

2020年10月26日 航空機電動化(ECLAIR)コンソーシアム第3回オープンフォーラム



# 次世代蓄電池に関するNIMSおよび ALCA-SPRINGにおける研究状況と将来展望

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 フェロー

国立研究開発法人 科学技術振興機構 先端的低炭素化技術開発  
特別重点領域 次世代蓄電池(ALCA-SPRING) 運営総括

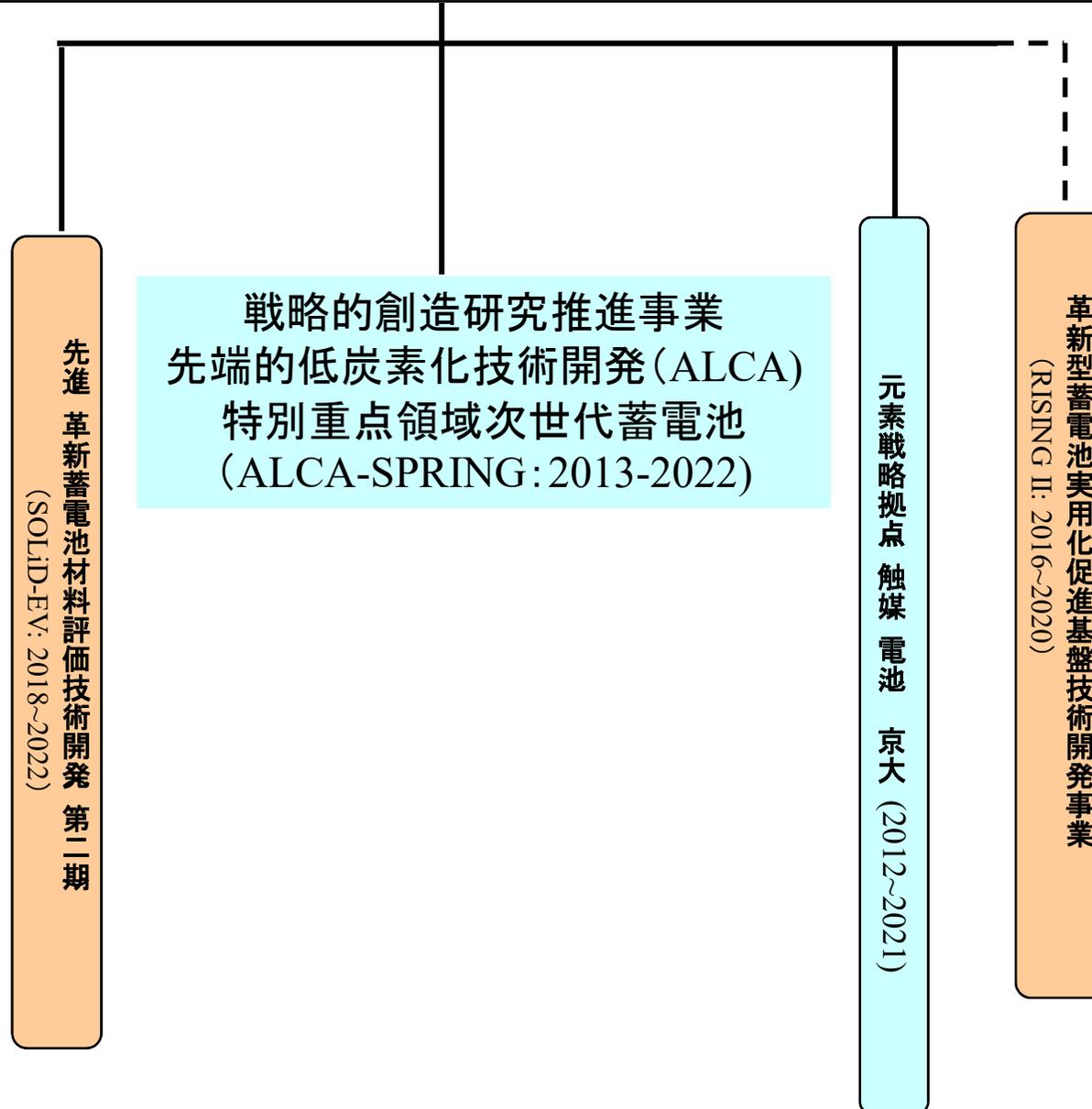
魚崎浩平



コーディネーター  
NIMS 理事長  
橋本和仁

# 次世代蓄電池関連大型プロジェクト (2020.10現在)

ガバナングボード(文科省、経産省、JST、NEDO、関連PJリーダー他)



# 科学技術振興機構 (JST)

## 戦略的創造研究推進事業先端的低炭素化技術開発 (ALCA)

温室効果ガスの削減を中長期にわたって継続的かつ着実に進めていくため、文部科学省が策定する研究開発戦略のもと、新たな科学的・技術的知見に基づいて温室効果ガス削減に大きな可能性を有する技術を創出するための研究開発を推進し、グリーン・イノベーションの創出につながる研究開発成果を得ることを目指します。



# 次世代蓄電池関連大型プロジェクト連携体制 (2019.4~)

ガバナングボード(文科省、経産省、JST、NEDO、関連PJリーダー他)

## ALCA事業推進委員会

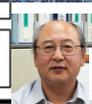


事業総括 (PD)  
NIMS 理事長  
橋本和仁

運営総括(PO)  
物質・材料研究機構  
フェロー 魚崎 浩平



総合チームリーダー  
都立大 教授 金村 聖志



NIMSチーム長  
(兼任)

## ALCA-SPRING (2013-2022) SG:2015, 2017

### システム研究・戦略検討チーム

#### 全固体電池チーム

大阪府立大学  
教授 辰巳 砂昌弘

硫化物ST

酸化物ST

硫化物型  
全固体電池

酸化物型  
全固体電池

新規電解質Gr

評価解析Gr



NIMS拠点長  
高田和典

#### 正極不溶型リチウム - 硫黄電池チーム

横浜国立大学  
教授 渡邊 正義

リチウム-硫黄電池

電解液

正極・負極

#### 次々世代電池チーム

首都大学東京  
教授 金村 聖志

金属-空気電池ST

Mg電池ST

リチウム  
空気電池

Mg電池設計Gr

電解質

新規有機合成Gr

正極・負極

計算科学Gr

### 実用化加速推進チーム

### Li金属負極特別研究ユニット

### 評価・解析 & 共通材料技術

分析・解析、電池組立て支援、共通材料の供給など全電池チーム共通課題を実施

蓄電池基盤プラットフォーム: NIMS 産総研関西、早大

先進  
革新蓄電池材料評価技術開発 第二期  
(SOLID-EV: 2018~2022)

元素戦略拠点 触媒電池 京大 (2012~2021)

革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発事業  
(RISING II: 2016~2020)

# 低炭素社会の実現に資する 全固体リチウム二次電池の開発



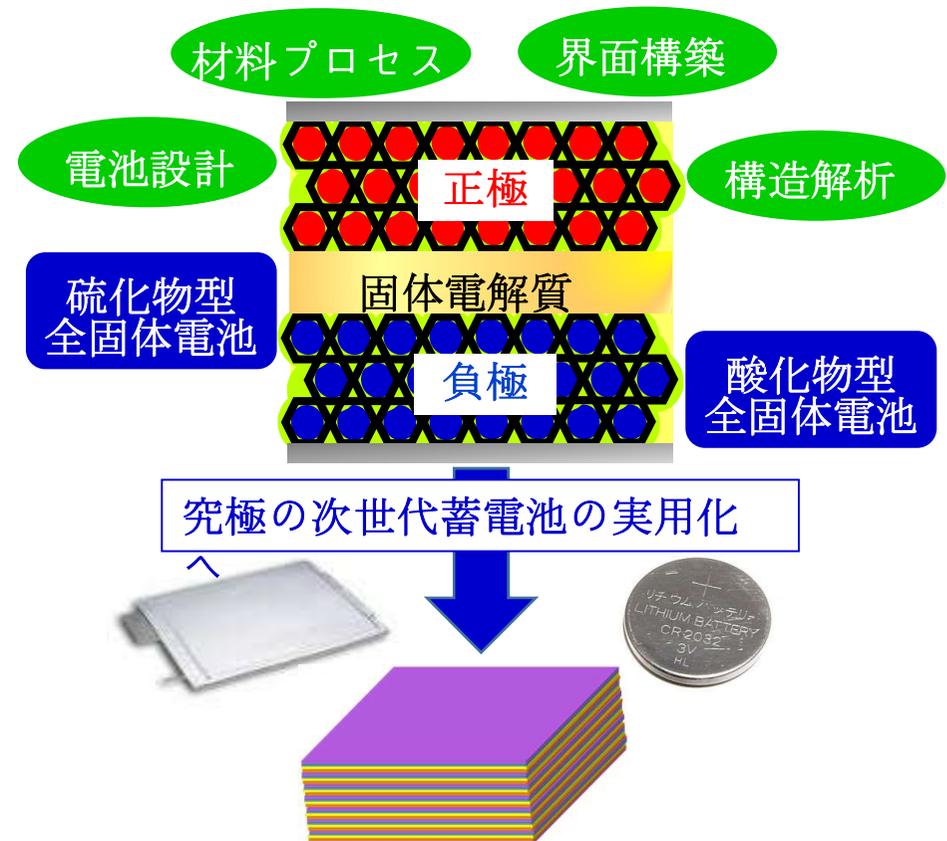
研究開発課題名 無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の創出  
研究代表者 大阪府立大学大学院工学研究科 教授 辰巳砂昌弘

## 目的

低炭素社会実現に資する次世代蓄電池の開発を目的として、全固体リチウム二次電池の実用化に向けた基礎研究を行います。

## 概要

硫化物系およ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」および「酸化物型全固体電池」の2つのサブチームに分けて開発します。最終的には、酸化物系固体電解質を主として用いる、究極の全固体電池の実用化を展望できる基盤技術を創出します。



# 低炭素社会を目指した次世代高性能リチウム硫黄電池の開発



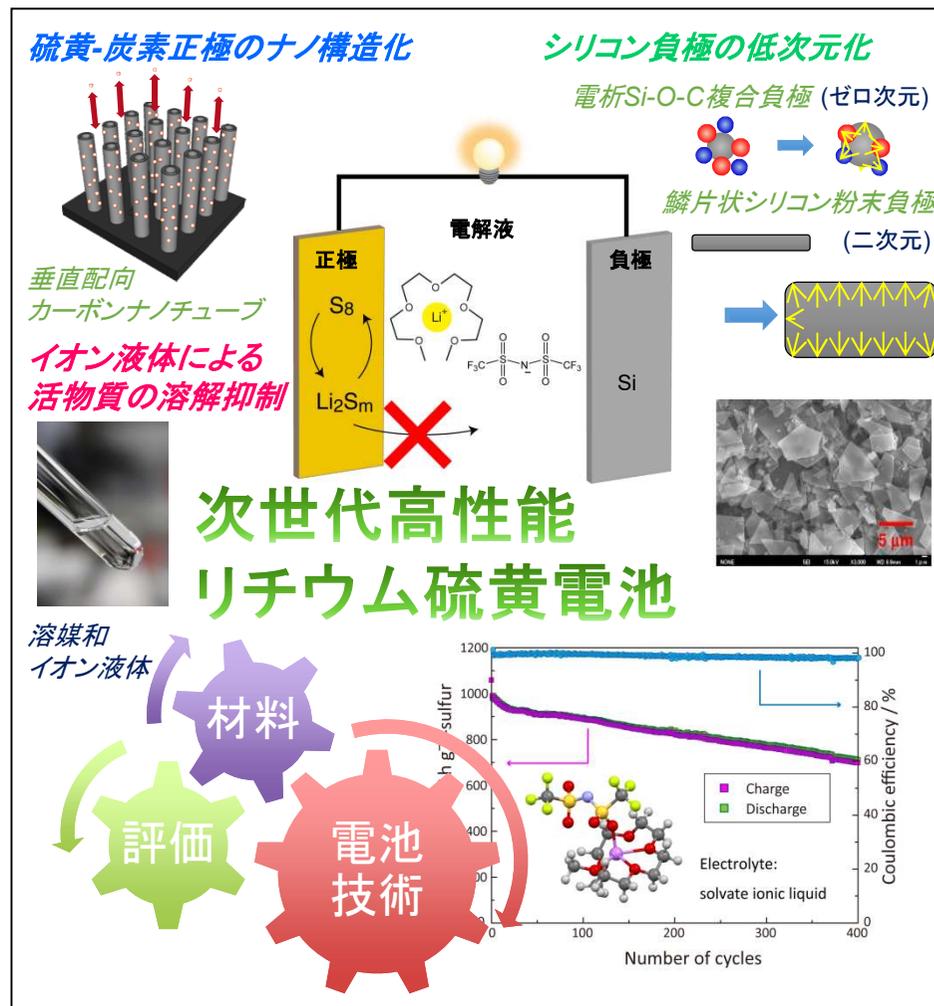
研究開発課題名 次世代高性能リチウム硫黄電池の開発  
研究代表者 横浜国立大学大学院工学研究院 教授 渡邊正義

## 目的

高エネルギー密度・低環境負荷・低価格・資源制約のない安全なリチウム硫黄電池の実現を図ります。

## 概要

次世代高性能蓄電池として、負極にシリコン、電解質にイオン液体、正極に硫黄を用いたリチウム硫黄電池を開発します。本プロジェクトでは、正負極のナノ構造の最適化によって充放電に伴う体積変化や絶縁性の問題を、またイオン液体の不揮発性・難燃性・異常溶解性を利用し、硫黄正極の致命的欠点であった活物質溶出の問題を解決します。





# 多価カチオン移動・~~アニオン~~移動を利用する挑戦的次世代電池開発



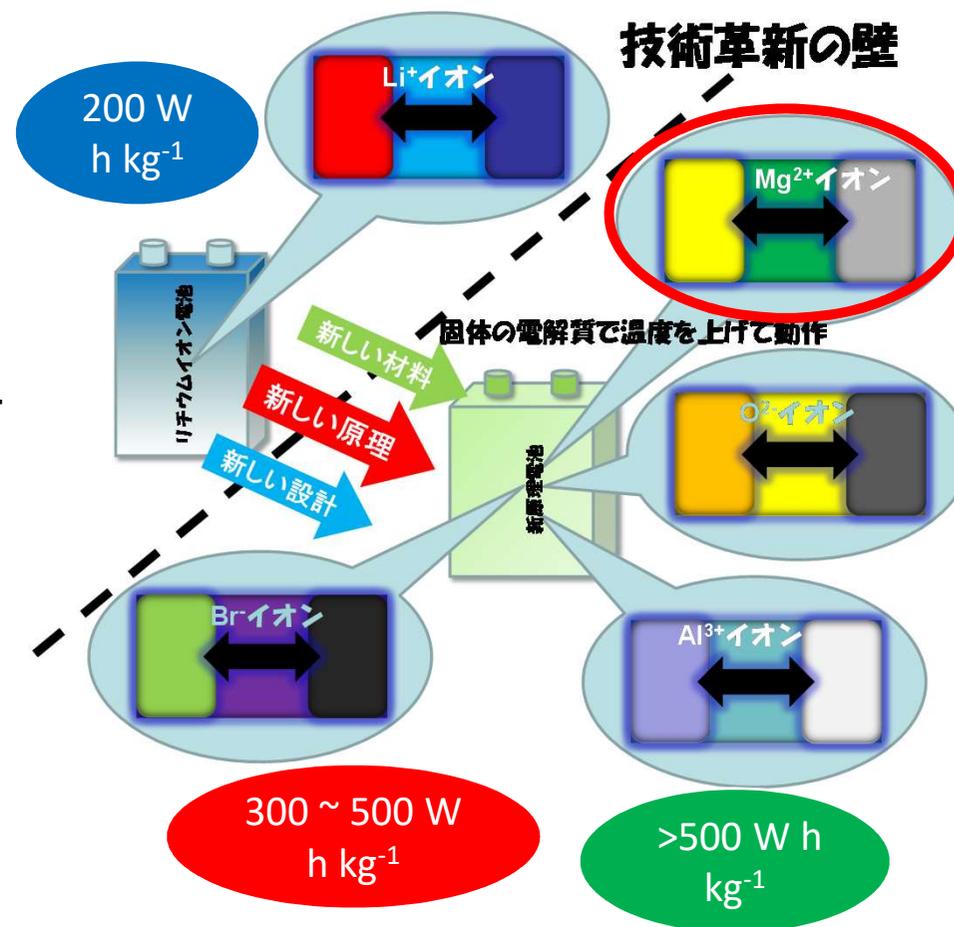
研究開発課題名 新原理に基づく金属負極を有する高性能新電池の創製  
 研究代表者 首都大学東京大学院都市環境科学研究科 教授 金村 聖志

## 目的

Mg<sup>2+</sup>イオンの移動を利用した新しい高エネルギー密度を有する電池の可能性に挑戦!!!

