

## 戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－中国共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「コンポジット電解質膜の創製に基づく全固体リチウム硫黄電池の実用化技術開発」
2. 研究期間：令和元年4月1日～令和5年3月31日
3. 主な参加研究者名：  
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	金村 聖志	教授	東京都立大学	研究総括
主たる共同研究者	棟方 裕一	助教	東京都立大学	負極の検討
研究参加者	新堀 雄麻	学生	東京都立大学	負極の検討
研究参加者	澤田 和堯	学生	東京都立大学	電解質の検討
研究参加者	武吉 潤也	学生	東京都立大学	負極の検討
研究参加者	高宮 洋飛	学生	東京都立大学	負極の検討
研究期間中の全参加研究者数			7名	

## 相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	金永成	教授	中国海洋大学	研究総括
研究参加者	马君	副教授	中国科学院青岛生物能源与过程研究所	電解質と正極の検討
研究参加者	张增奇	助教	中国科学院青岛生物能源与过程研究所	電解質と正極の検討
研究参加者	赵井文	副教授	中国科学院青岛生物能源与过程研究所	電解質と正極の検討
研究参加者	安琴友	副教授	武汉理工大学	電解質と正極の検討
研究期間中の全参加研究者数			6名	

## 4. 国際共同研究の概要

社会実装可能な実用電池としての全固体リチウム硫黄電池の姿を明らかにすることを目的に、日本側が主に金属リチウム負極、中国側が主に電解質と硫黄正極の開発を担当する体制で研究を実施した。各々が得意とする材料合成技術や電池化技術を駆使しながら、その融合を図る協力体制で研究開発を進めた。例えば、中国側が開発したコンポジット電解質に日本側が開発した三次元規則配列多孔質ポリイミド膜を融合して優れた電解質膜を実現できている。それらの開発材料を用いて電池を試作し、その効果を検証しながら電池としての課題抽出とその解決を進め、リチウムイオン電池を凌駕する  $350 \text{ Wh kg}^{-1}$  のエネルギー密度を有する全固体型のリチウム硫黄電池を得ることに成功した。本電池は 1000 サイクル後も 85% 以上の容量維持率を示した。また、研究プロジェクトの開始当初から、学生を含めた若手研究者を中心とした活発な交流を重ねてきた。コロナウイルスの影響で対面での直接的な交流が制限されることとなり、相互の材料供給も難しくなったものの、オンラインで打ち合わせや研究発表会を重ね、国際共同研究としての価値を十分に高めることができた。

## 5. 国際共同研究の成果

### 5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

主要な研究課題として、(1)界面設計に基づく新規無機有機コンポジット電解質の開発、(2)全固体電池に適した金属リチウム負極の開発、(3)可逆性に優れた全固体電池用硫黄正極の開発の3つを設定し、中国のグループが(1)と(3)を、日本の研究グループが(2)を主に担当する構成で全固体リチウム硫黄電池の研究開発を進めた。(1)のコンポジット電解質に関しては、単にイオン伝導性が高いだけでなく、機械的強度に優れ、薄膜化が可能なことを必要条件として設計に取り組んだ。中国側により、固体電解質粒子と高分子電解質からなるコンポジット電解質が良好な特性を有することが見出されたが、この材料単独では薄膜化が困難であった。そこで日本側が開発した三次元規則配列多孔構造を有するポリイミド膜へ中国側のコンポジット電解質を充填する共同研究を進め、薄膜化が可能な電解質膜を実現することに成功した。(2)の金属リチウム負極に関しては、構造化集電体を作製し、その内部へ金属リチウムを充填した固体電解質用金属リチウム負極を開発することを検討した。構造化集電体が金属リチウムの溶解析出に伴う電池の体積変化の抑制に有効であることを確認したものの、本手法のみでは金属リチウム負極に十分な可逆性を付与することは難しかった。そこで、より精密な析出形態の制御を目的に人工被膜の設計に着手した。金属リチウムの析出の起点となる核形成を制御し、溶解析出サイクルに伴う電極の厚み方向への膨張を効果的に抑制することに成功した。(3)の硫黄正極に関しては、電解質が固体であることの特長を活かして、電解質膜上に直接硫黄正極を形成する手法を検討した。硫黄正極の電気化学特性が大幅に改善し、正極に用いるカーボンの電子伝導性が電気化学特性を支配する重要な要因であることも明らかにした。この観点からカーボンナノチューブなどの高電子伝導性カーボンの適用を検討し、正極特性の大幅な改善を実現した。これらの要素技術を活用し、実電池を視野に入れた 10 Ah クラスの容量で電池を試作し、350 Wh kg<sup>-1</sup> のエネルギー密度と 1000 サイクル後の容量維持率 85% 以上を達成した。

