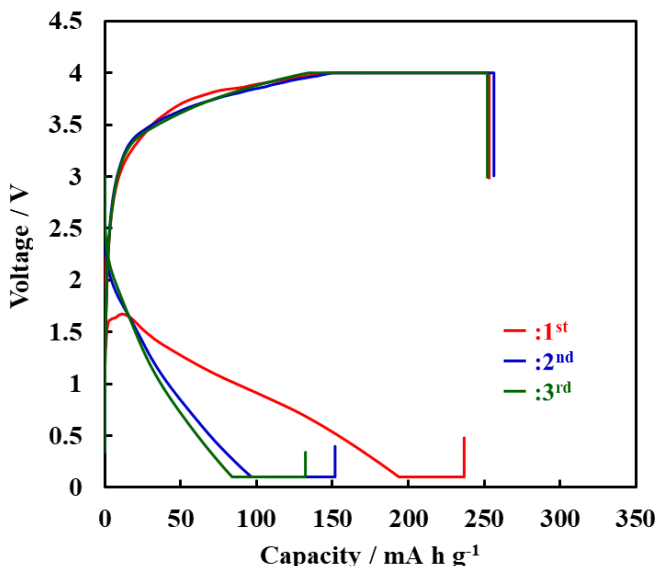
4-2. 代表的な論文・特許

- T. Mandai, "Critical Issues of Fluorinated Alkoxyborate-Based Electrolytes in Magnesium Battery Applications", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 39135–39144 (2020).
- T. Hatakeyama, H. Li, N.L. Okamoto, K. Shimokawa, T. Kawaguchi, H. Tanimura, S. Imashuku, M. Fichtner, T. Ichitsubo, "Accelerated Kinetics Revealing Metastable Pathways of Magnesium-Induced Transformations in MnO_2 Polymorphs", *Chem. Mater.*, **33**, 6983–6996 (2021).
- T. Mandai, A. Kutsuma, M. Konya, Y. Nakabayashi, K. Kanamura, "Room Temperature Operation of Magnesium Rechargeable Batteries with a Hydrothermally Treated ZnMnO_3 Defect Spinel Cathode", *Electrochemistry*, **90**, 027005 (2022).

図10. 二次電池用Mg箔



図11. ラミネート型フルセルの充放電特性



実用化加速推進チーム（Li金属負極特別研究ユニット）

チームリーダー：金村 聖志

（東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 教授）

研究開発期間：2013～2022年度

※所属は2023年3月時点



1. 背景・目的

二次電池の利用が広がる中、より小型で軽量の二次電池の実現が求められています。二次電池のエネルギー密度を高めるためには、より容量の大きな電極材料を用いて二次電池を構成する必要があります。高い理論容量を有するリチウム金属負極の実用化は、現行のリチウムイオン電池のエネルギー密度を高めるだけでなく、革新電池を実現する上でも不可欠です。

本研究ユニットでは、新規電解液の探索、セパレータやリチウム金属負極の設計といった材料設計に加えて、実用的なラミネートタイプの電池試作を通して、リチウム金属負極の実用化を目指しています。各革新電池の研究開発を担当するメンバーと得られた知見を共有することで、リチウム金属負極の実用化を加速して進めます。

2. 実施項目・成果

リチウム金属を二次電池の負極として用いると、電池の充電時にデンドライトと呼ばれる樹枝状の形状でリチウム金属が析出します。この形状のリチウム金属は集電箔から容易に剥がれて電池の容量低下を招くだけでなく、正極と負極の間にあるセパレータを貫通して電池の短絡を招きます。この問題を解決するために本ユニットでは3つのグループを構成し、デンドライト生成機構の解明に取り組むと共に、その抑制に必要な材料設計を進めました。

リチウム金属と電解液の反応性を詳しく調べ、リチウムイオンの化学ポテンシャル制御に基づく全く新しい観点から電解液の設計に取り組みました。リチウム塩を高濃度を含む新規電解液を用いることで、二次電池におけるリチウム金属負極の安定性を大幅に向上させることに成功しました。99%以上のクーロン効率を達成できる画期的な電解液組成を複数見出しています。