## 概要

Mg<sup>2+</sup>や~~Br~~あるいはO<sup>2-</sup>イオンの移動を利用して電池を作製することができれば、リチウムイオン電池に比較して大きなエネルギー密度や低コスト化を実現できる。電気自動車や自然エネルギー利用が必要とする電池の創製を目指し、これまでの電池研究に囚われることなく、材料研究から電池研究を一貫して行い、既存電池の2~3倍の性能を有する新規イオン移動を利用した電池の姿を明らかにする。



# 次世代蓄電池関連大型プロジェクト連携体制 (2019.4~)

ガバナングボード(文科省、経産省、JST、NEDO、関連PJリーダー他)

## ALCA事業推進委員会

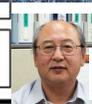


事業総括 (PD)  
NIMS 理事長  
橋本和仁

運営総括(PO)  
物質・材料研究機構  
フェロー 魚崎 浩平



総合チームリーダー  
都立大 教授 金村 聖志



NIMSチーム長  
(兼任)

## ALCA-SPRING (2013-2022) SG:2015, 2017

### システム研究・戦略検討チーム

#### 全固体電池チーム

大阪府立大学  
教授 辰巳 砂昌弘

硫化物ST

酸化物ST

硫化物型  
全固体電池

酸化物型  
全固体電池

新規電解質Gr

評価解析Gr



NIMS拠点長  
高田和典

#### 正極不溶型リチウム - 硫黄電池チーム

横浜国立大学  
教授 渡邊 正義

リチウム-硫黄電池

電解液

正極・負極

#### 次々世代電池チーム

首都大学東京  
教授 金村 聖志

金属空気電池ST

Mg電池ST

リチウム  
空気電池

Mg電池設計Gr

電解質

新規有機合成Gr

正極・負極

計算科学Gr

### 実用化加速推進チーム

### Li金属負極特別研究ユニット

### 評価・解析 & 共通材料技術

分析・解析、電池組立て支援、共通材料の供給など全電池チーム共通課題を実施

蓄電池基盤プラットフォーム: NIMS 産総研関西、早大

先進  
革新蓄電池材料評価技術開発 第二期  
(SOLID-EV: 2018~2022)

元素戦略拠点 触媒電池 京大 (2012~2021)

革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発事業  
(RISING II: 2016~2020)

# 物質・材料研究機構（NIMS）の沿革



1955 1960

2001

2016

1956~

金属材料技術研究所  
(NRIM)

1966~

無機材質研究所  
(NIRIM)

2001~

国立研究開発法人  
物質・材料研究機構  
(NIMS)

2016.10~

特定国立研究開発法人  
物質・材料研究機構  
(NIMS)



National Institute for Materials Science (NIMS)

2001年4月に設立

— 物質・材料分野の中核的機関 —



# NIMSのランキング

## 日本における 高被引用論文数ランキング

### 材料科学（世界で日本は8位）

国内順位	機関名	高被引用論文数	高被引用論文割合
1	国立研究開発法人物質・材料研究機構	125	2.3%
2	東京大学	59	1.4%
3	東北大学	58	0.9%
4	産業技術総合研究所	54	1.5%
5	理化学研究所	34	3.8%
6	京都大学	31	0.9%

### 化学（世界で日本は5位）

国内順位	機関名	高被引用論文数	高被引用論文割合
1	東京大学	152	1.6%
2	京都大学	149	1.4%
3	国立研究開発法人物質・材料研究機構	107	2.7%
4	大阪大学	82	1.0%
5	産業技術総合研究所	80	1.2%
6	北海道大学	56	1.1%
6	東京工業大学	56	0.8%

クラリベイト・アナリティクス社 Essential Science Indicatorsデータベース  
(<https://esi.clarivate.com/IndicatorsAction.action>)

## Thomson Reuters Ranking 2019 The World's Most Innovative Research Institutions 2019

Institution	Country/Region	Rank
Health & Human Services Laboratories	USA	1
Fraunhofer Society	Germany	2
CEA	France	3
Japan Science & Technology Agency (JST)	Japan	4
Agency for Science Technology and Research (A*STAR)	Singapore	5
RIKEN	Japan	6
National Institute of Advanced Industrial Science & Technology (AIST)	Japan	7
National Center for Scientific Research (CNRS)	France	8
National Institute of Health & Medical Research (Inserm)	France	9
Chinese Academy of Sciences	China	10
Medical Research Council	United Kingdom	11
U.S. Department of Veteran Affairs	USA	12
Korea Institute of Science & Technology	South Korea	13
<b>National Institute of Materials Science (NIMS)</b>	<b>Japan</b>	<b>14</b>
Max Planck Society	Germany	15
German Cancer Research Center	Germany	16
Commonwealth Scientific & Industrial Research Organisation (CSIRO)	Australia	17
Academia Sinica	Taiwan	18
National Research Council of Canada	Canada	19
German Research Center for Environmental Health Munich	Germany	20

JST

理研

産総研

NIMS

### ロイターが選ぶ「TOP25 グローバル・イノベーター：国立研究機関」

学術論文による研究成果、産業界との共同研究、知的財産権による研究成果の適切な保護という観点からロイターが選んだ「積極的にイノベーションの創出を実践することで経済成長や優れた人材の輩出に貢献している国立の研究機関」

# 物質・材料研究機構（NIMS）の沿革



1955 1960

2001

2016

1956~

金属材料技術研究所  
(NRIM)

1966~

無機材質研究所  
(NIRIM)

2001~

国立研究開発法人  
物質・材料研究機構  
(NIMS)

2016.10~

特定国立研究開発法人  
物質・材料研究機構  
(NIMS)



National Institute for Materials Science (NIMS)

2001年4月に設立

— 物質・材料分野の中核的機関 —

- ・機能材料研究拠点 (拠点長 大橋)
- ・エネルギー環境材料研究拠点 (拠点長 高田)
- ・磁性・スピントロニクス材料研究拠点 (拠点長: 宝野)
- ・構造材料研究拠点 (拠点長 木村)
- ・国際ナノアーキテククス研究拠点 (拠点長 佐々木)
- ・先端材料解析研究拠点 (拠点長 藤田)
- ・情報統合型材料開発・情報基盤部門 (部門長 出村)

# エネルギー環境材料研究拠点

電気化学エネルギーデバイスチーム

二次電池材料グループ

全固体電池グループ

蓄電池基盤PF

界面計算科学グループ

ナノ界面エネルギー変換グループ

先進低次元ナノ材料グループ

太陽光発電材料グループ

熱電材料グループ

液体水素材料研究センター

磁気冷凍システムグループ

強磁場計測グループ

磁気冷凍材料グループ

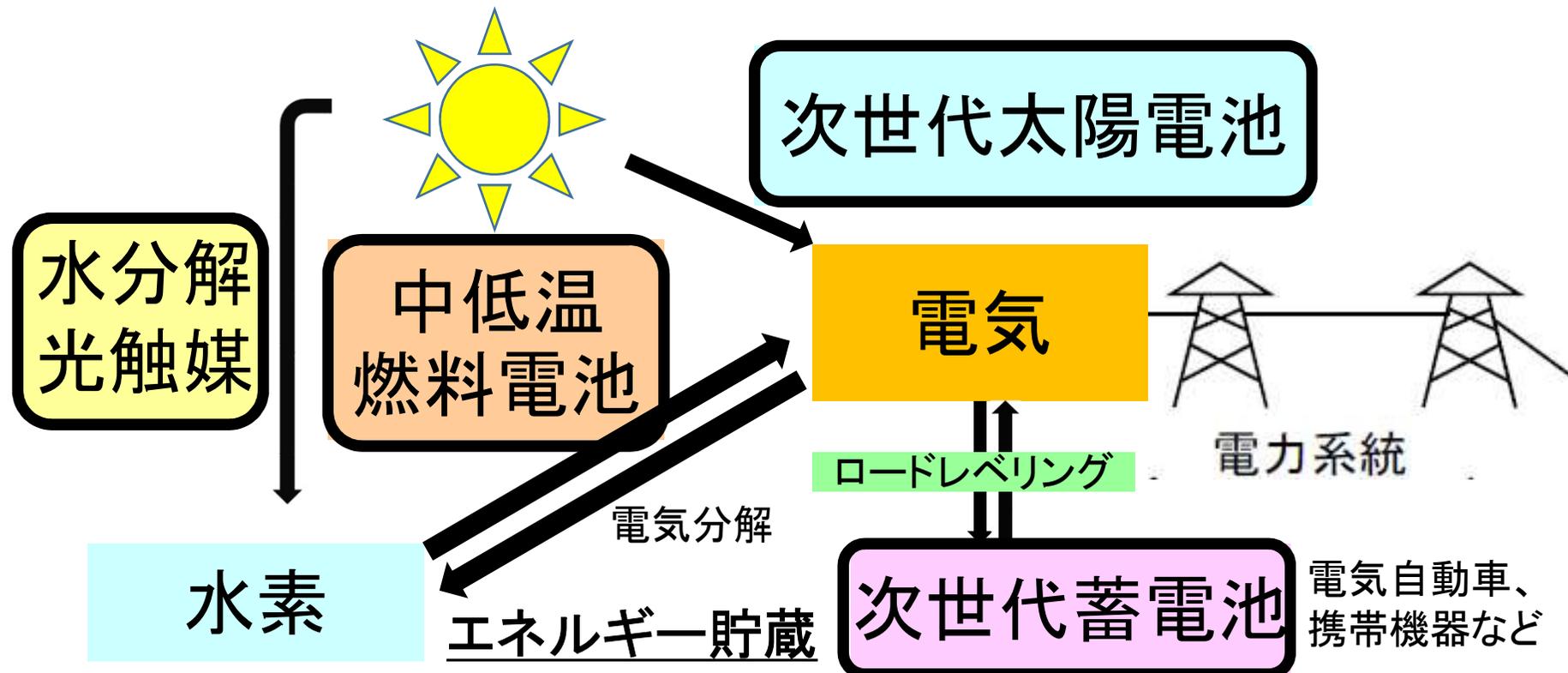
水素材料制御グループ

# ナノ材料科学環境拠点 (GREEN 2009.10~)

背景:クールアース構想(福田首相)、ダボス会議 2008.1.26、福田ビジョン、2008.6.9 洞爺湖サミット  
2008.7 ナノテクノロジーを活用した環境技術の開発に関する検討会 (2008.4-6)

ナノテクノロジーを活用した環境技術開発 - つくばイノベーションアリーナ(TIA)の中核的プロジェクト-  
ナノテクノロジー・材料分野において高い研究水準を誇る我が国が、地球環境問題を抜本的に解決して持続可能な社会を構築するため、産学官が連携して環境技術シーズの源泉となり、ブレークスルーにつながる基礎基盤的な研究開発を推進するための研究拠点を構築(「Under One Roof」形式)。

## 太陽光から出発するエネルギーフローの共通課題解決

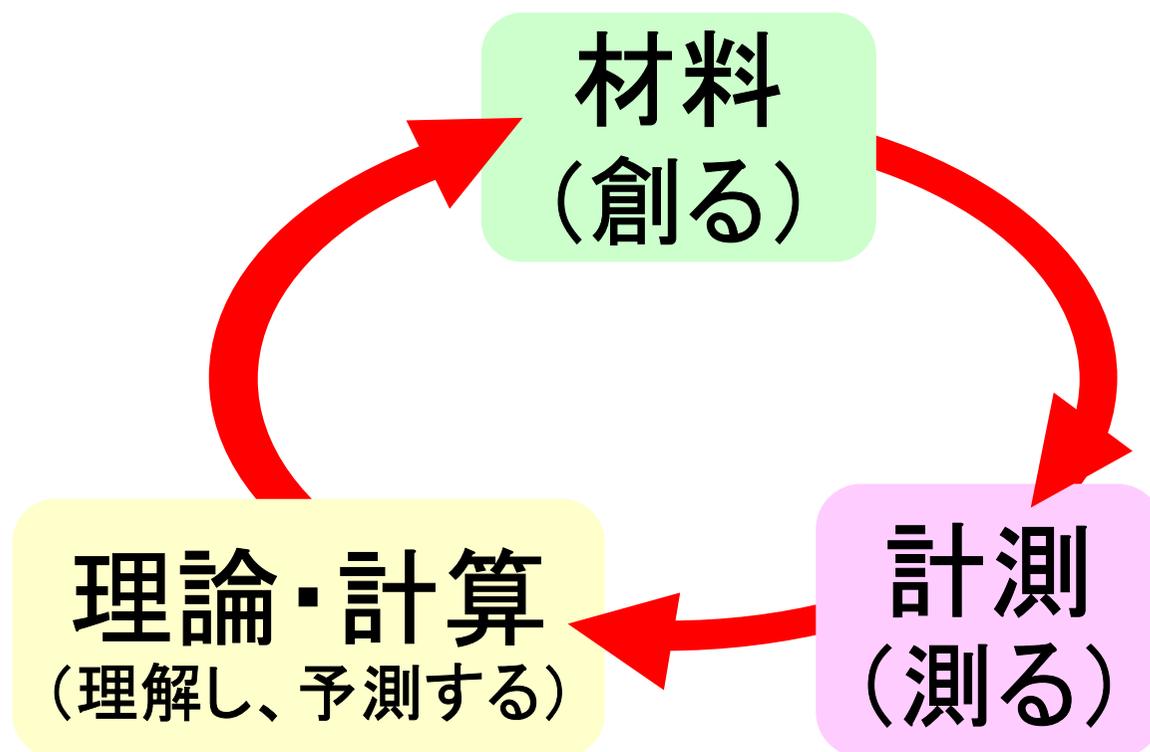


# GREENの特徴

界面現象の理解と制御・計算と実験の連携・融合

経験的材料開発 →

厳密な計測・解析と理論的予測に基づく合理的材料設計

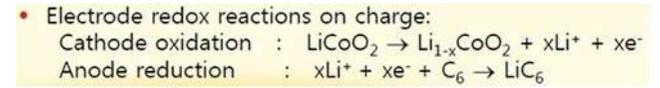


材料-計測-計算が融合して研究を推進する世界で最初の拠点

主要メンバー:トヨタ(参画機関)、NEC、東レリサーチセンター、北大(参画機関)、東北大、東大、首都大東京、名大(参画機関)、名工大、鶴岡高専

# 全固体電池特別推進チーム

All Solid State Battery Specially Promoted Research Team



**全固体電池特別推進チーム**  
 (All Solid State Battery Specially Promoted Research Team)

可燃性液体を不燃性固体に置き換え

リチウムイオン電池は高エネルギー密度の電池として携帯機器を中心に使用されてきましたが、車載用途をはじめとする今後の展開では、これまで以上の高い性能が求められています。この推進チームでは、合成・計測・計算の協働体制の下、液体電解質による制約を取り払うことで、高性能蓄電池の実現を目指しています。

Lithium-ion batteries have been widely used in portable electronics; moreover, much higher performance is required for the future applications, e.g. vehicle application. We are developing solid-state batteries to achieve the high performance by breaking through the restrictions originating from liquid electrolytes.

**Team Members**

**高田和典**  
Kazunori Takada  
チームリーダー  
Team Leader  
材料  
Materials

**材料**  
Materials

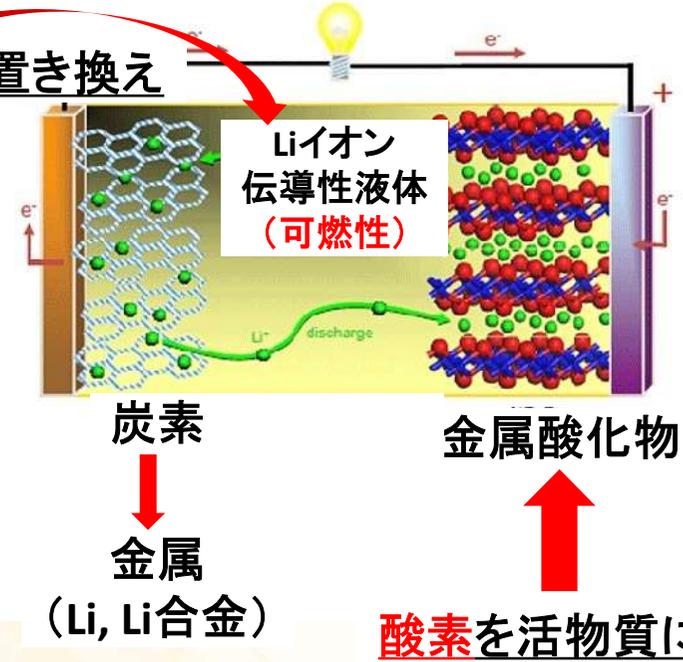
Tsuyoshi Ohnishi Jun Haruyama Narumi Ohta

**計測**  
Characterization

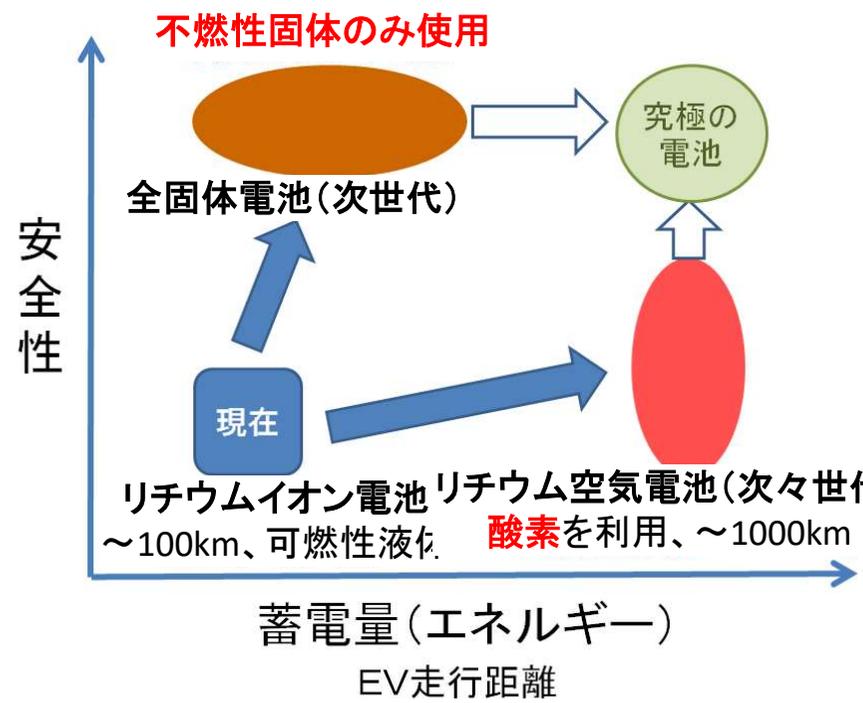
Kazutaka Mitsuishi

**計算**  
Computation

Takahisa Ohno Yoshinori Tanaka



2030年を視野に



## リチウム空気電池特別推進チーム

Lithium Air Battery Specially Promoted Research Team

**リチウム空気電池特別推進チーム**  
 (Lithium Air Battery Specially Promoted Research Team)

低炭素化に向けて電気自動車や太陽電池の普及を促進するためには、二次電池の抜本的な小型化と低価格化が必要で、リチウム空気二次電池は最高の理論エネルギー密度を有する究極の二次電池であり、蓄電容量の劇的な向上と大幅なコストダウンが期待できます。本チームでは、リチウム空気二次電池の材料、電極反応などの基礎研究からセル設計、試作までの一貫した研究開発を行い、実用電池としての基礎技術の確立を目指します。

In order to promote the widespread use of electric vehicles and solar cells towards the low-carbon society, dramatic downsizing and price reduction of secondary batteries are required. We are developing basic technologies of Lithium-air battery that has the highest theoretical energy density, by conducting a wide range of R&D from materials science to prototyping of the cell.