### 5-2 国際共同研究による相乗効果

本国際共同研究が両国の電池分野における研究交流プラットフォームとして今後発展していくように、学生を含めた若手研究者の交流を支援する形でミーティング等を実施してきた。研究テーマに関する議論に限定せず、よりフランクに意見交換できるように現地訪問だけでなく、国際学会への参加時にショートミーティングを開催するなどの積極的な交流を図ってきた。コロナウイルスの蔓延により対面での交流が難しくなった時点でも本取り組みが功を奏し、オンラインツールを活用したミーティングであっても活発な交流を維持することができた。中国側の実電池作製により特化した視点やアプローチは、我が国の若手研究者に大変刺激的であったようで、オンラインを中心とした交流に制限されたものの、国際共同研究として十分な相乗効果が得られたものと判断している。

### 5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

実電池開発を本格的に視野に入れた国際共同研究はこれまでほとんど行われてこなかった。したがって、本国際共同研究の実施で得られた協力体制は、今後の次世代電池の開発を担う両国の協力基盤として大きく発展してゆくと期待される。日本側の研究者と中国側の研究者がそれぞれどのような研究領域を得意としているかを詳しく知る機会となったため、それを軸としたより深化した協力体制を構築し、より実質的な技術レベルでの協働を進めていく。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)  
Japan—China Joint Research Program  
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Development of Solid State Lithium-sulfur Battery using a New Inorganic/Organic Composite Electrolyte Membrane for Industrialization」
2. Research period : April 1 2019 ~ March 31 2023
3. Main participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Kiyoshi Kanamura	Professor	Tokyo Metropolitan University	Research Supervisor
Co-PI	Hirokazu Munakata	Assistant Professor	Tokyo Metropolitan University	Anode design
Collaborator	Yuma Shimbori	Student	Tokyo Metropolitan University	Anode design
Collaborator	Kazuaki Sawada	Student	Tokyo Metropolitan University	Electrolyte design
Collaborator	Junya Takeyoshi	Student	Tokyo Metropolitan University	Anode design
Collaborator	Hiroto Takamiya	Student	Tokyo Metropolitan University	Anode design
Total number of participants throughout the research period:				7

Partner-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Yongcheng JIN	Professor	Ocean University of China	Research Supervisor
Collaborator	Jun MA	Associate professor	Qingdao institute of Bio-energy and Process, CAS	Electrolyte & cathode design
Collaborator	Zengqi ZHANG	Assistant Professor	Qingdao institute of Bio-energy and Process, CAS	Electrolyte & cathode design
Collaborator	Jingwen ZHAO	Associate professor	Qingdao institute of Bio-energy and Process, CAS	Electrolyte & cathode design
Collaborator	Qinyou AN	Associate professor	Wuhan University of Technology	Electrolyte & cathode design
Total number of participants throughout the research period:				6

4. Summary of the international joint research

The Japan-China international joint research was carried out to develop practical all-solid-state lithium-sulfur batteries based on technology of each party for material synthesis, battery design and so on. The advantages and problems of the cell components developed by this cooperation were clarified by constructing prototypes all-solid-state lithium-sulfur batteries. Consequently, we have successfully developed the lithium-sulfur battery based on composite type solid electrolyte. This prototype cell delivered an energy

density of  $\sim 350 \text{ Wh kg}^{-1}$ , which is beyond those of lithium-ion batteries. This battery showed a capacity retention of 85% or more even after 1000 cycles. The active exchanges of Japanese and Chinese researchers, particularly focusing on young researchers including students were carried out. An international cooperation platform has been successfully launched via intimate online meetings although the face-to-face interactions have been restricted as well as the materials supply to each other due to the pandemic of COVID-19.

