

戦略的創造研究推進事業(ALCA)
特別重点技術領域「次世代蓄電池」
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」

終了報告書

研究開発期間 平成25年7月～令和5年3月

研究開発代表者: 金村 聖志
(東京都立大学都市環境科学研究
科、教授)

○報告書要約（和文）

研究開発代表研究者：東京都立大学都市環境科学研究科 教授 金村 聖志

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電池の創製

1.研究開発の目的(金属-空気電池サブチーム)

本研究開発によって創出される「リチウム空気二次電池」は、格段に大きなエネルギー密度と格段に小さなエネルギーコストを実現する究極の蓄電池であり、電気自動車(EV)ならびに家庭用蓄電システムへの普及を目的としている。EV の総合的な CO₂ 排出量はガソリン車の 1/4 程度であり、自動車走行時の温室効果ガス削減効果は極めて大きい。また、リチウム空気二次電池は、再生可能エネルギーの出力変動や需給ギャップを平準化するための分散蓄電システムの蓄電池としても適している。本研究では、こうした大きな潜在能力を有するリチウム空気二次電池の実用化へ向け、その基盤技術を開発することを目的とした。

2.研究開発の概要(金属-空気電池サブチーム)

(1)内容:

リチウム空気二次電池(LAB)は、既存のリチウムイオン電池の重量エネルギー密度を大きく上回る 500 Wh/kg を望むことのできる次世代二次電池であり、その軽量・高容量の特長から近い将来の電気自動車や定置型蓄電システムの主電源として大きな期待が寄せられている。LAB は発明の当初より低い出力特性、短いサイクル寿命などの課題が指摘されていたが、15 年以上にわたる世界での研究開発によって課題が改善されつつあった。よって、日本の LAB 研究開発が後塵を拝することがなきよう、日本の産官学の研究力を集結したチームを結成し、小型スタック電池でエネルギー密度 500 Wh/kg 以上、出力密度 100 W/kg 以上、サイクル数 300 回以上、平均充電電圧 3.5 V 以下を実証するという挑戦的な目標を定めた。

(2)成果:

重量エネルギー密度 500 Wh/kg は達成した。プロジェクト開始時に設定した数値目標には届いていないものの、500 Wh/kg 級のエネルギー密度における世界最高値となるサイクル数 24 回を実現した。また、プロジェクト期間中期に、リチウム空気電池のサイクル特性に関係する重要な科学的発見が世界的に相次いだことを踏まえ、電池反応の基礎的理解の獲得を強化すべくチーム体制や重点課題を機動的に修正するなど、基礎的研究と集中研での応用的研究を両輪とする取り組みにより、実用に資するサイクル数を得るための設計指針を確立するに至った。

(3)今後の展開:

リチウム空気電池の実用化へ向けには、500 Wh/kg 級の大きな重量エネルギー密度を維持しつつ、当面は少なくとも 200 回程度の充放電サイクルを達成することが必要である。本プロジェクトを通して、サイクル数 24 回(世界最高値)を実現し、また 200 回へ向けての設計指針は提示することができた。この現況で、国際比較における相対的な意味での弱みは見当たらない。空気電池の実現、特にサイクル数の向上については、科学的ブレークスルーが必要なのは間違いなく、世界的に見ても空気電池研究は“踊り場”にある。先導的な国際プレーヤーは、我々も含め皆一同にその“踊り場”に集まっている状況にある。

しかし、本プロジェクトを通して、この“踊り場”をいち早く抜け出するための土壌は醸成された。まず、研究体制について、チーム型研究の推進により研究者間での意識共有とマテリアル・情報の往来が実現されている状況は、個人型研究が主流の国際動向と照らし合わせた際に、大きなアドバンテージとなっている。また、500 Wh/kg 級の重量エネルギーを前提にサイクル特性の向上をチームとして図ったので、200 サイクル達成へ向けての課題の具体的先取りと、その解決策の具体的提示ができています。今後は、こうしたアドバンテージを活用し、これまでに獲得された“設計指針”を具現化する実材料の開発が極めて重要となる。

1.研究開発の目的(Mg 金属電池サブチーム)

Mg 金属負極を用いた蓄電池の開発を目的に研究を実施した。二酸化炭素の削減が地球環境の保全のために不可欠になっている。そのためには、再生可能エネルギーの導入が必要である。再生可能エネルギーにはいろいろな種類があるが、現時点では太陽光および風力を用いた自然エネルギーの導入が必要となっている。しかし、これらのエネルギーは季節や気候により変動するため不安定なエネルギーであり、一度蓄電池に貯蔵して安定化させてから使用しなければならない。そのためには、安価で高性能な蓄電池が必要である。また、多くの蓄電池が必要となるため資源の安定な供給が可能な元素で構成されていることが求められる。本研究開発課題では Mg を用いた蓄電池の創製に取り組んだ。Mg 資源問題のない元素の一つである。