**Team Members**

**久保 佳実**  
Yoshimi Kubo  
チームリーダー  
Team Leader  
材料  
Materials

**計算**  
Computation

Ikutaro Hamada Akiya Karen Ayako Hashimoto Chulho Song Osami Sakata Xiao Jie Xing Xin Kimihiko Ito Akihiro Nomura

**計測**  
Characterization

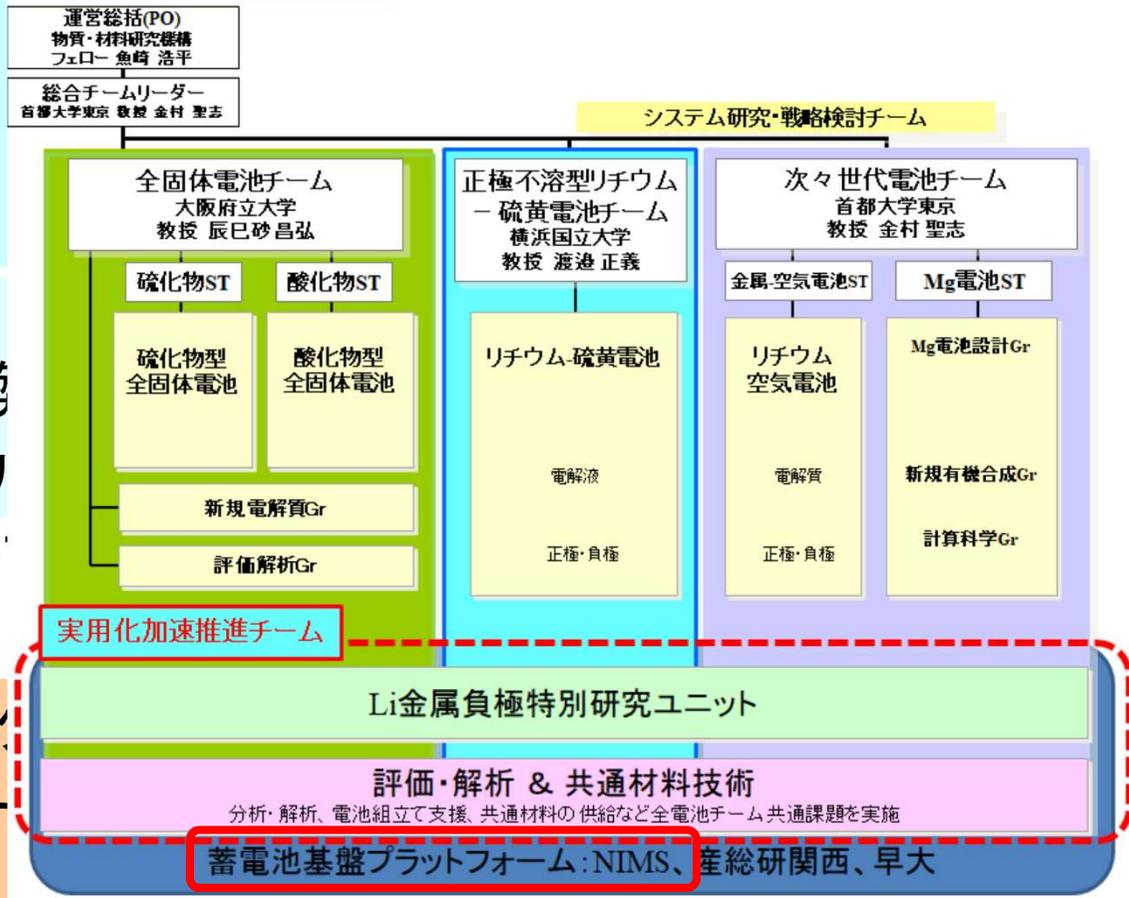
**材料**  
Materials

# エネルギー環境材料研究拠点

- 電気化学エネルギーデバイスチーム
- 二次電池材料グループ
- 全固体電池グループ

**蓄電池基盤PF**

- 界面計算科学グループ
- ナノ界面エネルギー変換
- 先進低次元ナノ材料グループ
- 太陽光発電材料グループ
- 熱電材料グループ
- 液体水素材料研究センター
- 磁気冷凍システムグループ
- 強磁場計測グループ
- 磁気冷凍材料グループ
- 水素材料制御グループ



# 蓄電池基盤プラットフォーム

電池試作から最先端材料評価まで 平成24年度補正予算

2014年10月1日運用開始

物質・材料研究機構

NIMS蓄電池基盤  
プラットフォーム

電池試作から  
最先端材料評価まで

産業技術総合研究所  
(関西)

中型電池の評価解析

早稲田大学

電気化学インピーダンス  
測定・解析

- 我が国の次世代蓄電池の研究開発の加速を目的
- 物質・材料研究機構(中核機関)、産総研(関西)、早稲田大学
- 「JST先端的低炭素化技術開発(ALCA)特別重点技術領域 次世代電池(次世代蓄電池研究加速プロジェクト(SPRING))」と連携し、同プロジェクトで実施される次世代蓄電池の研究 **ALCA-SPRINGより運営経費**
- 大学・独法・民間企業・その他機関に対する支援もあわせて行なう

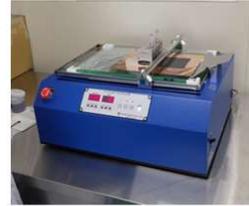
**NIMS蓄電PFについてはNIMSより運営費支援+利用料収入** [ms.go.jp/brp/](http://ms.go.jp/brp/)

# 小型電池試作装置



電池用特殊  
実験室

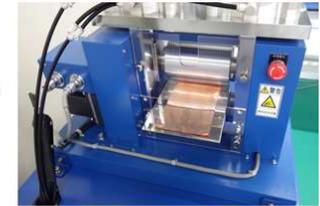
クリーンルーム



自動塗工機 Coater



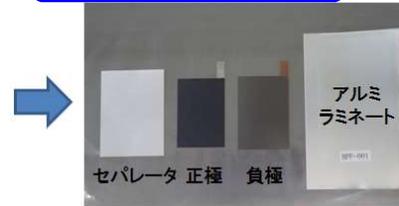
乾燥機  
Dryer



ロールプレス Roll press



ドライルーム



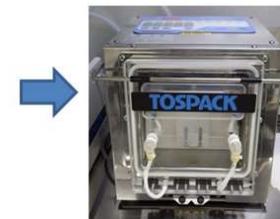
② 小型電池試作装置等一式

- ③ 電極組成分析装置等(純水使用装置)
- ⑥ 電解液分析評価装置等(純水使用装置)



真空シーラー Vacuum sealer

正極: LiCoO2  
負極: 天然黒鉛



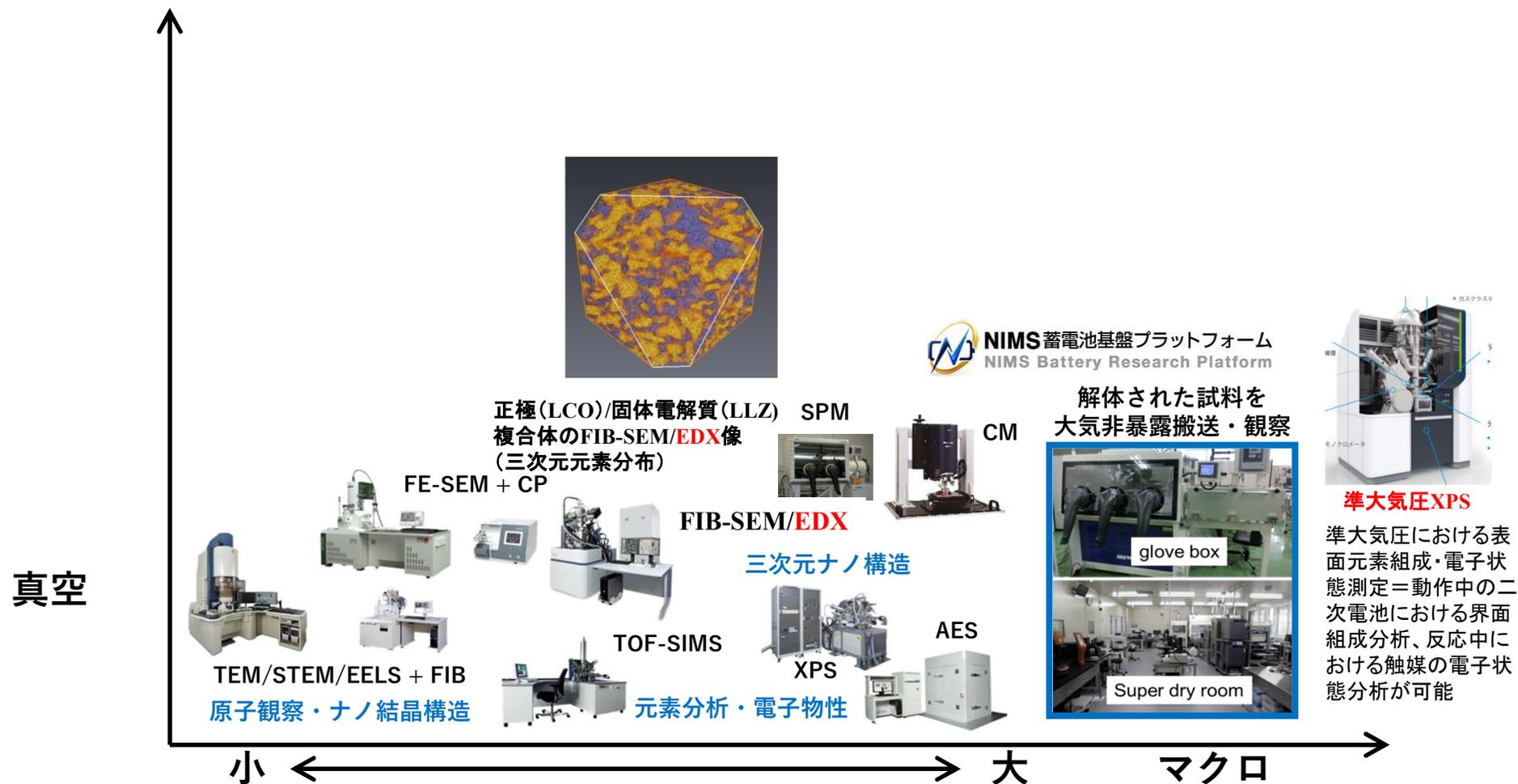
# ● 大気非曝露搬送、低ダメージ化、Li元素分析、ユーザビリティを重視



## ■ 電池材料解析ワークショップ・解析講座

第1回 2014.9.5 参加者 163 (内企業45)、第2回 2015.11.18,19 参加者 107 (内企業40)  
第3回 2016.11.14,15 参加者 102 (内企業 35)

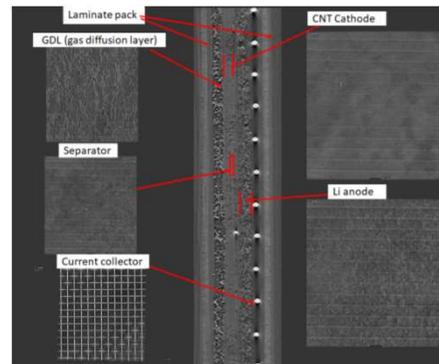
# 設備増強(解析・試作)



# 2019年度補正予算による設備増強

## 電池材料の研究開発における課題

- 実用電池ならではの未知なる物理化学現象の解明
- 反応機構理解に基づく高性能電池の設計・開発



電池特性・寿命

副反応を測る

その場・オペランド

結晶構造・化学状態      膨張収縮・塑性変形・亀裂形成・剥離

実用志向の電池を作って初めて起こる階層的な物理化学現象を観る

結晶構造動的観察設備    活物質反応動的観察設備

内部構造非破壊観察設備

電解液分解反応解析設備

材料の界面組成・ナノ物性分布から設計指針を得る

設計因子・寿命予測

長期安全性・事故予測

モデル試料

界面組成      設計因子

界面逐次形成過程観察設備

界面構造・物性解析設備

NIMS 蓄電池基盤プラットフォーム  
NIMS Battery Research Platform

真空

解体された試料を大気非暴露搬送・観察

glove box

Super dry room

FE-SEM + CP      FIB-SEM      三次元ナノ構造

SPM      CM

TEM/STEM/EELS + FIB      TOF-SIMS      XPS      AES

原子観察・ナノ結晶構造      元素分析・電子物性

小 ←

→ 大

マクロ →

・中型電池試作・評価装置

配信番号 6523☆ 6/19 P] No. 3

リチウム空気電池 共同研究で新拠点 ソフトバンクと物材機構

©日本経済新聞 2018年04月12日 朝刊◇14面

※無断複製転載禁止

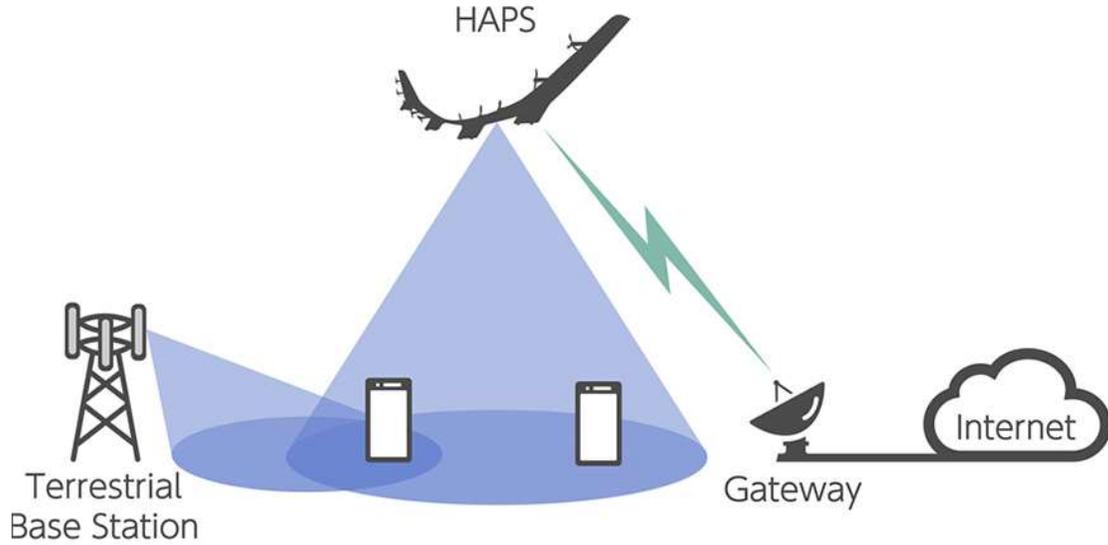
物質・材料研究機構(NIMS、茨城県つくば市)とソフトバンクは11日、次世代の

# リチウム

## リチウム空気電池

### 成層圏に5G基地局 ソフトバンクと米グーグル提携

ソフトバンクと物質・材料研究機構(NIMS)が大幅に研究開発を始める。2025年までに、基礎技術開発を始める。2025年までに、基礎技術開発を始める。2025年までに、基礎技術開発を始める。



【酒造唯】  
 リチウム空気電池実用化  
 ソフトバンクと物材機構が共同研究  
 ソフトバンクと物質・材料研究機構(NIMS)は11日、次世代電池として期待されるリチウム空気電池の実用化を進めるために2年間で10億円規模の共同研究を始めると発表した。両者で開発センターを立ち上げ、50人規模の人員を集めて集中的に基幹技術を開発

て実現。日よる大学や投資が欧米に。記者MSの橋本「我々は世走っているまでトップを述べた。ソ宮川潤一副でなければ新万になる」

する。現行のリチウムイオン電池と比べ5倍のエネルギー密度が目標。2025年ごろの実用化を目指す。  
 「NIMSソフトバンク先端技術開発センター」として新組織を立ち上げる。電池設計を担うグループと試作や評価を担うグループを設けて、製品化にむけた試作評価を繰り返す。2年間で基礎研究のめどをつけて電池メーカーの参加を募る。ソフトバンクの宮川潤一副社長は「特許を押さえ実用化を加速させたい」と述べた。  
 握手する宮川ソフトバンク副社長(左)と橋本和仁物材機構理事長

# NIMSにおける電池研究と研究基盤

NIMS発足(2001)→ナノ材料科学環境拠点(GREEN:2009.10~2019.3) 全固体電池・リチウム空気電池特別推進T(定年制研究者6)→ALCA-SPRING(2013.4~) PO魚崎、全固体電池リーダー高田、空気電池リーダー久保→蓄電池基盤プラットフォーム(2013.2採択、2014.10本格稼働)→空気電池の実用化研究@ NIMS-ソフトバンクセンター(2018.4~)→ Materealize(全固体電池プロセス)プロジェクト(2019.10~)→電池設備増強(2019年度補正)

2009年~新規採用 18名 現在23名 二次電池 6、固体電池 4、計算・MI 5、計測 5、その他 3  
国プロへの参画: ALCA-SPRING(12), SOLiD-EV(1), Materealize(16), 新学術(蓄電固体界面:5)、  
元素戦略拠点(触媒・電池:1), 富岳電池課題 課題責任者