それらの新しい電解液の性能を十分に引き出すためのセパレータの設計にも取り組みました。三次元規則配列多孔（3DOM）構造を有するセパレータを用いることで、デンドライトの生成が抑えられ、リチウム金属が平滑に析出することを明らかにしました。この析出形態の平滑化によって、リチウム金属負極の安定性と安全性はさらに向上し、実用レベルの負極特性を実現できました。

リチウム金属が低融点であることを利用して新しいリチウム金属負極の製造方法を検討しました。この方法で得られたリチウム金属箔は市販のリチウム金属箔に比べて析出溶解の過電圧が小さく、二次電池用途により適していることが分かりました。本リチウム金属負極を希望する研究者に供給する体制も確立できています。また、積層型の高容量な電池を作製するためには、集電体である銅箔の両面にリチウム箔が接合された電極が必要です。そのようなリチウム箔を供給することも可能です。

図1. 本ユニットの構成



図2. 新規電解液の適用による優れた析出溶解効率の実現

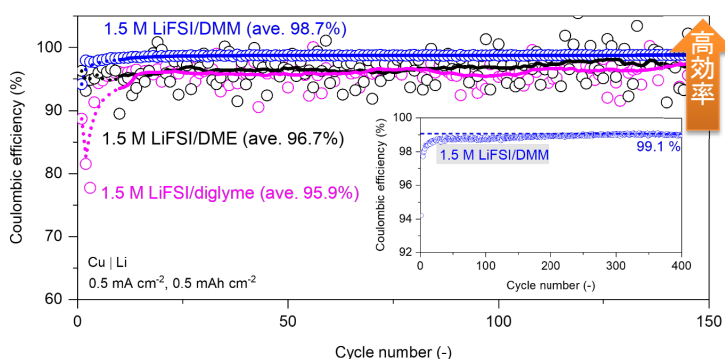
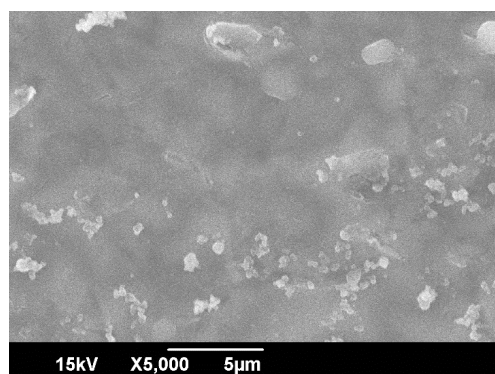


図3. 3DOMセパレータの適用による平滑なリチウム析出



実用化加速推進チーム（Li金属負極特別研究ユニット）

研究開発期間：2013～2022年度

開発した材料の有効性を実証するため、1 Ahクラスの容量を有する電池を試作してその評価を進めました。電池としての課題抽出に取り組み、その解決を図りながら、エネルギー密度 500 Wh kg^{-1} を具現化するための電池設計を確立しました。これまでに200サイクルで容量維持率95%を有する卓越した性能を実用的なラミネートタイプの電池で実現できています。

3. 今後の展開

電解液については、リチウム析出溶解反応の高効率化に資する明確な設計指針が得られているため、今後もこの設計指針に従って検討を進める予定です。さらに、このリチウムイオンの化学ポテンシャルと電極電位の自在制御による電解液の設計は、リチウム金属負極のみならず様々な電極系への応用が可能と考えられるため、充放電の可逆性が問題となっている各電池系の高容量負極や高電位正極への展開を図る予定です。リチウム金属負極の設計については、今後、溶融リチウムの利用を前提に展開を図ります。従来の圧延による加工に比べて、凝固時の冷却速度を変えることで結晶粒サイズや配向性を制御でき、さらには添加剤を混合することで集電箔上に薄く塗工できるため、それらの手法を駆使して二次電池により適したリチウム金属負極の探索を進めます。セパレータについては、孔径や厚みといった構造の最適化に引き続き取り組み、リチウム金属負極の可逆性のさらなる向上を図ります。加えて、シャットダウン機能の付与や界面抵抗の低減を目的とした表面修飾の実施を考えています。これらの材料開発と平行して、ラミネート型でフルセル作製を進め、電池としての課題抽出を図ります。500 Wh kg^{-1} のエネルギー密度を具現化するセル設計は既に確立できているため、その実証を中心に研究開発に取り組みます。エネルギー密度だけでなく、保存特性や寿命や安全性といった他の特性にも配慮しながら、実用電池としての成熟を図ります。