## 5. Outcomes of the international joint research

### 5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

The research and development on (1) new inorganic-organic composite electrolytes based on electrode/electrolyte interface design, (2) lithium metal anode suitable for all-solid-state batteries, and (3) sulfur cathode with high reversibility were carried out. The Chinese group was mainly in charge of (1) and (3), and the Japanese research group was mainly in charge of (2). For research topic (1), the Chinese side found that a composite electrolyte consisting of solid electrolyte particles and a polymer electrolyte had high  $\text{Li}^+$  conductivity, but the formation of its thin membrane was difficult due to poor mechanical stability. This problem was effectively solved by application of a three-dimensionally ordered microporous polyimide membrane developed by Japanese side, which is one of synergistic effects of this joint research. For research topic (2), we applied structured current collectors to suppress the volume changes of lithium metal anode in all-solid-state lithium sulfur batteries during the charge-discharge processes. Although the structured current collectors worked effectively, the further improvement to suppress the deposition of dendritic lithium metal was needed. Therefore, we conducted the research on an artificial surface layer on lithium metal anode for the more precise control of lithium deposition morphology. The nucleation of lithium deposition was regulated by a thin polymer coating layer, suppressing the expansion of lithium metal anode during the dissolution-deposition cycles. For the research topic (3), we conducted the direct formation of sulfur cathode on the electrolyte membrane to improve their interfacial contact. It was found that the electronic conductivity of carbon materials used in the cathode played an important role, and the significant improvement of cathode performance was achieved by applying carbon nanotubes. 10 Ah class all-solid-state lithium sulfur prototype cells were prepared based on the developed cell components and cell design. The energy density of these cells were  $350 \text{ Wh kg}^{-1}$  and their capacity retention of 85% or more even after 1000 cycles.

### 5-2 Synergistic effects of the joint research

The exchange of young researchers including students was particularly focused to extend this joint research to a future Japan-China research exchange platform in the field of next-generation batteries. We held short meetings when participating in international academic conferences in addition to regular meetings for the active exchanges at the initial period of the joint research. Successfully we are keeping a good cooperation even after face-to-face interaction became difficult due to the pandemic of COVID-19. The specialized perspectives and approach relating actual battery production of Chinese side well stimulated young researchers in Japan, and vice versa of Japanese accurate material design and analysis.

### 5-3 Scientific, industrial, or social impacts/effects of the outputs

Until now, there has been few international joint research focusing on practical battery development. Therefore, it is expected that the cooperative platform developed through this joint research will work as a basis for the further cooperation between Japan and China responsible for the development of next-generation batteries.

## 国際共同研究における主要な研究成果リスト

### 1. 論文発表等

\*原著論文（相手側研究チームとの共著論文）発表件数：計 2 件

・査読有り：発表件数：計 2 件

1. S. Tan, Y. Dai, Y. Jiang, Q. Wei, G. Zhang, F. Xiong, X. Zhu, Z.-Y. Hu, L. Zhou, Y. Jin, K. Kanamura, Q. An, L. Mai, "Revealing the Origin of Highly Efficient Polysulfide Anchoring and Transformation on Anion-Substituted Vanadium Nitride Host", *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 2008034 DOI: 10.1002/adfm.202008034

2. Z. Zhang, B. Zhao, S. Zhang, J. Zhang, P. Han, X. Wang, F. Ma, D. Sun, Y. Jin, K. Kanamura, G. Cui, "A mixed electron/ion conducting interlayer enabling ultra-stable cycle performance for solid state lithium sulfur batteries", *J. Power Sources*, **2021**, 487, 229428 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229428

・査読無し：発表件数：計 0 件

\*原著論文（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文）：発表件数：計 0 件

・査読有り：発表件数：計 0 件

・査読無し：発表件数：計 0 件

\*その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計 0 件

\*その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 0 件

### 2. 学会発表

\*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件（うち招待講演：0 件）

\*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 5 件（うち招待講演：0 件）

\*ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件

\*ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 0 件

### 3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

なし

### 4. 研究交流の実績（主要な実績）

・2019年8月19日～20日：キックオフミーティング、Chinese Academy of Sciences, Qingdao, China

・2020年12月23日：研究進捗会議、Online

・2021年5月14日：研究進捗会議、Online

### 5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0 件

**6. 受賞・新聞報道等**

なし

**7. その他**

なし