・研究開発の特徴: 材料開発から実用化基礎研究まで+高度計測・計算・MI

## 材料創製

- ・負極金属: リチウム、マグネシウム
- ・空気電池用新規炭素正極
- ・固体電解質(薄膜、バルク)
- ・電解液: ハイスループット探索(実験+MI)、合成

## 電池組み立て・評価

- ・高エネルギー密度空気電池
- ・薄膜全固体電池
- ・電池組み立て支援
- ・充放電装置(小、中型電池)

## スーパードライルーム

### 電池統合解析(蓄電池基盤PF/計算科学・MI)

- ・材料評価(ICP-Mass, LC-Mass, BET他) ・構造解析(XRD, XPS, Auger, SEM, TEM, FIB-SEM/EDX他)
- ・動的特性(NMR) ・電池特性(充放電、超高感度ガス分析他) ・第一原理計算、MI

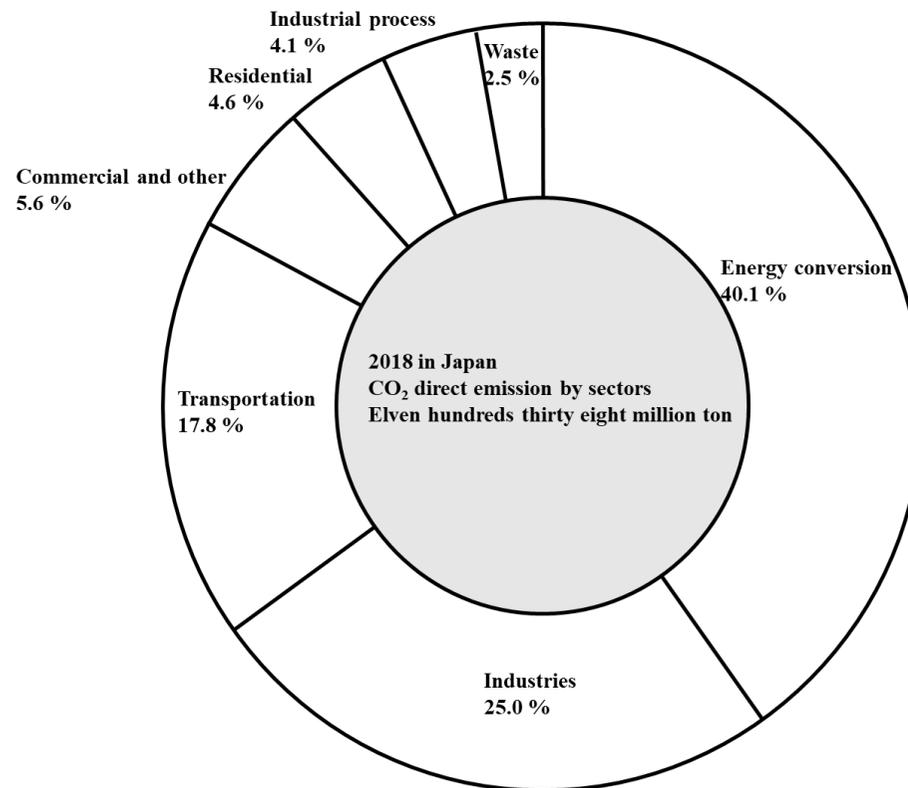
# 次世代蓄電池に関するNIMSおよび ALCA-SPRINGにおける研究状況と 将来展望

東京都立大学 NIMS  
金村 聖志



航空機電動化(ECLAIR)コンソーシアム第3回オープンフォーラム  
日程:2020年10月26日(月)14:45-15:15(30分)

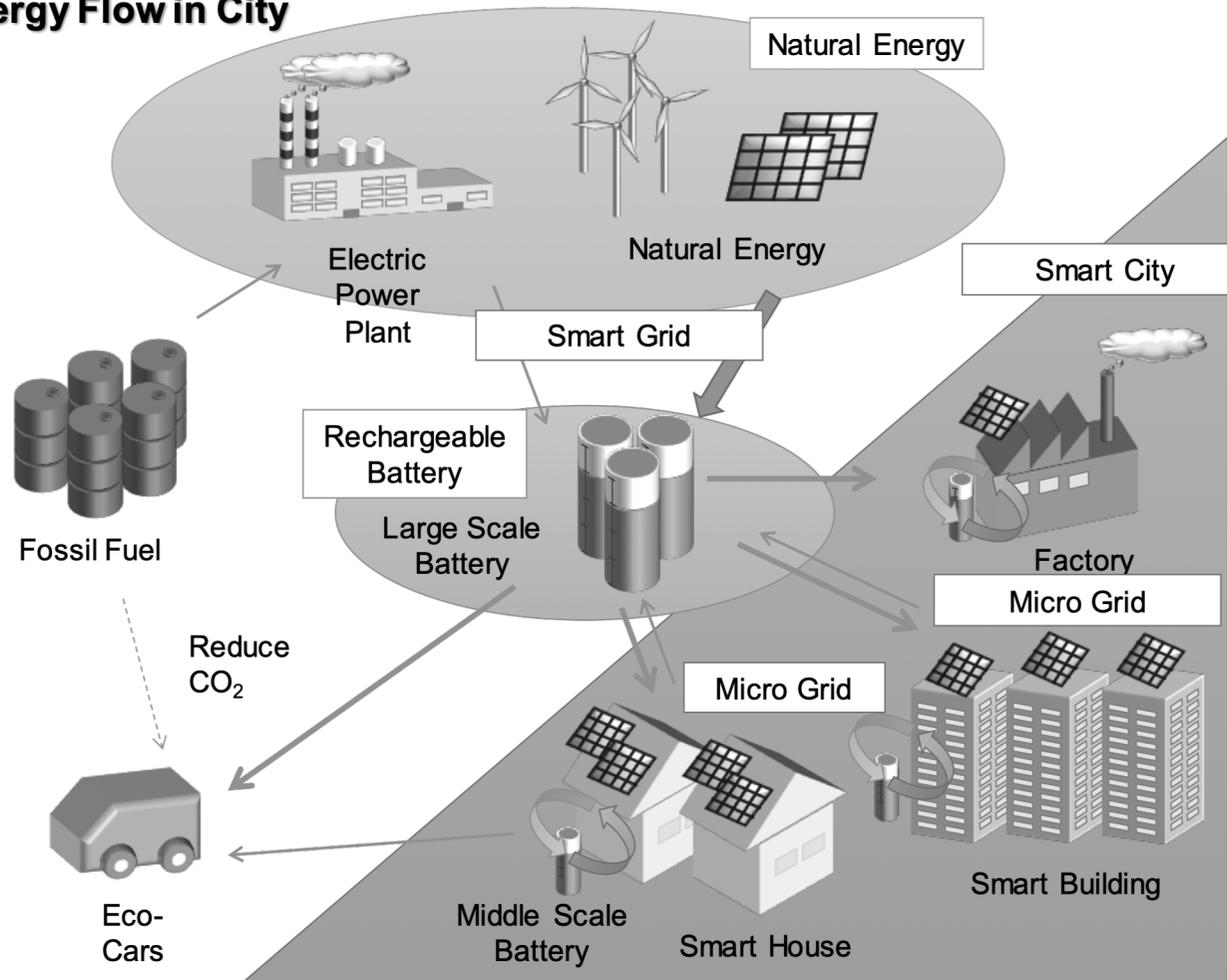
# 二酸化炭素の排出量



運輸、工業、エネルギー変換(発電)分野からの二酸化炭素排出量が多いのが現状。

# 新しいエネルギーグリッドが必要

Energy Flow in City



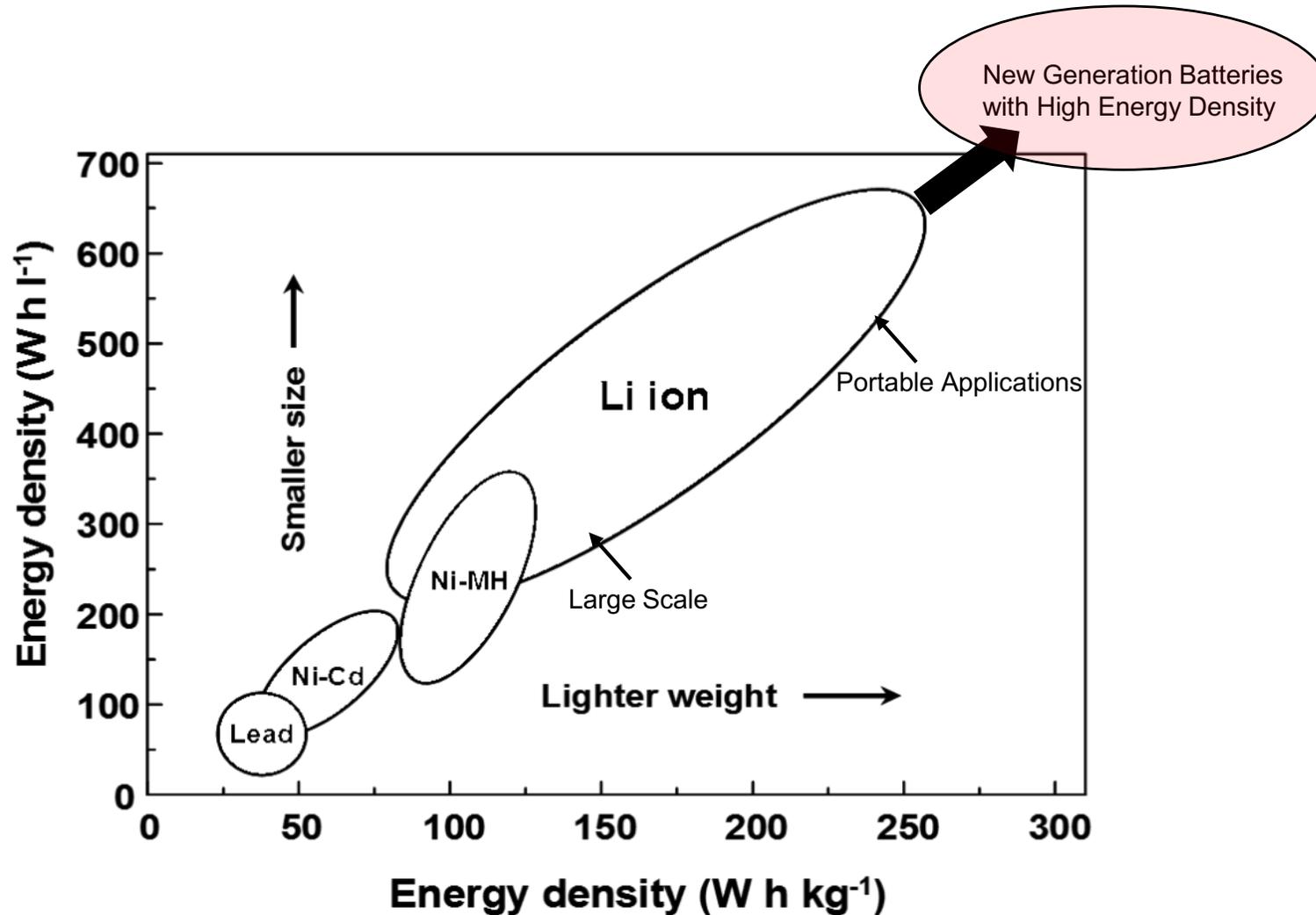
## 重要課題

○自然エネルギーの導入

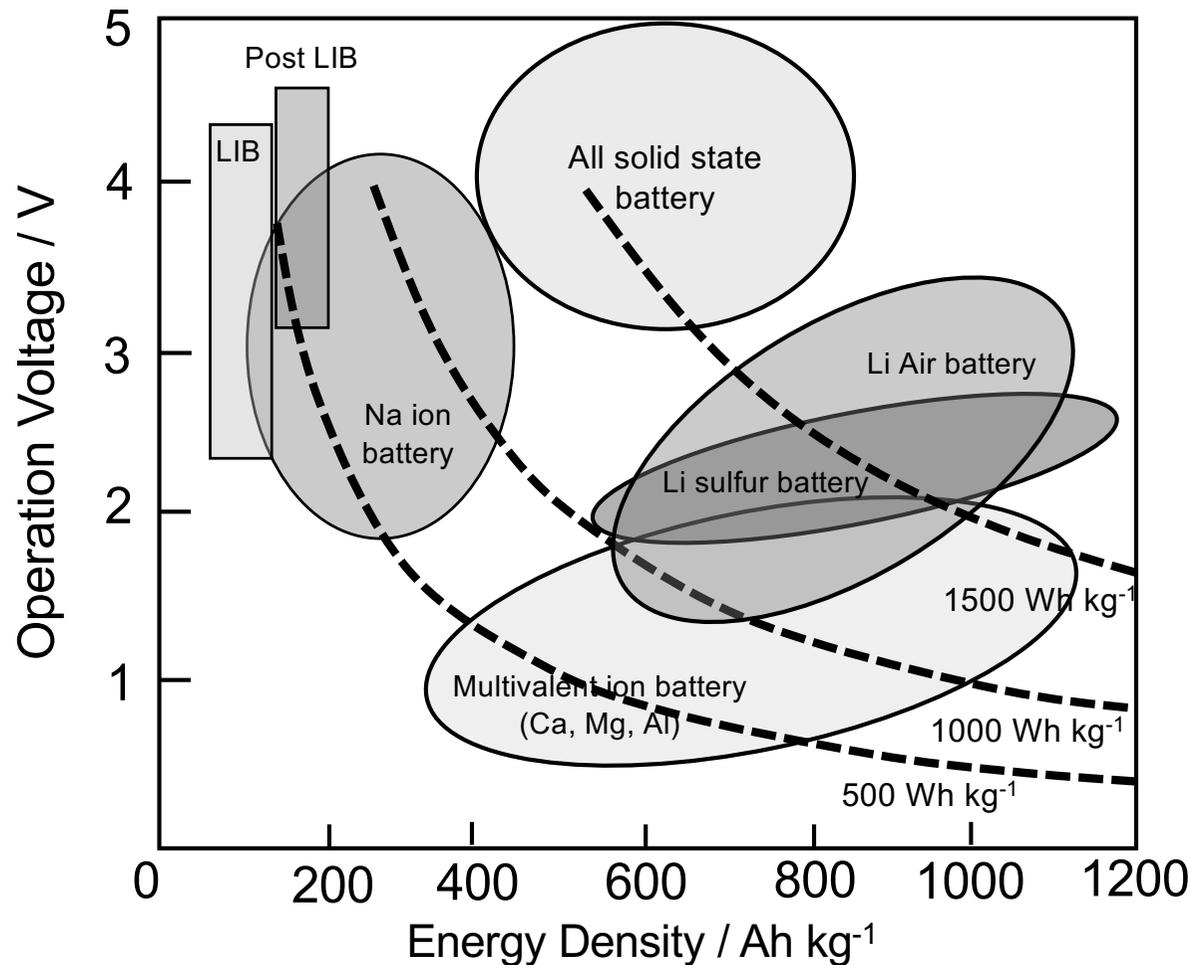
○電気自動車の導入

高性能な蓄電池の必要性

# 優れた性能を有する蓄電池が必要



# 革新電池への挑戦



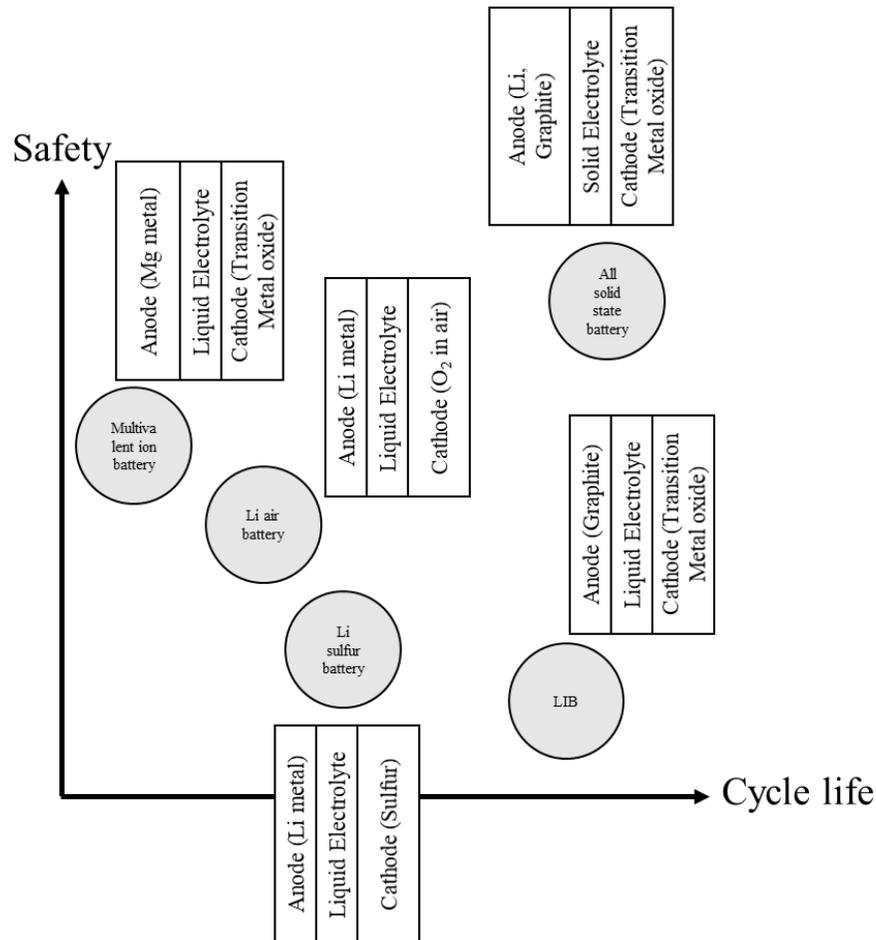
正極重量および作動  
 電位基準でのエネル  
 ギー密度

実電池はこの値の半  
 分以下

- 全固体電池
- Li空気電池
- Li硫黄電池
- Mg金属電池
- Li金属電池

ナトリウム(カリウム)  
 イオン電池

# 革新電池の状況・Chemistry



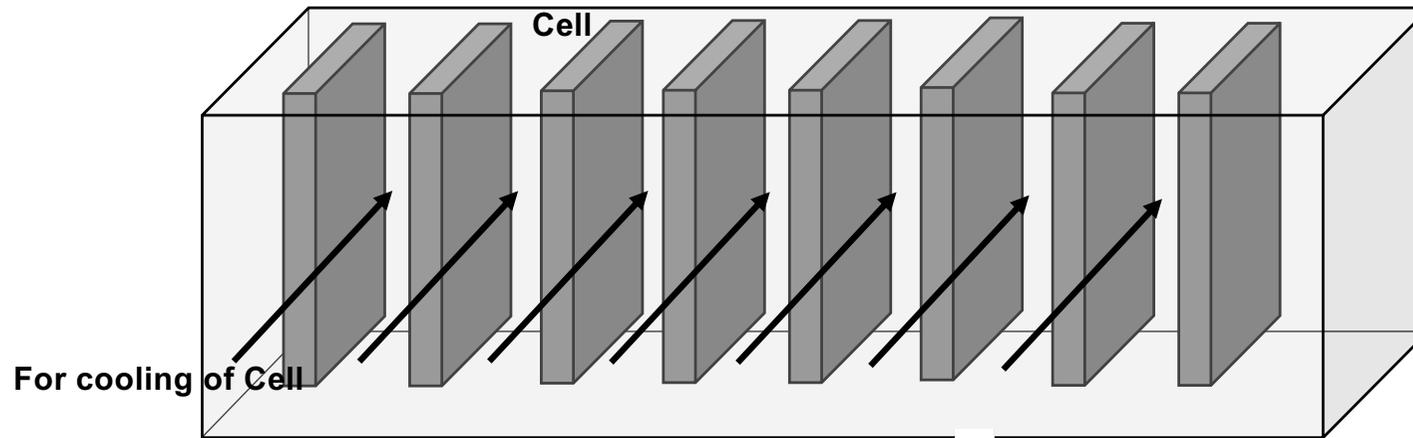
## 革新電池の安全性と寿命

全固体電池は進展しているが、電池の製造に関するプロセス技術の開発が最大の課題となっている。他の革新電池に関しては今後の課題も多い。特にLIBに比較してサイクル寿命が今後の最大の問題点となっている。電池製造は比較的簡単に行える。