これらの検討を効率的に進めるため、今後も本プロジェクトと同様にチーム型の体制で研究開発を進める予定です。JSTのプロジェクト等へ応募することを想定しています。また、実用化を促進するため、企業との連携にも積極的に取り組む予定です。

4. 代表的な論文・特許

- K. Nishikawa, K. Shinoda, "3D Structure Analysis for Understanding of Li Electrodeposition and Dissolution Mechanism" *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 102507 (2022).
- S. Ko, T. Obukata, T. Shimada, N. Takenaka, M. Nakayama, A. Yamada, Y. Yamada, "Electrode potential influences the reversibility of lithium-metal anodes", *Nat. Energy*, **7**, 1217-1224 (2022).
- J. TAKEYOSHI, N. KOBORI, K. KANAMURA, "Electrochemical Evaluation of Lithium-Metal Anode in Highly Concentrated Ethylene Carbonate Based Electrolytes", *Electrochemistry*, **88**, 540-547 (2020).

図4. 二次電池用に開発されたリチウム金属負極

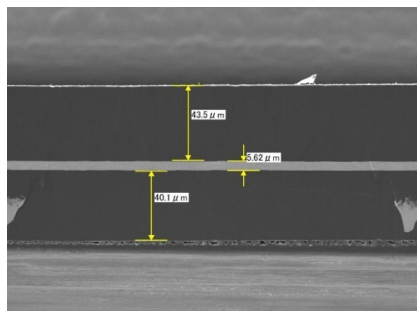
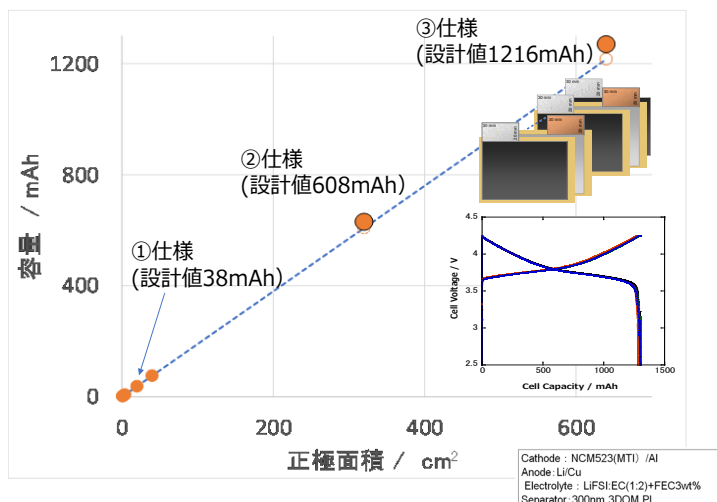


図5. ラミネート型フルセルの試作に基づく電池設計の確立



蓄電池基盤プラットフォーム

蓄電池基盤プラットフォーム長：増田 卓也

(物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 副拠点長)

研究開発期間：2014～2022年度

※所属は2023年3月時点



1. 背景・目的

従来のリチウムイオン電池を凌駕する高いエネルギー密度および安全性に加え、低コストな次世代蓄電池を創出するためには複雑な物理化学現象の基礎的理解が不可欠です。また、大学・研究機関等における基礎研究により新材料を開発しても電池を試作・評価するための設備がなく、その材料の真の特性を評価することができない場合も多いです。こうした背景を受けて蓄電池基盤プラットフォームは、次世代蓄電池の試作・評価はもとより、部材の構造・物性を評価するために必要な一連の装置群をアンダーワンルーフで整備し、ALCA-SPRINGの研究・開発を推進するための共用インフラとして運用しました。

具体的には、①小型・簡易電池の試作装置、②材料・プロセス分析評価装置、③電池特性評価解析装置、④スーパードライルームを含む革新電池実験室といった蓄電池研究に必要な装置を網羅し、次世代蓄電池共通の課題解決に向けた支援を行い、実用化への橋渡しを行いました。