2.研究開発の概要(Mg 金属電池サブチーム)

(1)内容:

Mg 金属を負極に正極には Mg^{2+} イオンの挿入・脱離が可能な遷移金属酸化物を用いた蓄電池の作製を目的として、以下の研究開発を実施した。

1. Mg 金属を負極として用いる箔の作製
2. Mg^{2+} イオンの挿入・脱離が 2~3 V vs. Mg/Mg^{2+} で生じる遷移金属酸化物の開発
3. Mg 金属負極を活性に充放電することができ、正極上で容易に酸化されない電解質の開発
4. 集電体やセパレータなどの電池部材の開発
5. 250 W h kg^{-1} 程度のエネルギー密度を有する電池の作製（このエネルギー密度は現存するリチウムイオン電池と同程度であり、リチウムイオン電池代替の電池を想定）
6. リチウムイオン電池と同等のサイクル寿命を有する電池の作製

(2)成果:

1. については、蓄電池で使用可能な Mg 箔を作製することに成功した。合金についても検討したが、最終的には純 Mg からなる負極箔を作製することに成功し、十分な充放電活性があることを確認した。2. については、欠陥を導入したスピネル構造を有する遷移金属酸化物あるいは二酸化マンガンなどの新規正極材料の開発に成功し、長寿命で使用できることを確認した。容量も目標のエネルギー密度を達成できるものであった。3. については、計算機科学と実験科学を融合することで新しい電解質系を見出した。弱配位性のアニオンを有する電解液が Mg 負極に対しても正極活物質に対しても有効に作用することを見出した。4. については、アルミニウム集電体の腐食やセパレータを介する内部短絡の問題を明らかにするとともに、それらを解決するための部材開発を実施した。5. については、ラミネートセルを作製しエネルギー密度の実証を行った。充放電時の分極は大きい、エネルギー密度に関しては目標を達成した。6. については、研究の開始時点からみると大きくサイクル特性を改善することに成功したが、リチウムイオン電池並みのサイクル寿命を達成するには、さらなる検討が必要である。

研究開発課題着手時点では実電池に近いラミネート型 Mg 蓄電池の存在は皆無であったが、本研究開発によりラミネートでの Mg 蓄電池の動作を確認できたことは大きな成果である。

(3)今後の展開:

Mg^{2+} イオンの正極活物質内部での拡散速度は小さく、大電流での充放電が難しい状況にある。酸化物粒子のナノ化により解決してきたが、さらに結晶構造学的な立場からの研究が必要である。電解質に関しては大きな成果が得られたが、さらに酸化耐性、高温安定性などの検討が求められる。負極に関してはさらなる薄膜が求められる。集電体の腐食に関しても、添加剤などにより抑制が必要である。内部短絡の問題はより孔径の小さいセパレータにより解決できるが、大面積のセパレータ作製のプロセスの確立が求められる。

○Report summary (English)

Principal investigator: Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, Professor Kiyoshi Kanamura
R & D title: Study of Next generation battery

1. Purpose of R & D (Metal-Air battery subteam)

The lithium-air secondary battery (LAB) holds great potential for achieving remarkably high energy density and low energy cost, making it a promising candidate batterie for electric vehicles (EVs) and household energy storage systems. EVs are estimated to have approximately 75% lower overall CO₂ emissions compared to gasoline-powered vehicles. Moreover, LABs are well-suited for energy storage systems that aim to stabilize output fluctuations and bridge the supply-demand gap in renewable energy sources. Considering these factors, the objective of this project is set on establishing fundamental technologies of LABs that support their social implementation.

2. Outline of R & D (Metal-Air battery subteam)

(1) Contents:

LAB is a next-generation rechargeable battery that hold the potential to achieve an energy density of 500 Wh/kg, surpassing the capabilities of current state-of-the-art lithium-ion batteries. While LABs have encountered challenges such as low rate capability and short cycle life, significant progress has been made through extensive R&D in recent decades. To ensure that Japan remains at the forefront of LAB R&D, a collaborative team has been established, bringing together the research capabilities of Japanese industry, government, and academia. The project was initiated with ambitious targets, including an energy density of 500 Wh/kg, power density of 100 W/kg, cycle number of 300, and average charge voltage of 3.5 V. These challenging goals serve as a driving force for the project.