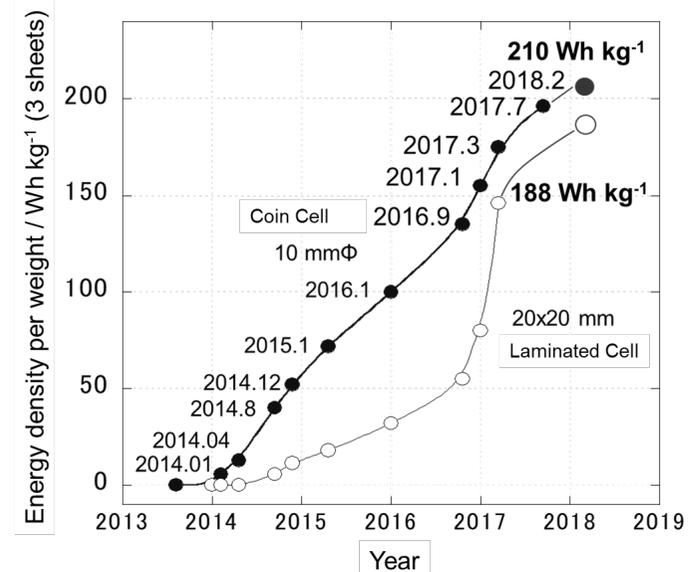
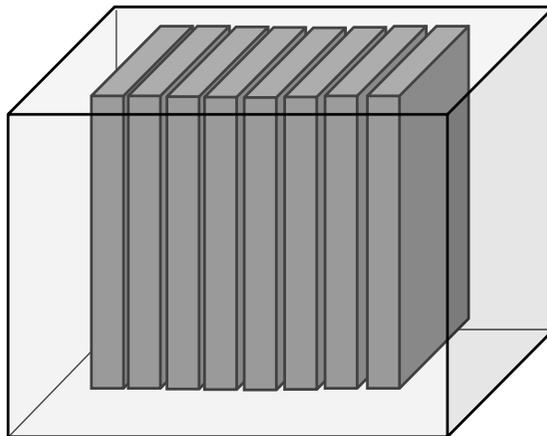
リチウム金属電池はLIBと同じで負極がLi金属になる。安全性、寿命に問題が残っている。

# 全固体電池

Cell module for Liquid LIB



Cell module for All Solid State Battery

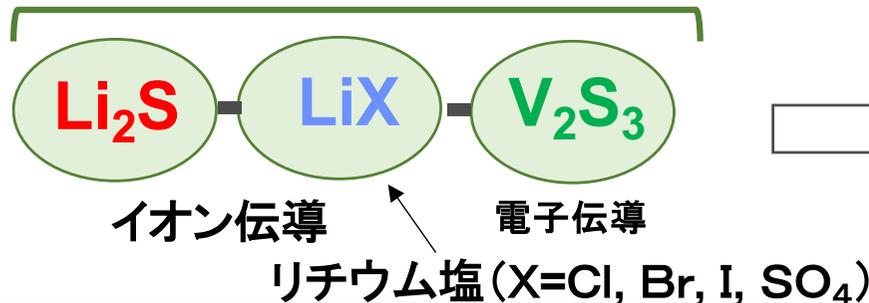


Cellのエネルギー密度の進展

# 全固体電池 新規硫黄正極

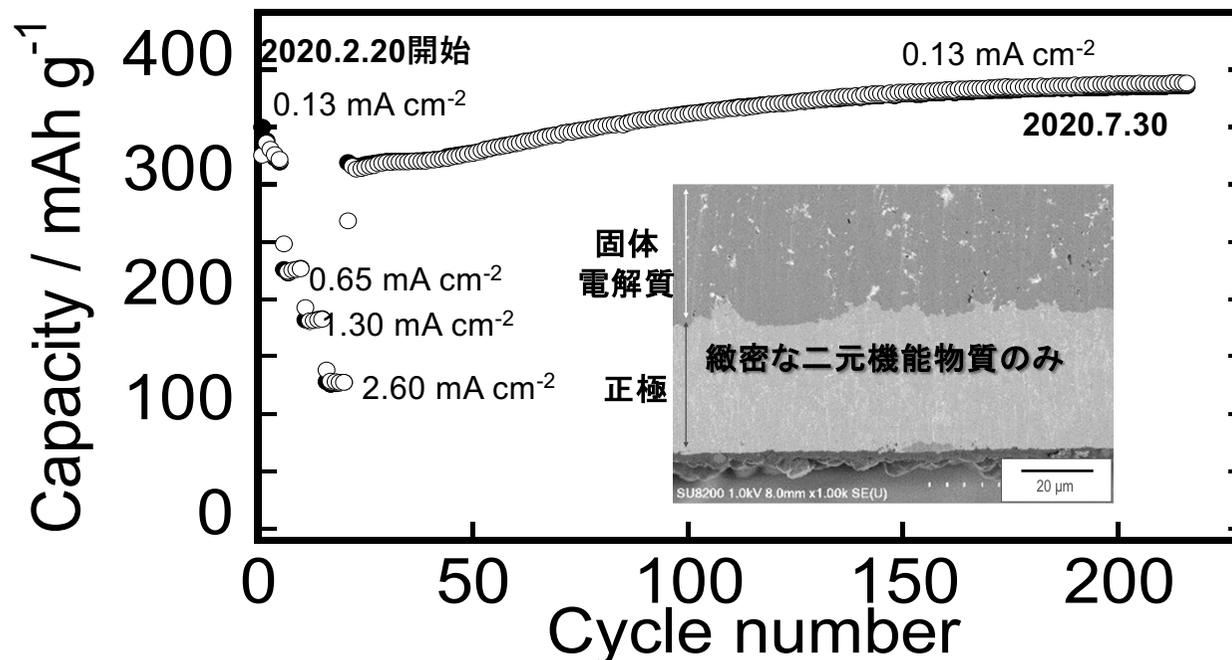
## Li<sub>2</sub>S-V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-LiI活物質

活物質



絶縁性のLi<sub>2</sub>Sに良導体のV<sub>2</sub>S<sub>3</sub>と耐酸化性とイオン伝導性に優れたリチウム塩を加えることで電子・イオンの混合伝導性活物質を開発

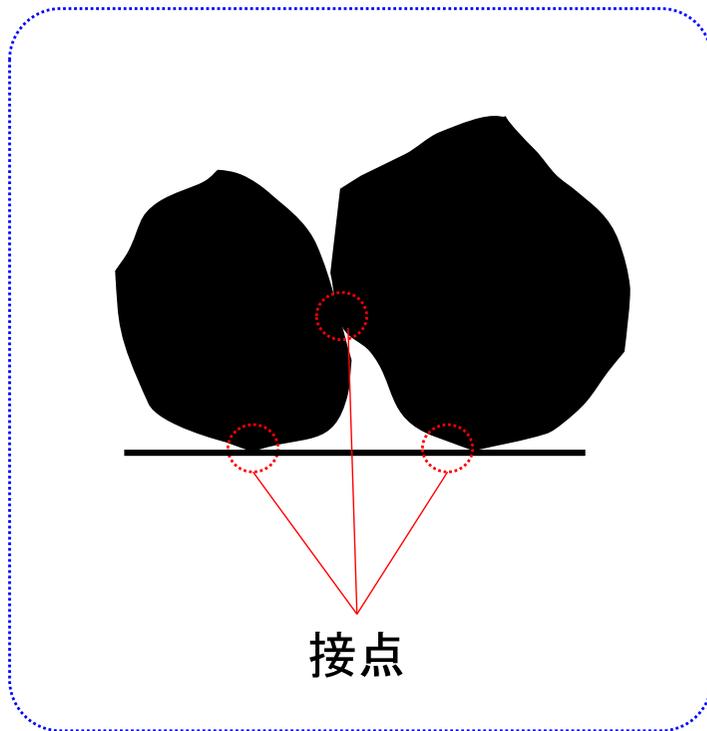
電極層をすべて電極材料にすることで  
高エネルギー密度化



固体電解質を混合していない  
電極層を有する全固体電池で  
長期充放電を達成

**全固体リチウム金属硫黄電池**

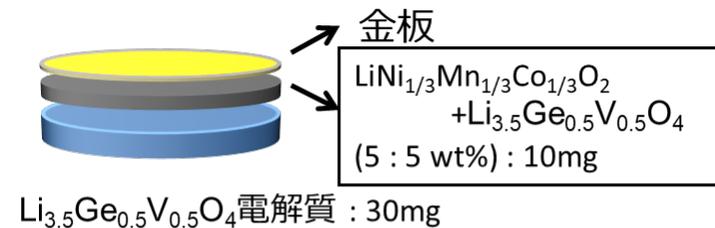
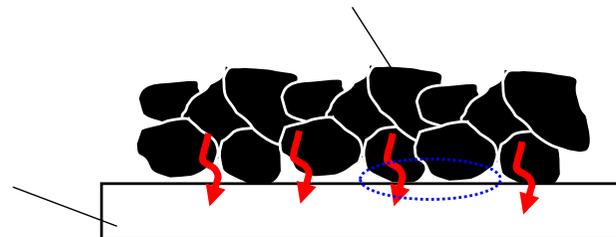
# 全固体電池 酸化物固体電解質



接点

活物質

固体電解質



金板

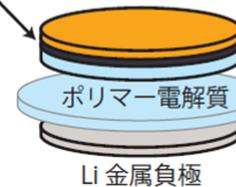
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$   
 $+\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$   
 (5 : 5 wt%) : 10mg

$\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$  電解質 : 30mg

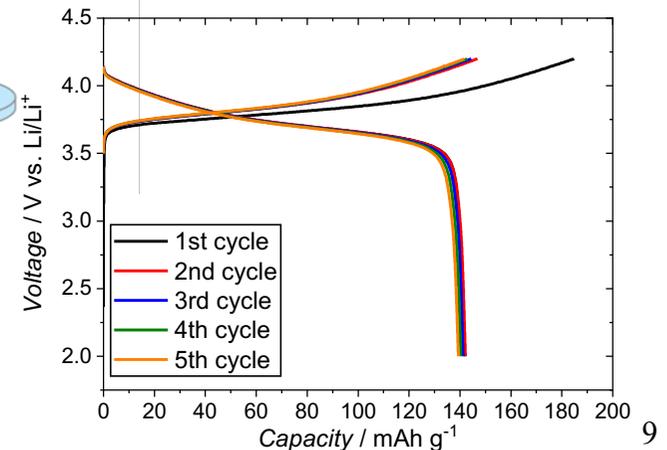
通電焼結 (SPS)

- 450 °C
- 1 min
- 30 MPa

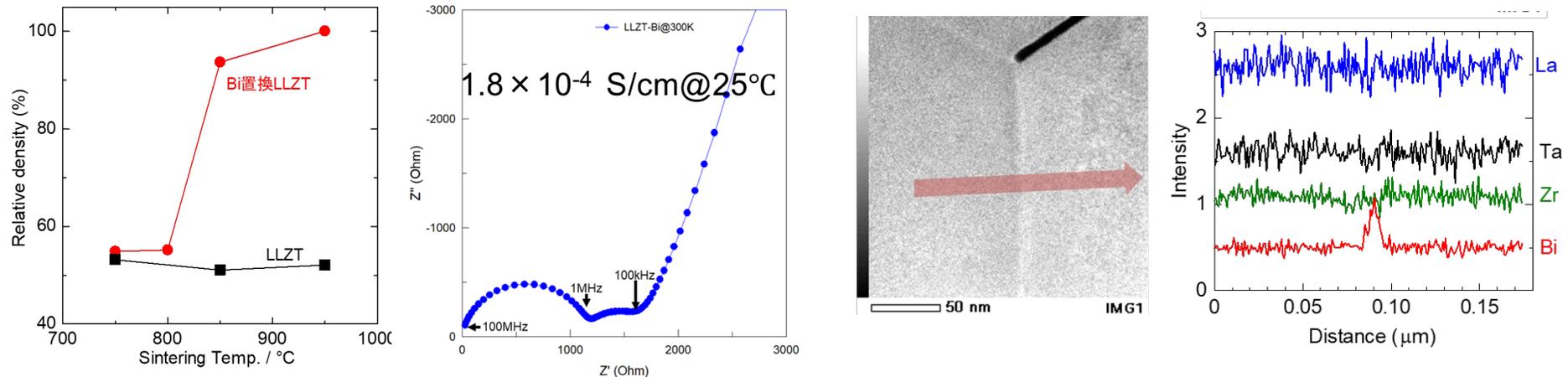
加压焼結体  
 (Φ10, 400 °C, 600MPa)  
 金板  
 /NMC 正極+固体電解質 (5+5): 10mg  
 / 固体電解質 : 30mg



Li 金属負極

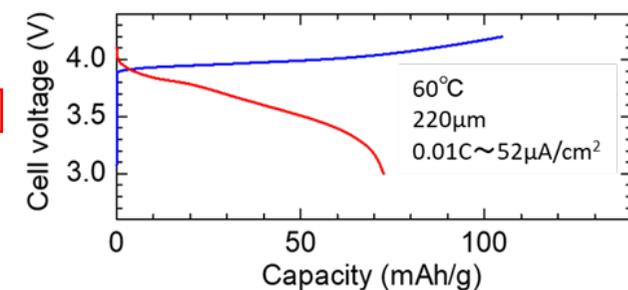
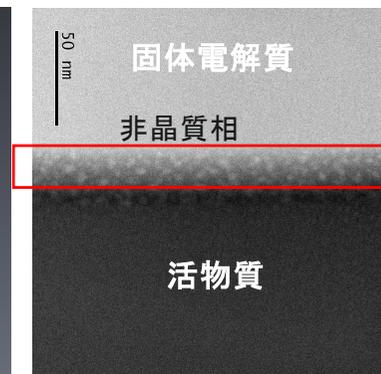
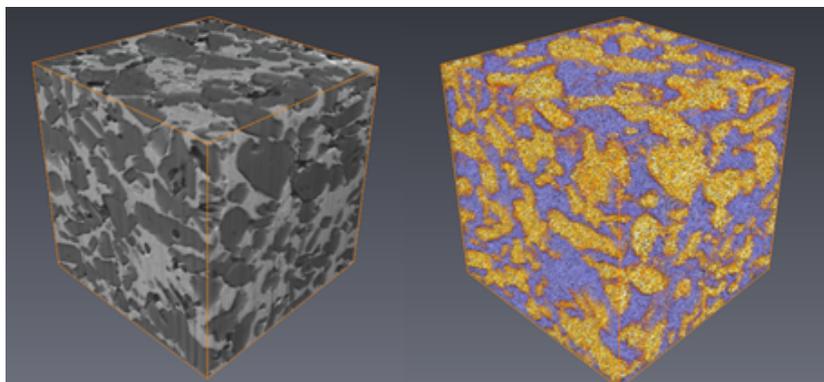


# 易焼結性 $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTa}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{12}$ の開発と複合正極への応用