2. 実施項目・成果

小型ラミネート電池（コイン電池～数cm程度）を対象とした電池試作および解体に必要な製造装置群をスーパードライルーム（約80m²、給気露点-90℃以下）およびクリーンルーム（約40m²、クラス10000）内に設置するとともに、電池材料メーカーにおいて電池材料の開発、試作、評価等に携わった経験豊富な技術者を雇用しました。このような体制により、大学・研究機関等で開発された新材料を小型電池に組み込んで評価し、その結果をフィードバックすることによって材料・電池の研究開発加速を支援しました。加えて、通常の充放電試験に加えて、発生ガス質量分析を組み合わせることによって多面的な評価解析が行える機能を構築しました。

続いて、計測を専門とする研究者が中心的役割を果たし、電子、イオン、X線などをプローブとする種々の先端分析装置の共同利用およびこれらを基盤とした独自の解析技術の開発を推進して、従来困難であった高反応性で不安定なリチウム関連物質等の分析評価を高精度かつ簡便迅速に行える機能を構築しました。試作・評価・解体を経た嫌気性の電池関連材料を大気非曝露で搬送・分析するためのシステムを活用し、リチウム関連物質をはじめとした不安定な材料を低ダメージ、かつ高い時間空間分解能で観察することにより、材料・電池の開発を専門とする内外の利用者の支援を行いました。

独自性の高い新技術としては、リチウム由来の特性X線を高感度に検出する軟X線発光分光法および大口径SDD型ウィンドウレスEDS検出器を装備した走査電子顕微鏡等が挙げられ、シリコンおよびリチウム金属箔といった新しい負極に加え、空気電池正極などにおける複雑な反応機構の理解を促進しました。

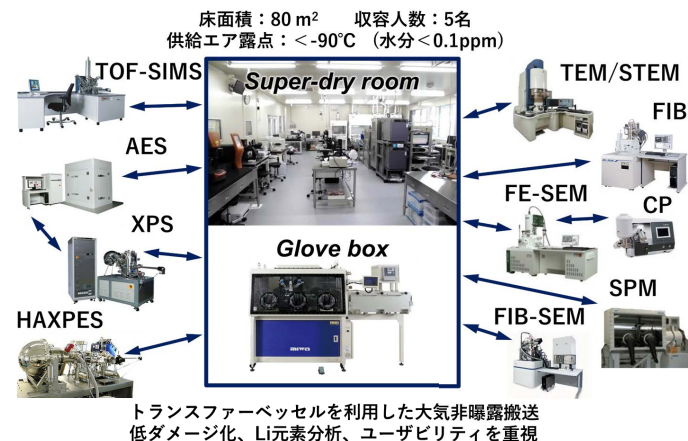
図1. アンダーワンルーフで整備された蓄電池基盤プラットフォームの先端蓄電池研究設備



図2. スーパードライルームおよび小型試験用電池作製装置群



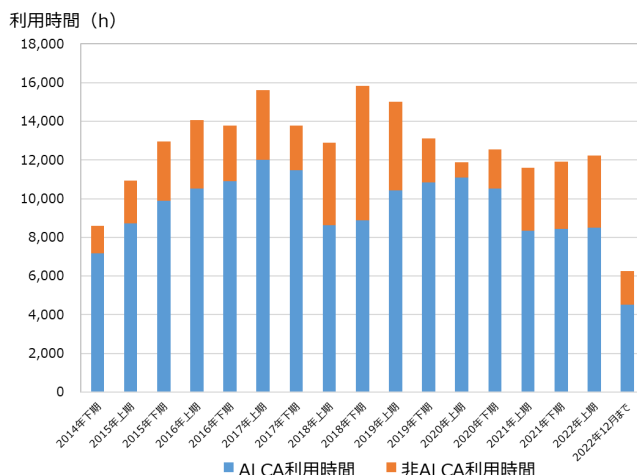
図3. ドライルームおよびグローブボックスを介した先端計測設備への大気非曝露試料搬送



また、放射光施設では一般的であるものの実験室には稀有であった硬X線を入射光とした光電子分光法（HAXPES）を導入して、被膜に埋もれた電極材料、固体電解質／電極界面等の分析を行うなど、手法そのものとしても新規性の高い蓄電池に特化した計測技術が創出されました。