(2) Achievements:

Although the initial numerical target set at the beginning of the project was not fully reached, significant progress has been made in key areas. The weight energy density of 500 Wh/kg has been achieved, marking a significant milestone. Furthermore, the project has achieved a remarkable breakthrough by achieving the world's highest cycle number of 24 for lithium-air batteries.

During the project's duration, several important scientific discoveries regarding the cycling characteristics of lithium-air batteries were made worldwide. In response to these findings, the team structure and priority areas were flexibly adjusted to enhance the fundamental understanding of battery reactions. By combining the efforts of researchers engaged in both basic and applied research, the project successfully achieved the world's highest cycle number.

These concerted efforts have culminated in the establishment of a design guideline that paves the way for practical applications, enabling the attainment of a significant cycle number that contributes to the practical use of lithium-air batteries.

(3) Future developments:

In order to achieve practical use of lithium-air batteries, it is crucial to achieve a minimum of 200 charge-discharge cycles while maintaining a high weight energy density of around 500 Wh/kg. In this project, we have achieved 24 cycles, the highest value worldwide, and have presented design guidelines for reaching 200 cycles. It is widely recognized that scientific breakthroughs are necessary to realize the full potential of air batteries, particularly in increasing the cycle number. All major international players, including us, face this scientific barrier.

However, through this project, we have gained the bases to break this barrier. Firstly, in terms of the research system, the promotion of team-based research has facilitated the sharing of knowledge, exchange of materials and information among researchers. Additionally, by focusing on improving cycle characteristics while targeting a heavy energy density of 500 Wh/kg, we were able to anticipate specific challenges and propose practical solutions to achieve 200 cycles. In the future, it will be crucial to leverage this advantage and develop actual materials that embody the "design guidelines" we have obtained so far.

1. Purpose of R & D (Magnesium Metal battery subteam)

The research and development of rechargeable magnesium metal battery has been performed. The CO₂ reduction is strongly required to realize a sustainable global environment. In order to reduce CO₂, a renewable energy should be introduced. There are several kinds of renewable energies. At the present, solar and wind power energies are most popular among various renewable energies. These energies, however, depend on season and weather. These are too unstable to introduce electric power grid. Therefore, these energies must be stored in rechargeable battery before an introduction to electric power grid. In near future, a huge number of rechargeable batteries are needed. Li resource is not so large compared with Mg, Na and K. In this research and develop team, rechargeable magnesium metal battery was developed.

2. Outline of R & D (Magnesium Metal battery subteam)

(1) Contents:

The following research subjects were investigated to produce rechargeable battery with magnesium metal anode and transition metal oxide suitable for Mg²⁺ ion insertion and extraction.

1. Preparation of thin Mg metal foil (at least 50 mm)
2. Development of transition metal oxides which are suitable for Mg²⁺ insertion and extraction and discharged and charged at 2~3 V vs. Mg/Mg²⁺
3. Development of new electrolytes which provide active Mg dissolution and deposition and hardly oxidized on cathode materials.
4. Development of non-corrosive Al current collector and separator suitable for prevention of internal short circuit.
5. Development of magnesium metal battery with 250 W h kg⁻¹ energy density (This energy density is almost equal to that of Lithium Ion Battery, so that LIB can be replaced by Mg battery.)
6. Preparation cell with long cycle life which is same with that of LIB.

(2) Achievements:

For target 1. The thin magnesium foil successfully prepared. Mg-alloys were also investigated. Finally, the pure magnesium foil exhibited active discharge and charge behavior.

For target 2. The transition metal oxide with defect spinel structure and MnO₂ have been developed as cathode materials for rechargeable magnesium battery. These materials exhibited long cycle life and high energy density.

Target 3 New electrolytes have been developed based on calculation and experimental sciences. It found that the weak coordinating property of anion was effective for both active dissolution and deposition of Mg and less oxidation of electrolyte on cathode materials.

Target 4. New current collector and separator materials were developed to suppress corrosion of Al current collector and avoid internal short circuit of cell.

Target 5. The high energy density was confirmed by using laminated cell. The large discharge and charge overpotential were also observed. This property should be improved.

Target 6. The cycle performance was improved. However, it was worse than that of LIB. This should be improved.

The operation of laminated rechargeable magnesium metal cell was realized. This is a very important result.

(3) Future developments:

In order to improve the rate capability, the cathode materials should be improved based on the crystal structure. Other materials, electrolyte, separator, current collector and so on have to be brushed up.