自己形成コア-シェル構造 粒界の非晶質相(液相)を介して粒子同士が接合

## 複合正極への応用

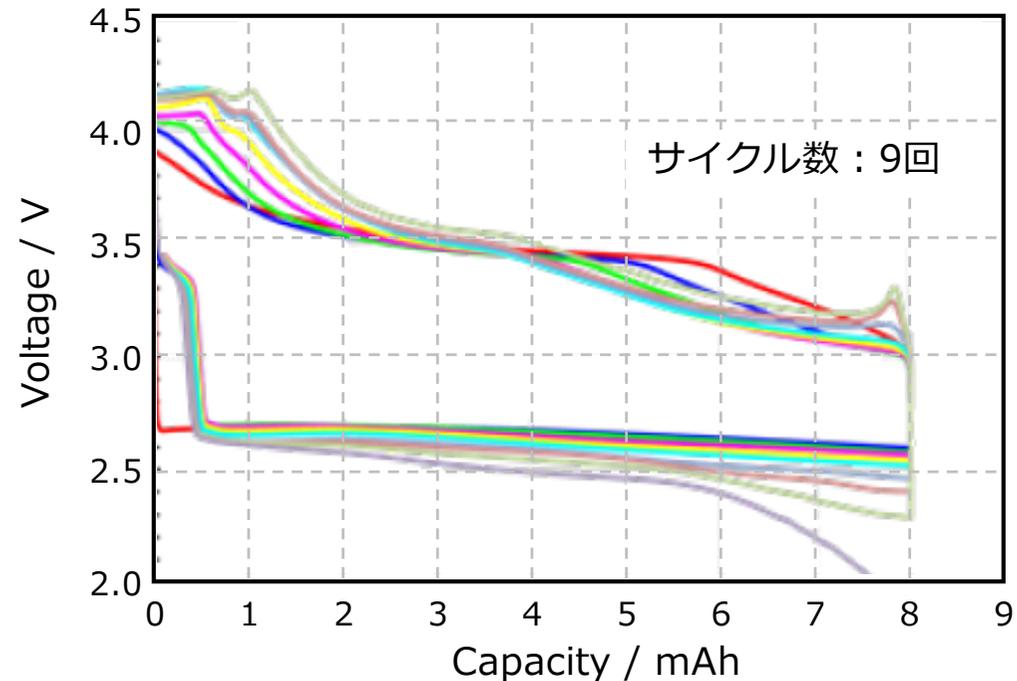
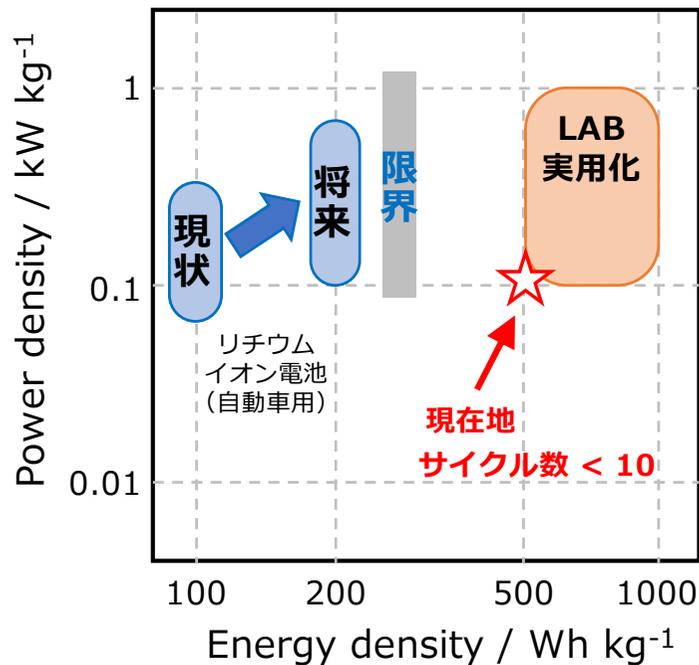


$\text{LiCoO}_2$ と三次元的な界面を形成可能

活物質とも非晶質相(液相)を介して接合し、反応を抑制

# Li空気電池

充電時の過電圧の低減が必要  
 サイクル寿命の改善が必要  
 出力密度の向上が必要



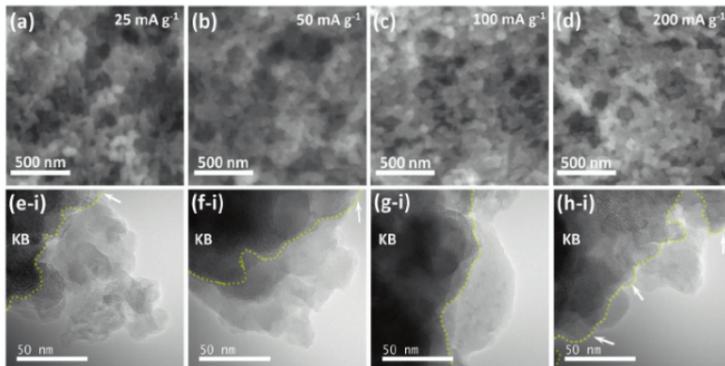
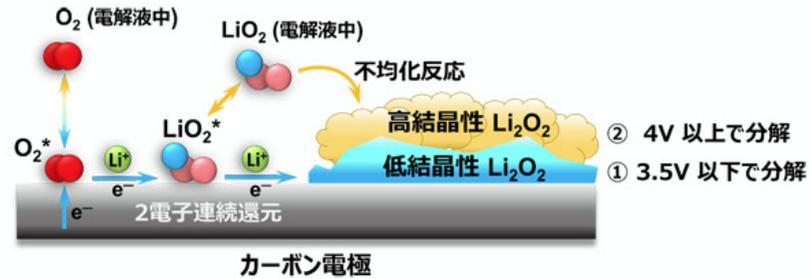
エネルギー密度 : 10 mWh/cm<sup>2</sup> (500 Wh/kg 相当)

パワー密度 : 1 mW/cm<sup>2</sup> (0.1 kW/kg 相当)

サイクル数 : < 10 回 ← 目標 200 回【重点開発課題】

# 充電過程

## Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>結晶性 vs. 酸化分解過電圧

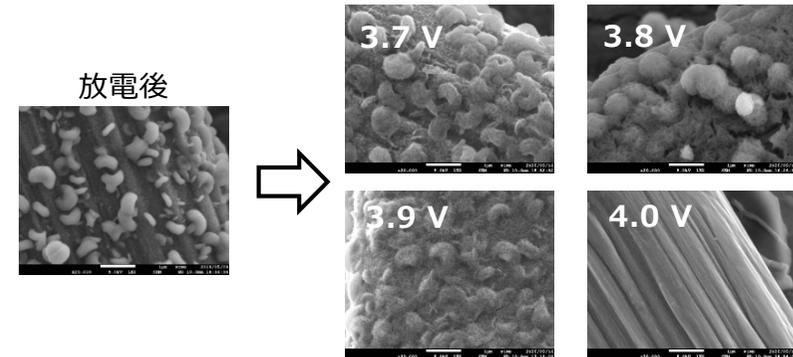
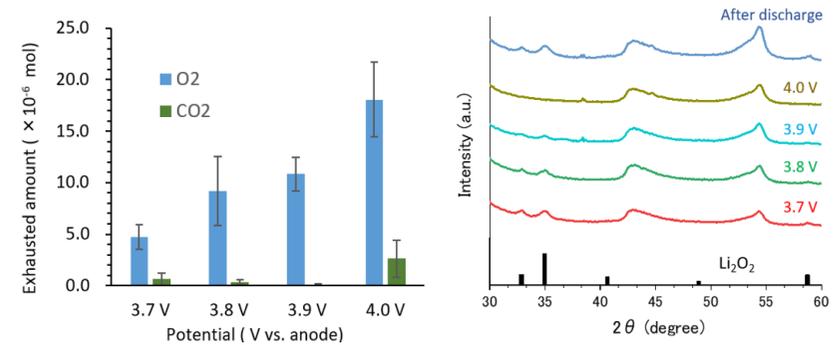


放電速度 →

結晶性の高いLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成は  
充電電圧を上昇させる

NIMS

## Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>結晶とBr<sub>3</sub><sup>-</sup> (RM) の反応性評価



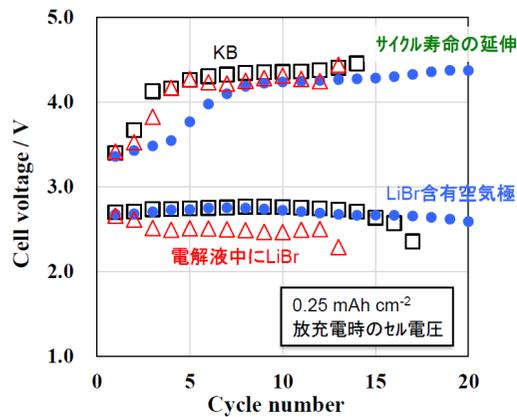
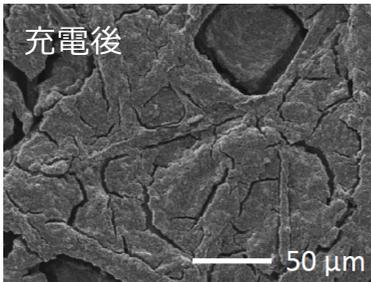
Br<sub>3</sub><sup>-</sup>との反応性の低いLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成は  
充電電圧を上昇させる

阪大

充電電圧の低減／サイクル特性の向上にはLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成過程の理解と制御が不可欠

# 正極材料 ナノ炭素

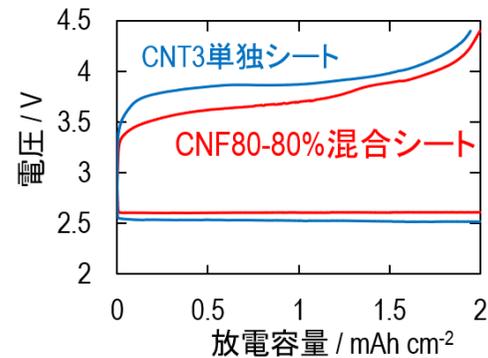
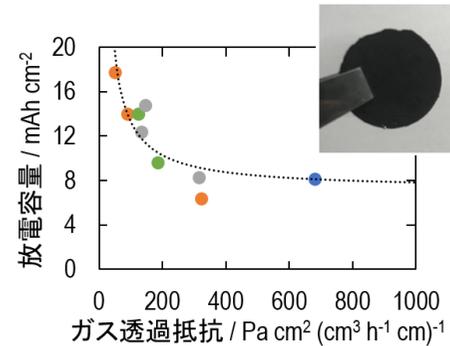
## レドックスメディエーター 固定化正極



RMの固定化

↓  
サイクル特性の向上

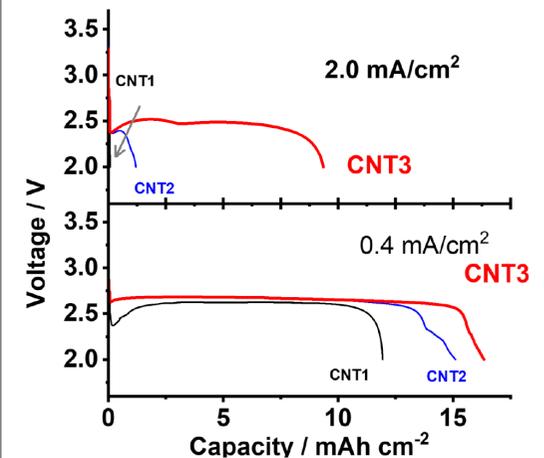
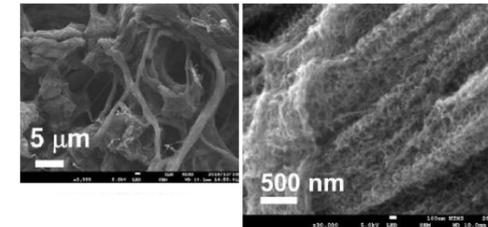
## カーボンナノファイバー正極



ガス透過性の向上

↓  
充電過電圧の低減

## カーボンナノチューブ正極

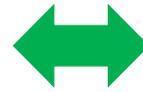


細孔口径・容積の増大

↓  
放電の高速化

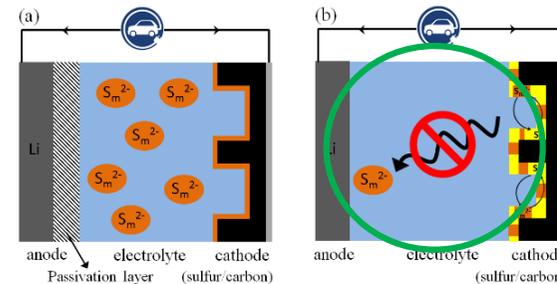
# 正極不溶型リチウム硫黄電池の開発

- ◆ なぜLi-S電池か？— 優れた可能性 —
- 硫黄の**高蓄電容量: 1672 mAh/g**
- 現在の**実用正極: LiCoO<sub>2</sub> (137 mAh/g)** など
- 低コスト < 10 円/kg ; 資源的制約なし**

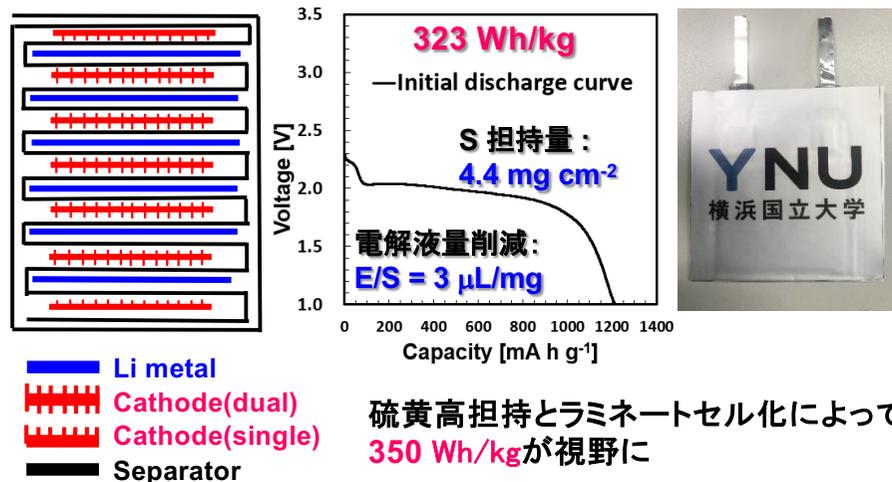


- ◆ **最大のボトルネック**
- 放電生成物(Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>)の**電解液への溶出**
- 金属Li負極の**可逆性の低さ**

- ◆ **本研究の戦略: Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>の不溶化**
- (1) Li-分子状S電池の開発
- (2) Li-S@ミクロ孔炭素電池の開発



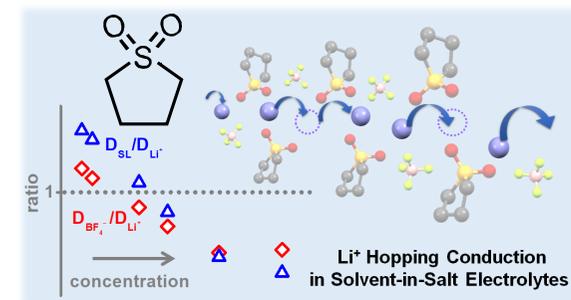
## ➤ Li-分子状S電池の高エネルギー密度化



硫黄高担持とラミネートセル化によって  
350 Wh/kgが視野に

## Li-分子状S電池の開発

### ➤ スルホラン(SL)電解液の創製

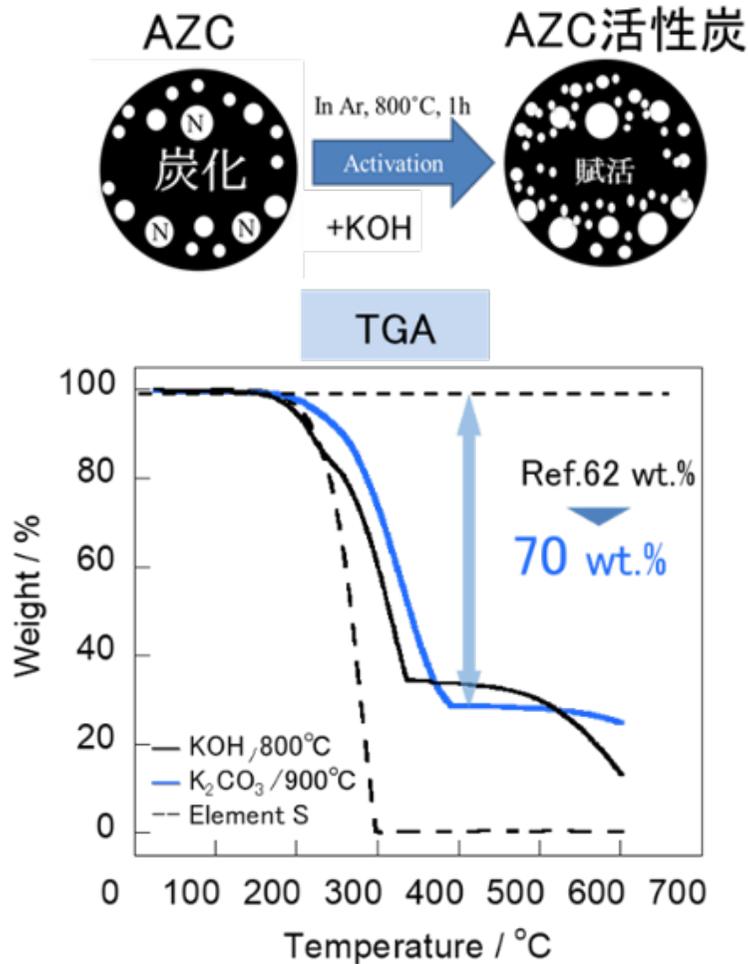


- ・自由溶媒がないための**正極不溶性**
- ・Li<sup>+</sup>ホッピング伝導による**高出力特性**

# 正極不溶型リチウム硫黄電池の開発

## (2) Li-S@ミクロ孔炭素電池の開発

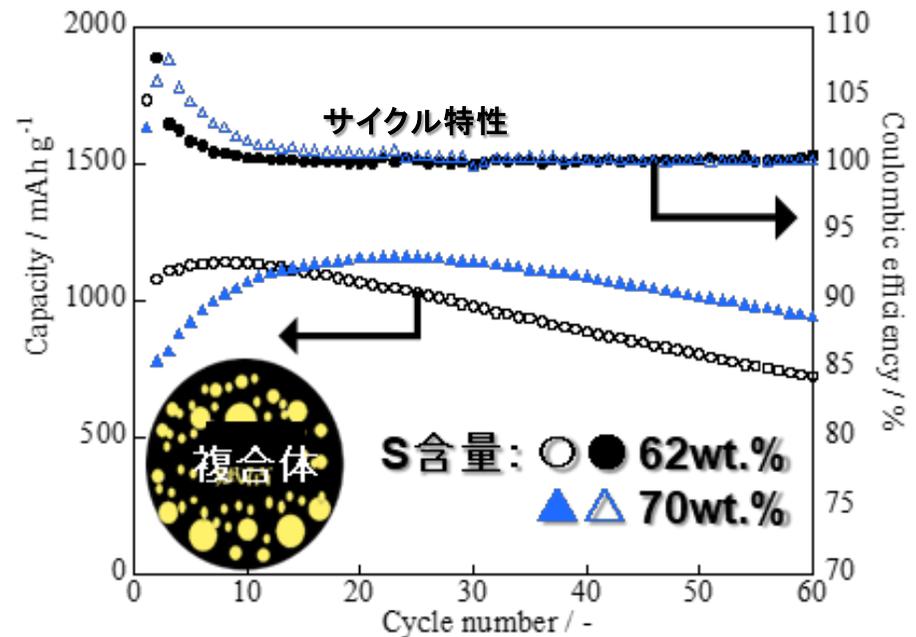
### ➤ 高S担持活性炭の開発



通常30 wt%程度が賦活条件の検討により70 wt%まで増大

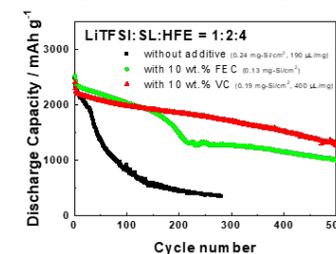
鱗片状Siを用い、さらに安定SEIを形成させることにより、可逆性増大、電極膨張抑制