さらに、すべてのユーザーが効率的に活用できるように、独自の課題申請・装置予約システムを構築・運用したほか、新規利用者の開拓を目指して、蓄電池基盤プラットフォームを利用して得られた成果の報告会および初心者向けの分析講習会等を毎年開催しました。こうした取り組みの結果、運用を開始した2014年度下半期以降これまで8年以上にわたり装置の維持・運用・管理を滞滞なく行い、ALCAプロジェクトに関連した課題での利用率は当初の目標70%を大きく上回る76%に達し、16万時間を超えています。ALCA以外も含めると、総利用時間は21万時間を超え、84機関からの800名を超える利用者を支援してきました。

図4. 2014年度下半期からの利用実績推移



課題申請・装置予約システム：<https://www.nims.go.jp/brp/nims/index.html>

3. 今後の展開

物質・材料研究機構の蓄電池基盤プラットフォームは、2022年度以降においても設立当時の事業趣旨に沿って、我が国の蓄電池研究開発のための共用研究インフラとして活動を行うことを目指しています。具体的には、これまでの課題申請・装置予約システムを運用し、内外における蓄電池に関連した研究開発プロジェクトはもとより、これ以外の大学・研究機関等に対しても有償での支援を行うことを計画しています。

これまでの8年以上にわたる活動により、スーパードライルームをはじめとする実験室に電池試作、特性・安全性評価、部材解析、電極・セルレベル構造・物性解析に必要な全ての装置群と技術が網羅的に整備されており、ALCA-SPRINGの支援を受け、蓄電池の研究開発に特化した独自の基盤技術・ノウハウが膨大に蓄積されています。

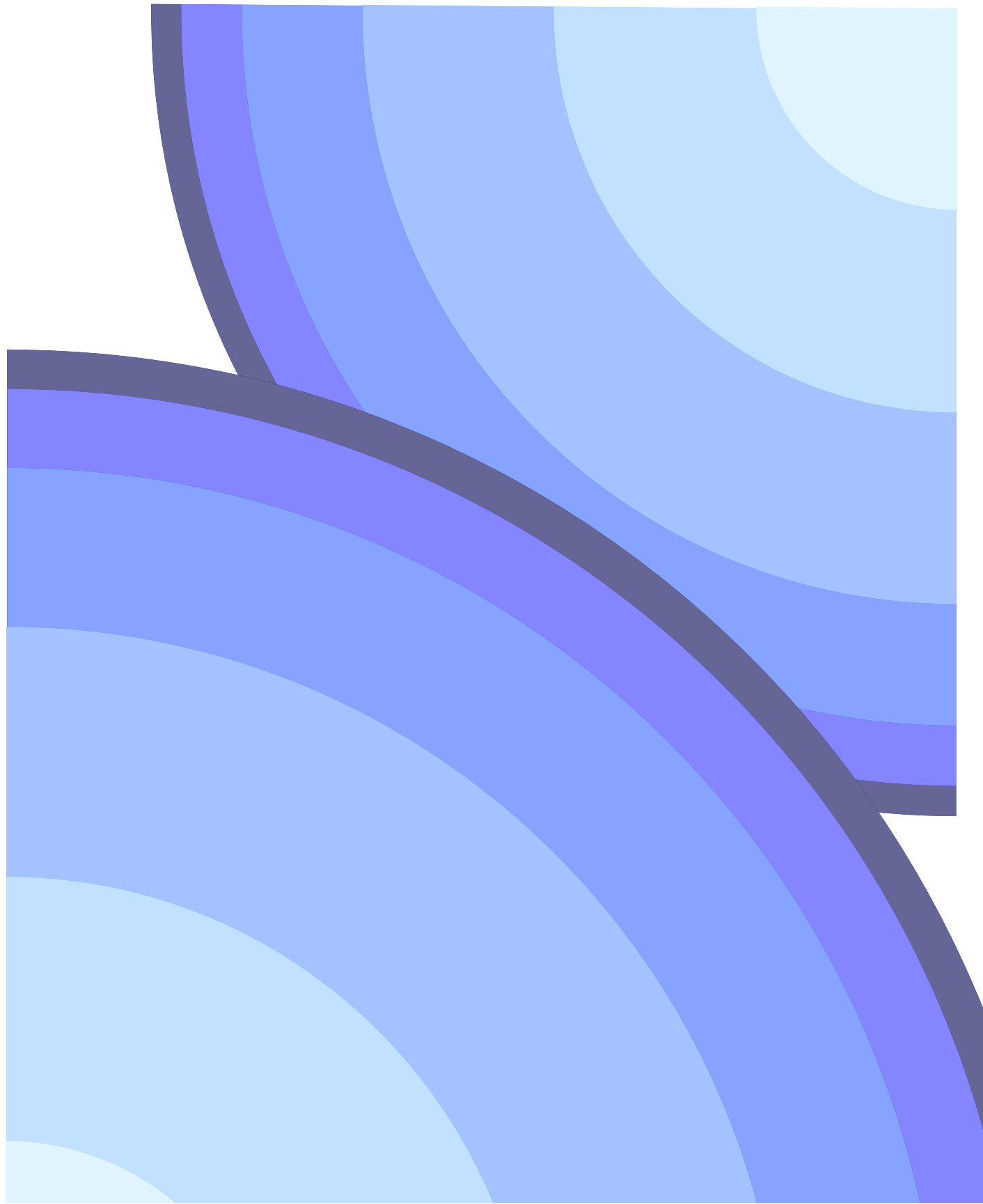
こうした蓄積により実電池における実践的な課題の抽出が可能となり、これをフィードバックすることによって実用化に向けた研究開発の大幅な加速が期待されます。また、反応生成物の同定や電極構造の解析を通して、多様な物質により構成された新しい電池の基礎反応過程の理解が格段に進展し、新規材料開発や新概念の電池の開発につながることも期待されます。

