

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30年4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新電池の創製の研究

1. 研究開発の目的

二酸化炭素削減のために自然エネルギーや電気自動車の社会への導入が急務となっている。これらの導入を可能にするためには高性能な蓄電池が必要となる。そのため、種々の革新電池に関する研究が進展している。特に蓄電池のエネルギー密度の向上を目的として新しい電池の開発が進行している。多くの革新電池では負極にリチウム金属を使用する。リチウム金属に関する研究は30年以上に渡って行われてきたが、未だに実用化されていない。そこで、ALCA-SPRING内の各チームの研究をまとめつつ、リチウム金属負極に関する研究に特化した研究者を一つにまとめて研究する体制を確立した。最終的には、リチウム金属二次電池を先進リチウム電池として位置づけ、その実用化を目的として研究を行った。最終的にリチウム金属二次電池で 500 Wh kg^{-1} のエネルギー密度を達成することを目標として研究を行った。これにより電池製造時の二酸化炭素を半分ほど削減できるとともに、電池設置スペースの節約や電池の軽量化が可能となり、より一層社会実装しやすくなる。

2. 研究開発の概要

(1) 内容:

リチウム金属負極の学術的な基盤を確立し、現行のリチウムイオン電池だけでなく、革新電池においても適応可能なリチウム金属負極を構成する基本的な理解と具体的な方策を明確にすることを目的に、研究開発に取り組んだ。デンドライト生成機構の解明、リチウム金属と電解液の反応性に関する速度論的および熱力学的考察、新規電解液の開発に注力した。また、セパレータとリチウム金属との界面制御を行った。これらの基礎的な検討結果を基に、実電池を想定したラミネートセルの試作を行った。

(2) 成果:

実用化にはまだ至っていないものの、電解液とセパレータの設計によりリチウム金属負極の各課題を解決できる目途が立った。リチウム金属負極そのものの設計にも取り組み、熔融リチウムを利用した過電圧が低いリチウム金属箔の創製にも成功している。また、これら材料を用いたラミネート型のフルセル試作を通して、実電池で 500 Wh kg^{-1} を具現化するためのセル設計も確立した。具体的には、リチウム金属表面における電解液の還元分解をリチウム電極電位の上昇によって抑制可能なことを明らかにし、99%以上のクーロン効率を達成できる電解液組成を複数見出している。また、これらの電解液を実電池で利用するための新規セパレータも開発できている。熔融リチウムを利用した二次電池用の新しいリチウム箔も作製できており、溶解析出の過電圧が低減される成果を得ている。これらの成果から当初の課題はほぼ解決できているといえる。既に実セルの設計と試作にも着手しており、200 サイクルで容量維持率 95% を有する卓越した性能を実セルで具現化できている。

(3) 今後の展開:

電解液の研究においては、リチウム析出溶解反応の高効率化に向けた電解液の明確な設計指針が得られたことで、新規電解液の開発が大きく進展すると期待される。本研究のさらなる展開が必要である。リチウム金属負極については、塑性加工条件の単純な変更では、加工後のリチウム金属箔の結晶粒サイズなど金属学的なパラメーターを制御することは難いため熔融リチウム金属の利用などが必要である。セパレータの孔径や厚みの検証に加え、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も必要である。安全性が重視される応用では、ゲル電解質や高分子電解質との複合化も有効である。また、保存特性や寿命や安全性などの課題を明確化し、その解決に求められる材料設計や電池設計に特化した実用的な研究開発に取り組むことが求められる。

○Report summary (English)

Principal investigator: Tokyo Metropolitan University professor Kiyoshi Kanamura
R & D title: Development of rechargeable Li metal battery, Special unit for Lithium metal anode research, Accelerating and promoting team for practical application

1. Purpose of R & D

An introduction of natural energy and electric vehicles are strongly required to reduce CO₂. Both applications need high performance rechargeable batteries which should have high energy density. Therefore, various next generation batteries have been developed to realize high energy density. In some next generation batteries, Li metal anode has been used. The study on Li metal has been conducted more than 30 years. Unfortunately, it has not been realized. Therefore, in ALCA-SPRING, researchers who investigate Li metal collaborate in the special team. A rechargeable Li metal battery was realized in this team. The target energy density of Li metal battery was set to be 500 W h kg⁻¹. The target of Li metal battery is a reduction of CO₂ from battery production process and minimization of space and weight of battery, leading to higher utilization of battery in next generation society.

2. Outline of R & D

(1) Contents:

A scientific base of Li metal anode was established. A basic design of cell and suitable materials were found to utilize Li metal anode. Especially, a mechanism of Li metal dendrite formation, kinetics and thermodynamics of chemical reaction of Li metal with electrolytes, development of new electrolyte and separator were studied. In addition, the interfacial control between separator and Li metal was also conducted. Finally, the laminated cell was prepared and tested based on these studies.

(2) Achievements:

The commercialization of Li metal battery has not been realized yet, but the new electrolyte and separator developed in this project solved some problems of Li metal anode. In addition, Li metal foil with lower overpotential during its discharge and charge was prepared by using melted Li metal. The laminated cell was prepared by using these new materials to confirm 500 W h kg⁻¹ energy density for practical cells. Specifically, the electrolyte reduction by Li metal was suppressed by using highly concentrated electrolyte. The new separator provided highly uniform current distribution in cells. The initially expected problems were solved by these researches. The rechargeable Li metal battery prepared in this team exhibited more than 200 cycles with 95 % discharge capacity retention.

(3) Future developments:

The clear designing direction for highly reversible dissolution and deposition of Li metal was obtained. New better electrolyte systems can be developed based on design direction. The study should be continued to realize non-reactive electrolyte with Li metal. Li foil was prepared in this team by using several methods. In the next step, crystal size and crystal orientation of Li metal foil should be precisely controlled to improve the cycleability of Li metal. The melted Li metal is one important possibility. This research should be also continued. The research on separator is still needed to improve stability of Li metal. The thickness and pore size are very important parameter for the separator. In addition, the surface modification of the separator should be involved in this study to control the interface between Li metal and separator. This is the most important technology to realize Li metal anode for high cycle performance of cell, more than 500 cycles. The next step for separator research is the preparation of new solid electrolyte consisting of new separator prepared in this research and gel or polymer electrolyte. These composite separators can diminish the chemical reaction between Li metal and electrolyte in physically. The calendar life, cycle life and safety are also important for practical cells. The next research should include these points to realize material and cell designs for rechargeable Li metal battery with high energy density, 500 W h kg⁻¹, and long cycle life, more than 500 cycles.