### ➤ ミクロ孔炭素正極の特性



硫黄高担持でも高容量発現を維持

### ➤ Si負極の可逆性増大



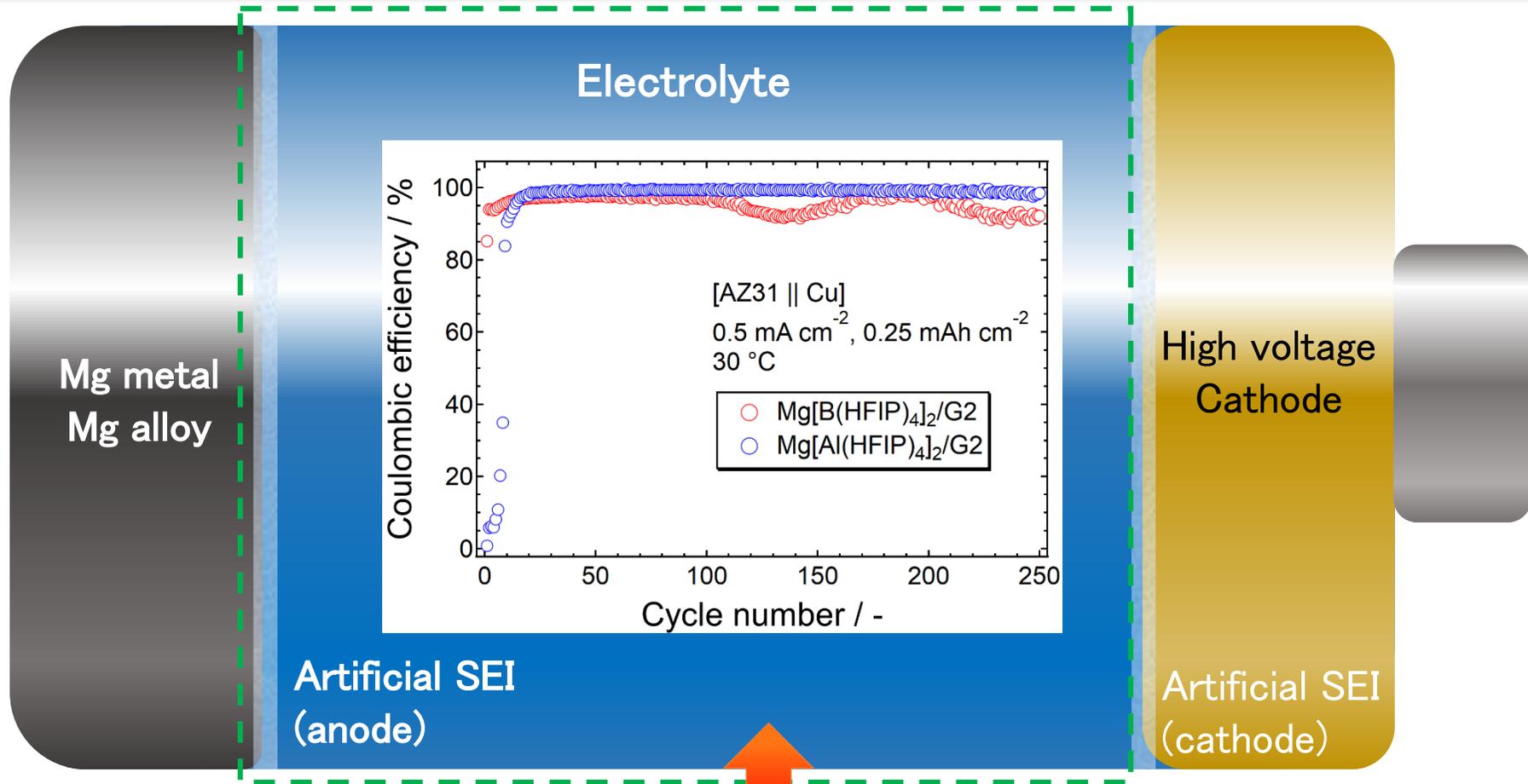
### ➤ LIBTECとの協働



LIBTECとの協働で10 Ah電池作製と評価を開始

# Mg金属電池 電解液

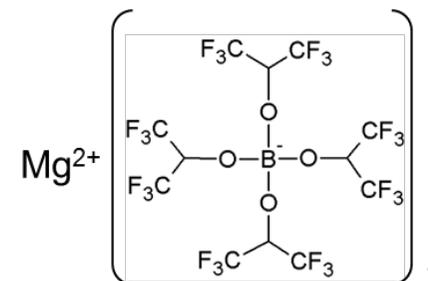
3 V級遷移金属酸化物正極 と Mg金属 (or Mg-0.X% doped alloy) の一液作動



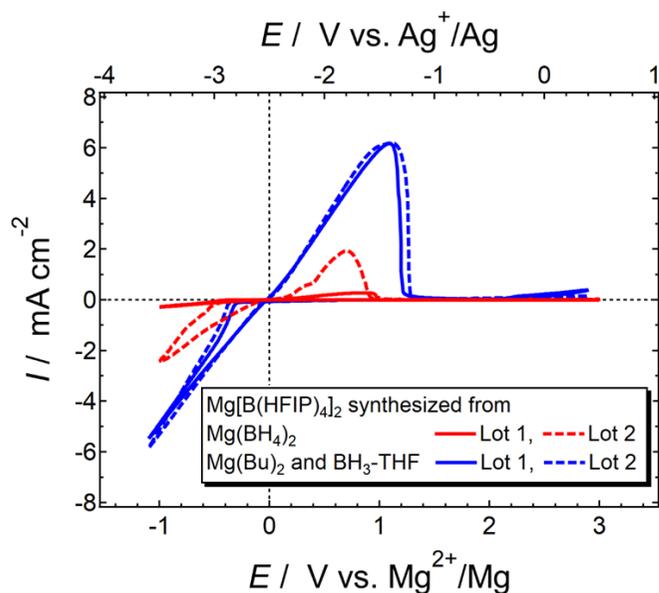
熱耐性(> 100 ° C), 酸化耐性(> +3.5 V vs. Mg),  
CE > 99% (Mg<sup>2+</sup>/Mgとして), サイクル数 > 200回, 非腐食性

青字: 未達成  
赤字: 達成

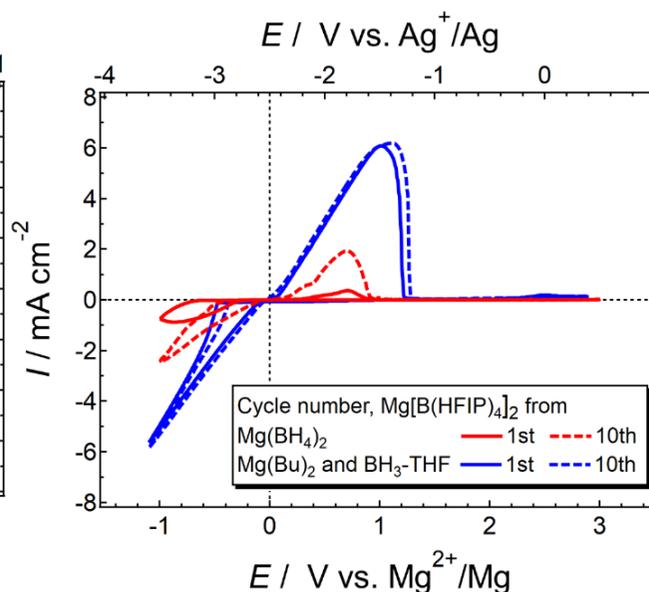
# 新規Mg電解液の開発



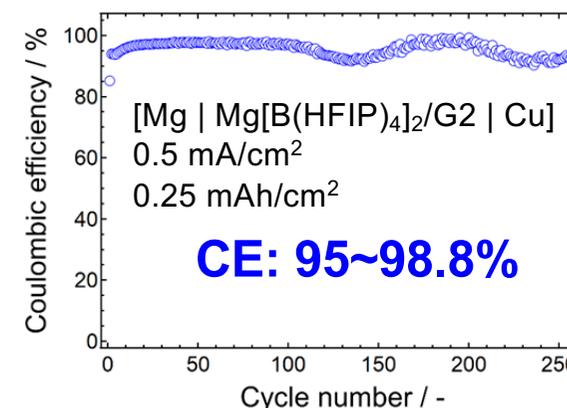
Mg[B(HFIP)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>



原料ロットに依存しない特性



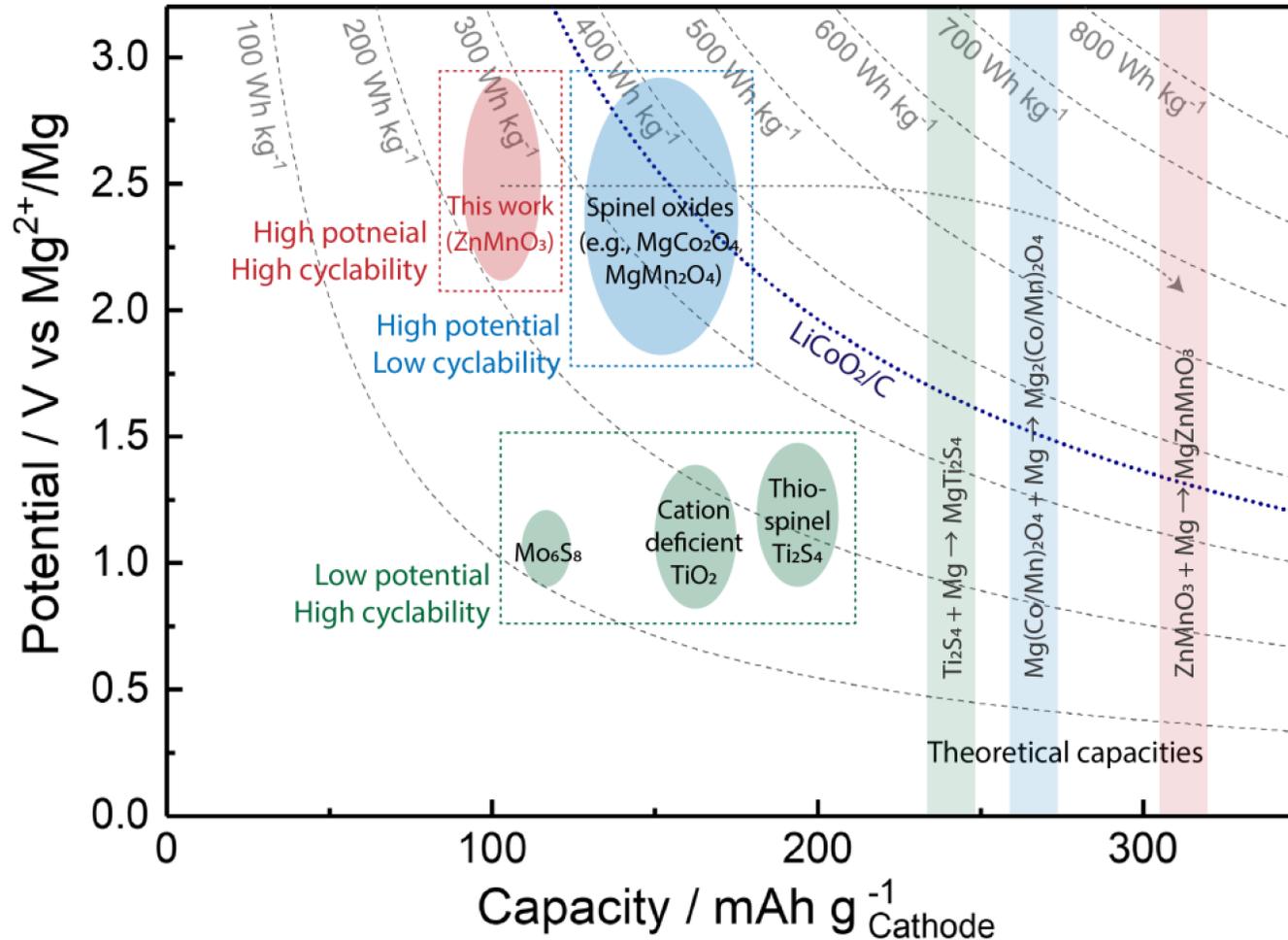
プレサイクル(conditioning)不要



安定したMg<sup>2+</sup>/Mg活性

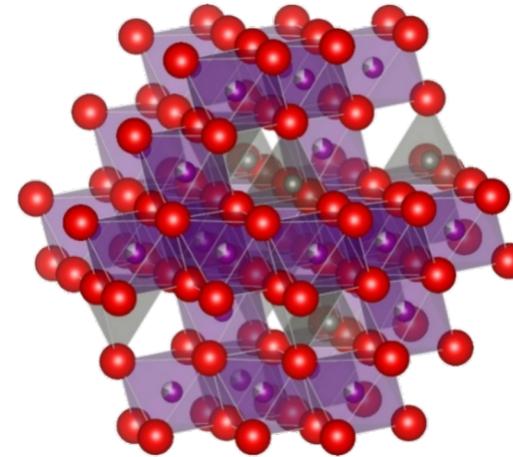
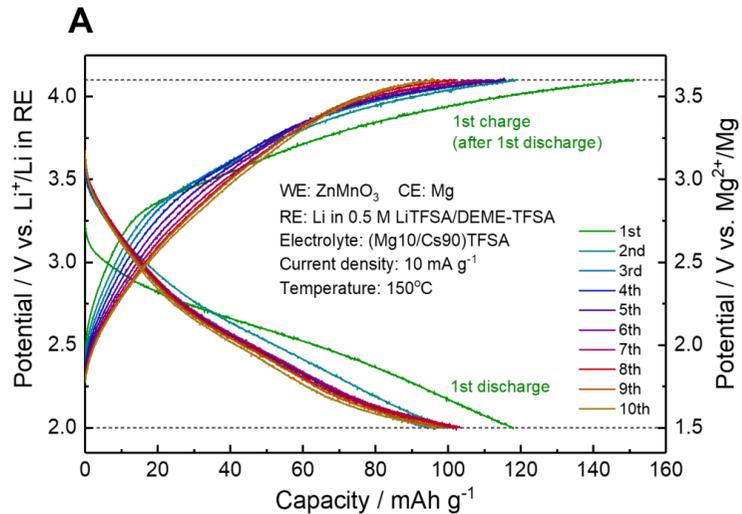
T. Mandai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, in press.

# Mg金属電池 正極

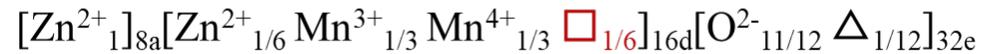


**Fig. 5. Map of the properties of cathode materials for MRBs.** The redox potential and gravimetric capacity of ZnMnO<sub>3</sub> cathode (red) compared with the stoichiometric spinel oxides[10–12] (blue) and other selected cathode materials[1,27–29] (green) for MRBs. Energy densities for MRBs are calculated on the basis of the total weights of the cathode material and the Mg-metal anode. The energy density of a conventional LIB (LiCoO<sub>2</sub>/C cell) of ~370 Wh/kg is also shown for comparison. Green, blue, and red rectangular zones indicate the theoretical capacities for respective cases.