電池試作から電池特性解析までの一連の研究過程に対応する設備がアンダーワンルーフに整備された総合的な蓄電池研究開発環境は、多様な物質が高密度に充填された電池におけるマルチスケールな物理化学現象を理解し、より効率的に高性能な材料・概念を創出するために不可欠なものであるとの認識から、世界各国において急速に整備が進められています。学生を含めた若手研究者が、トライアルアンドエラーに基づく網羅的な材料探索・電池開発ではなく、原理原則の理解に基づく研究開発を行うための基盤設備として活用することにより、狭い専門領域にとどまらない広い視野を持った電池研究者の育成が期待されます。

加えて、電池の開発には様々な物質・材料が関係する総合技術が求められ、多様な企業の関心が寄せられています。非連続的な革新材料の創出のための基礎研究およびそのための十分な研究環境整備を各社が単独で行うことが難しいとの背景を受け、競合関係となり得る装置・分析メーカー等にも十分かつ適切に配慮しながら、共同研究などの枠組みにより独自技術を電池に応用するための支援を行います。

4. 代表的な論文・特許

- Hiroki Sakai, Yukinori Taniguchi, Kohei Uosaki, Takuya Masuda. Quantitative cross-sectional mapping of nanomechanical properties of composite films for lithium ion batteries using bimodal mode atomic force microscopy. *Journal of Power Sources*. 413 (2019) 29-33 10.1016/j.jpowsour.2018.12.003
- Gen Hasegawa, Naoaki Kuwata, Yoshinori Tanaka, Takamichi Miyazaki, Norikazu Ishigaki, Kazunori Takada, Junichi Kawamura. Tracer diffusion coefficients of Li^+ ions in c-axis oriented Li_xCoO_2 thin films measured by secondary ion mass spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 23 [3] (2021) 2438-2448 10.1039/d0cp04598e
- Kei Nishikawa, Keisuke Shinoda. Characterization of Electrodeposited Li Metal by Cryo-Scanning Transmission Electron Microscopy/Electron Energy Loss Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 12 [16] (2021) 3922-3927 10.1021/acs.jpclett.1c00717



国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）

未来創造研究開発推進部 低炭素研究推進グループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 番地 K's 五番町

<https://www.jst.go.jp/alca/alca-spring/>

2023.10



国立研究開発法人
科学技術振興機構
Japan Science and Technology Agency