

## 自動実験ロボットとデータ科学の連携により

### リチウム空気電池のサイクル寿命を向上する電解液の開発に成功

配布日時：2022年3月22日14時

解禁日時：2022年3月23日0時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

国立研究開発法人科学技術振興機構

#### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（以下「NIMS」）は、独自に開発した電気化学自動実験ロボットとデータ科学的手法を組み合わせた新しい材料探索手法を確立しました。本手法をリチウム空気電池用電解液材料探索に適用した結果、充放電サイクル寿命を約2倍向上させる電解液材料の開発に成功しました。今回確立した蓄電池用電解液材料探索手法は、今後の次世代蓄電池開発を加速する上で、有力な手法となることが期待されます。

2. 蓄電池は、現代社会において必要不可欠な存在であり、近年は、車載用途への適用からスマートグリッド用などの定置用蓄電池の用途まで、ますますニーズが高まっています。一方で、現行のリチウムイオン電池の性能は、その理論限界に迫っており、新しい反応原理に基づいた革新蓄電池の早期実用化が期待されています。リチウム空気電池は、負極に金属リチウム、正極に大気中の酸素を活物質として利用する蓄電池であり、リチウムイオン電池の2~5倍以上のエネルギー密度を実現することができるため、革新蓄電池の最有力候補です。しかし、リチウム空気電池の実用化に向けては、充放電サイクル数の低さが課題となっています。特に、正極反応と負極反応の双方において、高い反応効率を実現する電解液材料の開発が、リチウム空気電池の充放電サイクル数を増大させる上で、最大のボトルネックとなっていました。特に、電解液には添加剤と呼ばれる微小濃度の成分が複数含まれますが、これらの選定は、従来研究者の経験や勘に頼った試行錯誤的なアプローチにより検討がなされてきました。検討すべき化合物の候補、組み合わせが膨大な数であることや、添加剤の機能発現機構は複雑なため合理的な材料設計が困難であることが、材料探索の加速を妨げる最大の原因となっており、新しい材料探索手法の実現が望まれていました。

3. 研究チームは、電気化学自動実験ロボットとデータ科学的手法を組み合わせることで、従来の試行錯誤的なアプローチの問題点解消を試みました。研究チームは、これまでに電解液の調合とその電池性能評価を、人力の100倍以上の速度で実施することが可能な電気化学自動実験ロボットを独自に開発してきました。今回自動実験ロボットにより得られた大量の実験データに対して、ベイズ最適化に代表されるデータ科学的手法を適用することで、材料探索の効率化を試みました。その結果、約1万種類以上の電解液材料の評価を実施し、リチウム空気電池の充放電サイクル数向上を実現する電解液材料を発見することに成功しました。

4. 今回確立した新しい電解液材料探索手法は、リチウム空気電池以外の様々な蓄電池用電解液材料探索に適用可能であり、今後の次世代蓄電池の開発加速が期待されます。

5. 本研究は、JST/ALCA-SPRING、および、JST/共創の場形成支援プログラム（COI-NEXT）政策重点分野 環境エネルギー分野の研究開発の一環として、松田 翔一主任研究員、LAMBARD Guillaume 主任研究員、袖山 慶太郎グループリーダーらの研究チームによって行われました。

6. 本研究成果は、日本時間2022年3月23日午前0時に、Cell Reports Physical Science 誌にオンライン掲載されます。

## 研究の背景

カーボンニュートラル実現に向けて、蓄電池の性能向上に対する社会的ニーズは年々高まっています。特に、電気自動車を中心とした車載用途への適用や、再生可能エネルギーの有効活用を可能とするスマートグリッドシステム用などの定置用途電源において、蓄電池の需要拡大が見込まれています。一方で、現行のリチウムイオン電池の性能は、その理論限界に迫っており、新しい反応原理に基づいた革新蓄電池の早期実用化が期待されています。リチウム空気電池<sup>1</sup>は、負極に金属リチウム、正極に大気中の酸素を活性物質として利用する蓄電池であり、リチウムイオン電池の2~5倍以上のエネルギー密度を実現することができるため、革新蓄電池の最有力候補です。しかし、リチウム空気電池の実用化に向けては、充放電サイクル数の低さが課題となっています。特に、正極反応と負極反応の双方において、高い反応効率を実現する電解液材料の開発が、リチウム空気電池の充放電サイクル数を増大させる上で、最大のボトルネックとなっていました。