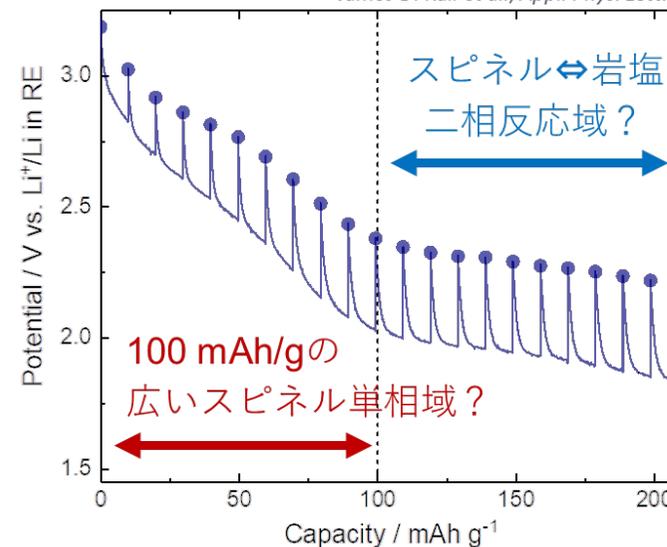
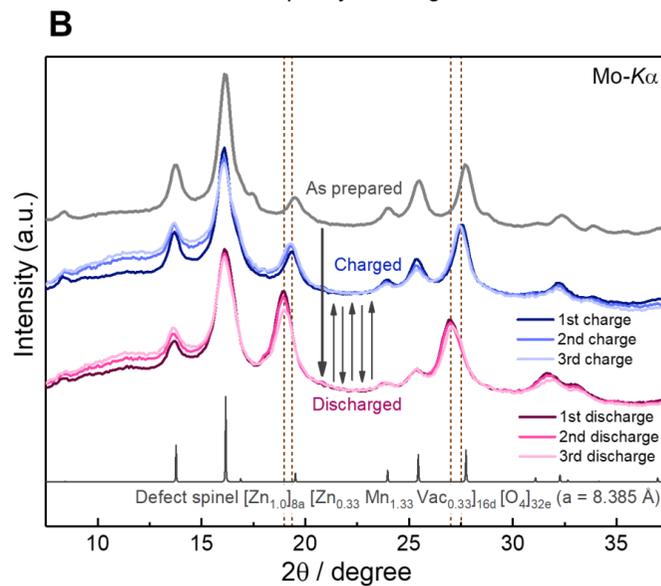
# 構造変化の可逆性



A. Minelli et al., *J. Mater. Chem. C* 5, 3359 (2017)



James D. Rall et al., *Appl. Phys. Lett.* 100, 252407 (2012)



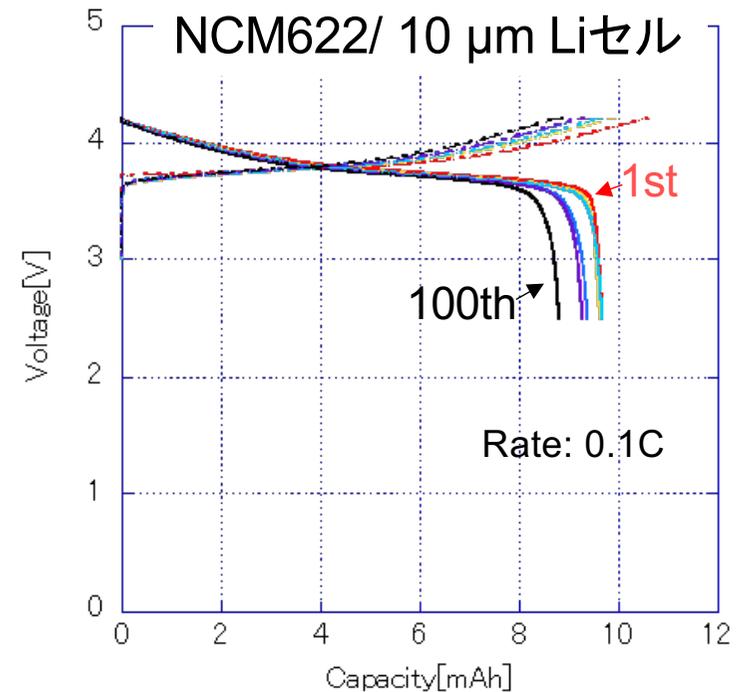
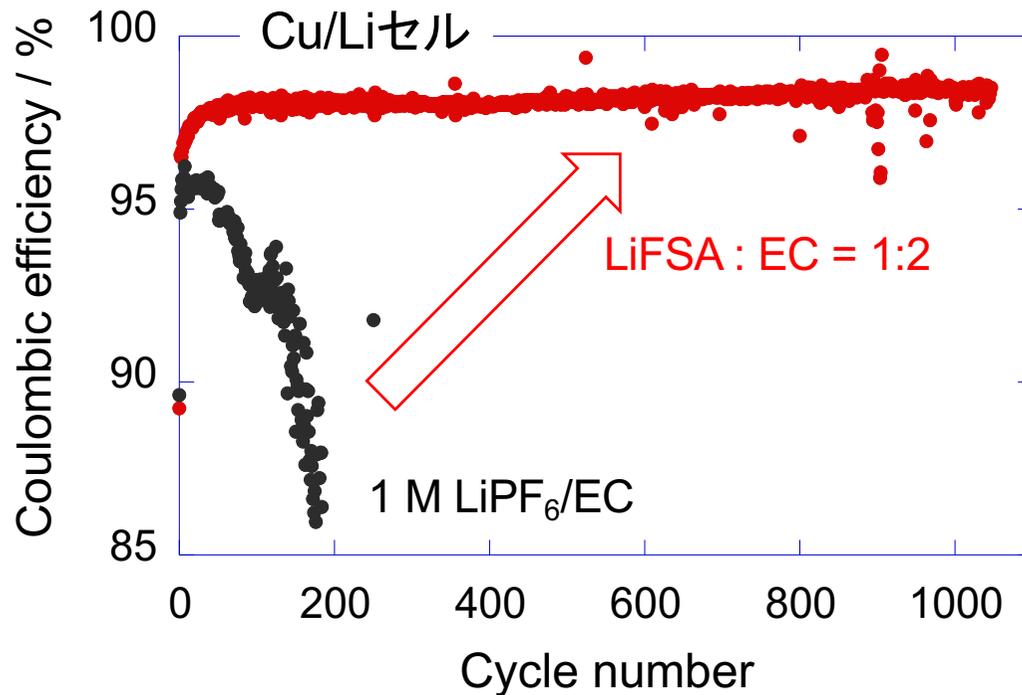
**fig. S9.** (A) Discharge/charge curves of the ZnMnO<sub>3</sub> cathode in the first 10 cycles measured at 150°C with a current density of 10 mA/g. Note that the battery test was started from a discharge process without any precharge process. (B) XRD profiles for the discharged/charged ZnMnO<sub>3</sub> cathode samples in the first three cycles, where reversible structural changes accompanied by Mg insertion/extraction were observed.

# リチウム金属二次電池の開発

Li金属負極のためのセパレータと電解液の最適化

セパレータの構造 (孔径300 nm x 多孔度60%程度)  
 電解液の組成 (LiFSA : EC = 1 : 2 + 添加剤)

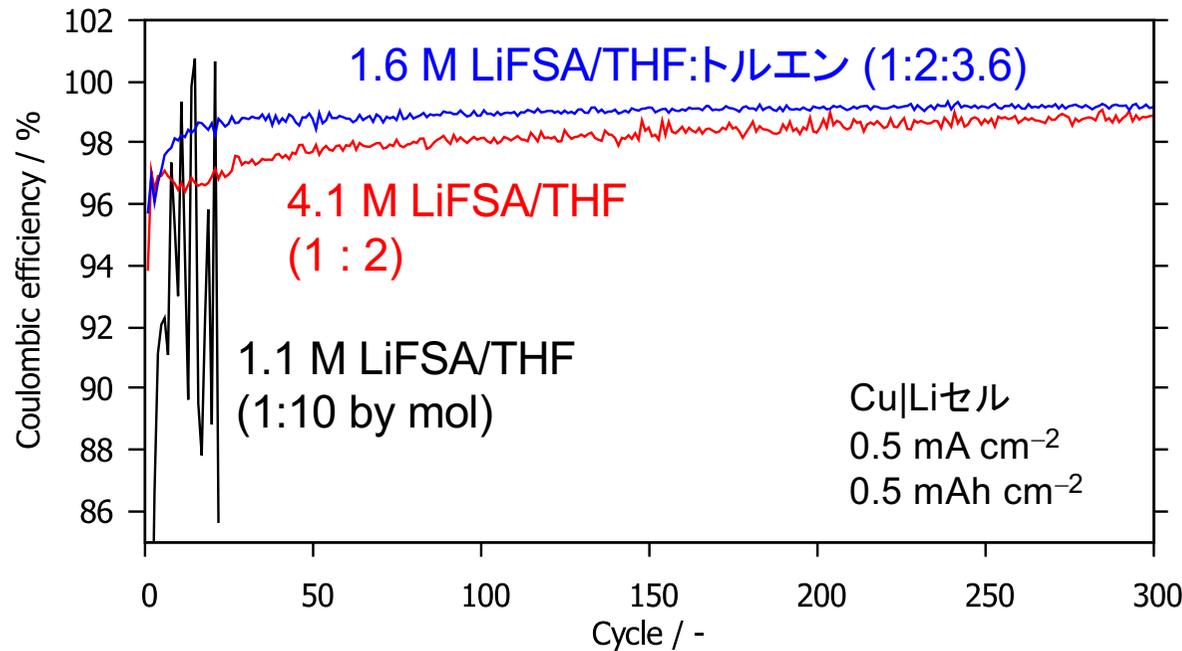
- Cu/Liセルで1000サイクル以上の安定な溶解析出
- NCM622/10 μm厚Liセルで100サイクル以上の安定な充放電



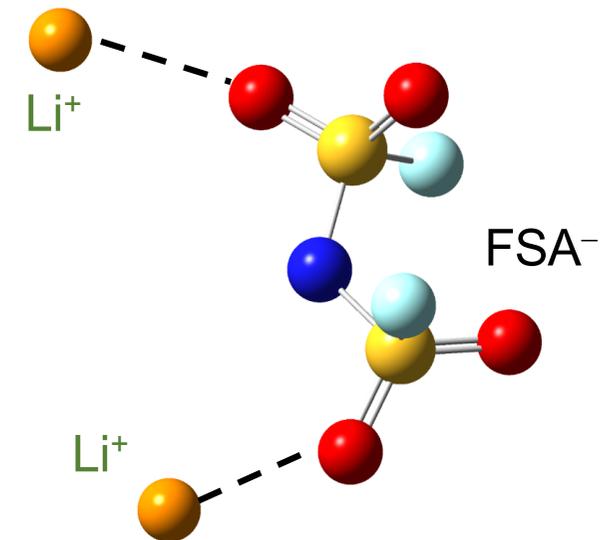
# 無極性溶媒を主体とする電解液の開発

リチウム金属負極の高効率化(99.5%)と基礎学術の深化

無極性溶媒導入による配位状態制御により高効率化達成



Aggregate (AGG)構造



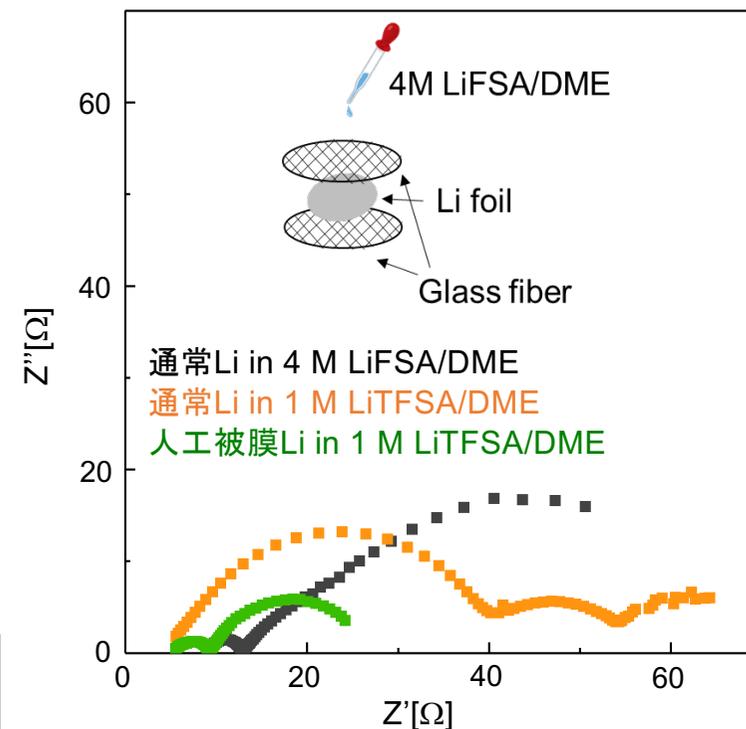
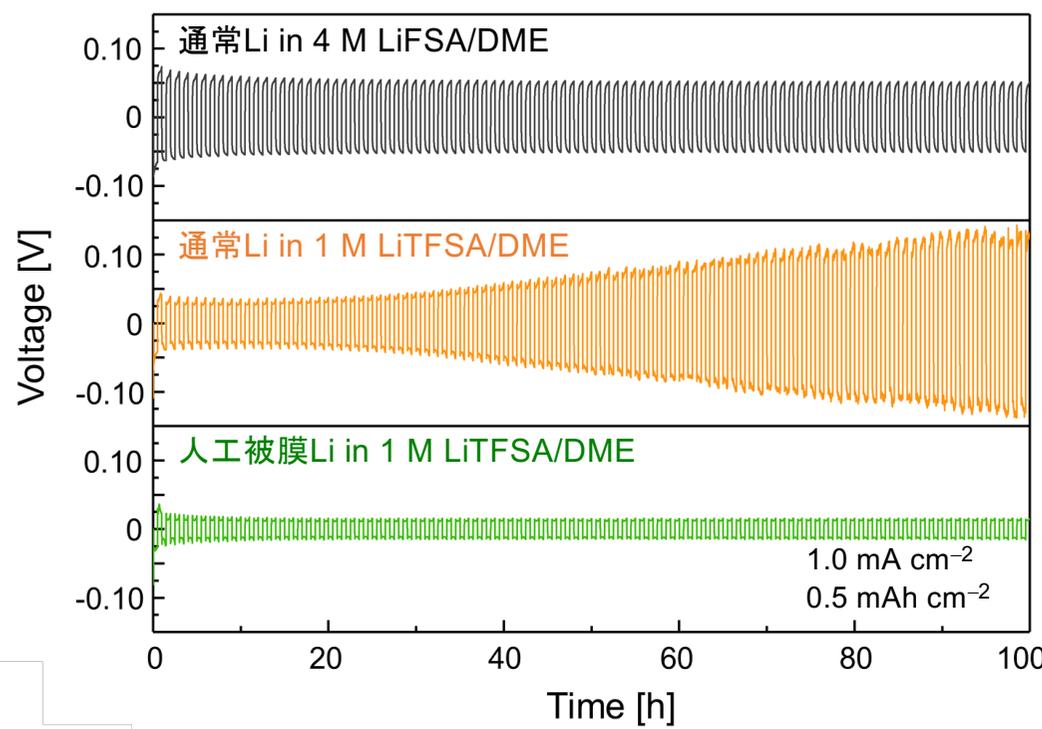
99%を超えるクーロン効率の達成  
 高効率化を可能にするイオン配位状態の特定

# 人工被膜の開発

リチウム金属負極の高効率化(99.5%)と基礎学術の深化

高濃度電解液由来の人工被膜が一般電解液中で機能することを発見

Li|Li対称セル(PPセパレータ, 液量40  $\mu$ l)



単に高濃度電解液を用いるよりも高安定かつ低抵抗

# リチウム金属二次電池の設計

## 400 Wh kg<sup>-1</sup>ラミセルの設計

### NCM正極層

縦 / mm	横 / mm	厚み / μm
93	75	60

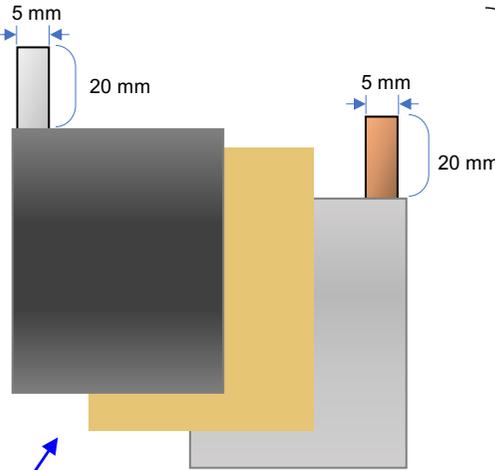
220 mA h g<sup>-1</sup> ← 要開発  
 160 mA h g<sup>-1</sup> 実証済み  
 担持量 16.5 mg cm<sup>-2</sup>  
 混合比 NCM:PVDF:AB = 95:2:3  
 空隙率 37.405 vol.%

+  
 Al集電体(サイズは上に同じ)  
 但し、厚みは10 μm  
 タブ部として5 mm x 20 mmを付与

### セパレータ層

縦 / mm	横 / mm	厚み / μm
100	80	20

空隙率 60 vol.% 実証済み



### 重点開発要素

#### Li金属負極層

縦 / mm	横 / mm	厚み / μm
95	77	10

3861 mA h g<sup>-1</sup>  
 担持量 0.534 mg cm<sup>-2</sup>  
 混合比 Li金属 = 100  
 空隙率 0 vol.%

+  
 Cu集電体(サイズは上に同じ)

但し、厚みは5 μm ← 要開発  
 10 μm  
 タブ部として5 mm x 20 mmを付与

溶解・析出反応に適する  
 リチウム金属負極

### 重点開発要素

#### 電解液

LiFSA:EC = 1:2 in mol. + FEC 3 wt.%

密度 / g cm <sup>-3</sup>
1.6

注入比率 x 1.35 ← 要開発 x 4

実用化へ向けた  
 高濃度電解液の最適化

### 重点開発要素

#### ラミセル積層構成 総空隙量: 5.05 cm<sup>3</sup>

積層数	正極(片面)	正極(両面)	負極(両面)
10	2	9	10

集電用タブ: 0.29 g

#### 外装ラミネートフィルム

縦 / mm	横 / mm	厚み / μm
110	90	111

体積: 2.198 cm<sup>3</sup>

重量: 3.648 g

平均作動電圧: 3.7 V

要開発 ↓  
 総合仕様(ラミセル)  
 容量: 5.064 Ah  
 重量: 46.630 g  
 体積: 24.354 cm<sup>3</sup>

フルセル実証

#### エネルギー密度

401.8 Wh kg<sup>-1</sup>, 769.3 Wh L<sup>-1</sup>