一般的に、正極反応に適した電解液は負極反応に適さず、逆に、負極反応に適した電解液は正極反応に適さないといったトレードオフの関係があります。この問題を解決するために、電解液には添加剤として複数種の微量成分が導入されます。添加剤由来の安定な被膜が電極と電解液の界面に形成されることで、正極・負極の双方において可逆的に反応が進行することが可能となります。従来、電解液添加剤の開発は、研究者の経験や勘に頼った試行錯誤的なアプローチにより進められてきました。しかし、検討すべき化合物の候補、組み合わせが膨大な数であることや、添加剤の機能発現機構は複雑なため合理的な材料設計が困難であることが材料探索の加速を妨げる最大の原因となっており、新しい材料探索手法の実現が望まれていました。

## 研究内容と成果

研究チームは、電気化学自動実験ロボット<sup>2</sup>とデータ科学的手法を組み合わせることで、従来の試行錯誤的なアプローチの問題点解消を試みました。研究チームは、これまでに、電解液の調合とその電池性能評価を、人力の100倍以上の速度で実施することが可能な自動実験ロボットを独自に開発してきました(図1)。今回、リチウム空気電池用の電解液開発に際し、アミド系電解液をターゲットとしました。アミド系電解液は、酸素正極での溶媒分解に対する耐性が高いという特徴を有しています。一方で、還元耐性が低い金属リチウム負極側では、反応効率が低いことが課題でした。そこで、アミド系電解液に、複数種類の添加剤を導入することで、負極での反応効率向上を試みました。具体的には、15種類の化合物、2種類の濃度水準の添加剤候補の中から5種類を選定する1000万通り以上の組み合わせを対象として、探索を実施しました。電気化学自動実験ロボットを用いることで、従来、人間が実験を行っていた場合に比べて、大量のサンプルを評価することが可能となります。

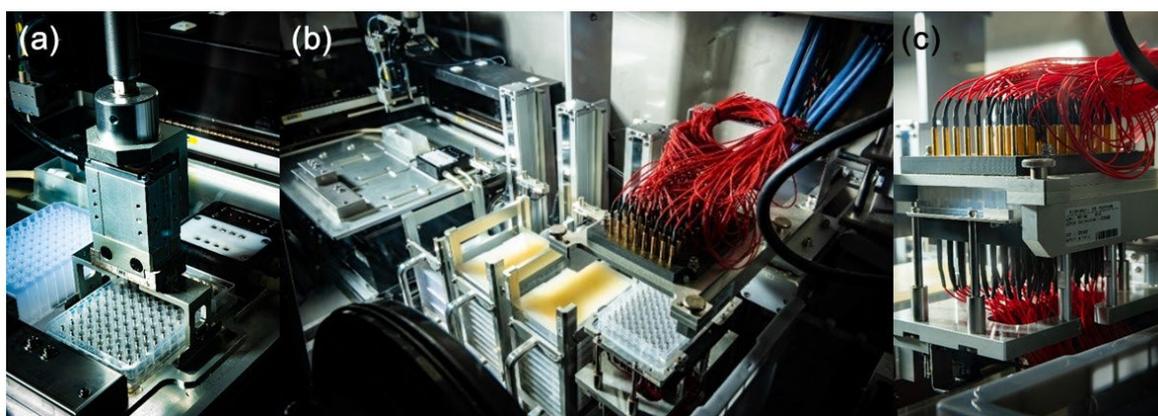


図1 今回研究に用いた電気化学自動実験ロボットの概要。(a)注液部: 様々な組成の電解液を自動でセルに注入し、ロボットアームで電極部へと運ぶ、(b)全体像、(c)電極部: 上下の電極がセルを挟み、電解液の特性を一度に評価する。

研究チームは、1000万通り以上の候補の中から、ランダムに選定した4320種類のサンプルについて、その負極反応効率を実験的に評価しました。その結果、添加剤を導入しない場合には、60.4%だった負極反応効率が、適切な添加剤を導入した場合には、86.1%にまで向上することが明らかとなりました。さらに、局所最適値法やベイズ最適化<sup>3</sup>といったデータ科学的手法を適用し、探索の効率化を試みました。その結果、ランダムに探索を進めた場合に比べて、より高い負極反応効率を示す電解液組成を発見することに成功し（図2）、負極の反応効率は最大92.8%を達成しました。

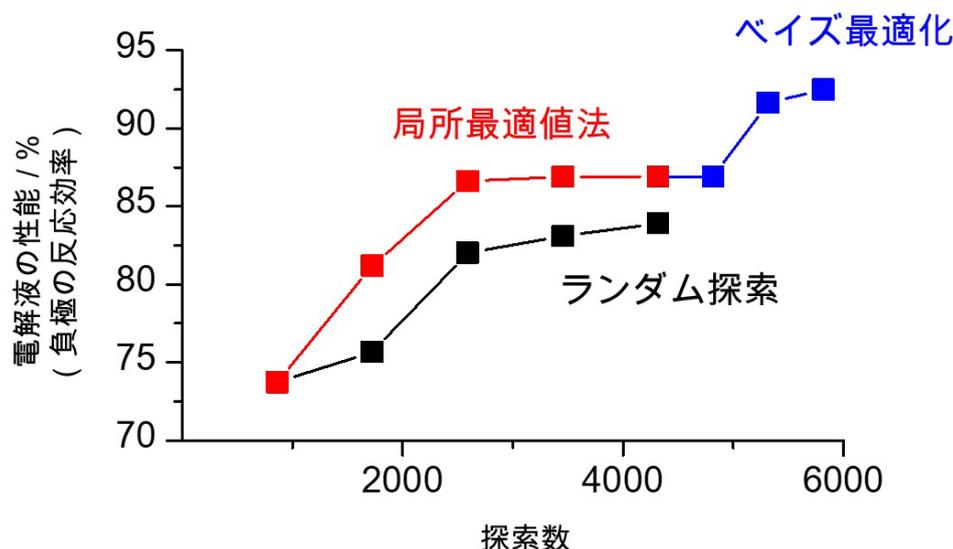


図2 各種探索手法を用いた際の、発見した電解液性能の経時変化。ランダム探索（黒線）に比べて、局所最適値法（赤線）やベイズ最適化（青線）を用いた場合の方が、より効率的に高性能電解液を発見することができる。

研究チームは、最終的に1万種類以上の電解液材料の評価を実施し、その中から有望な材料について、リチウム空気電池の長期サイクル寿命評価試験を実施しました。今回発見した電解液添加剤を用いた際の、リチウム空気電池の性能評価試験の結果を図3に示します。リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド、臭化リチウム、塩化リチウム、ビスオキサレートホウ酸リチウム、1,3-ジオキソラン、で構成される添加剤を導入することで、充放電サイクル寿命が約2倍に増大することが明らかとなりました。今回発見した電解液添加剤が、リチウム負極と電解液との界面に安定な被膜を形成していることが、充放電サイクル数向上の要因として考えられます。実際に、負極上に形成された被膜の組成を分析したところ、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ や $\text{Li}_2\text{O}$ といった、負極反応効率の向上に寄与するとして知られている化合物が高濃度で検出されました。今回発見した電解液においては、含まれる添加剤成分の1つでも欠けると、その反応効率が大幅に低下することから、複数種類導入されている添加剤成分が協調的に機能することにより、高い反応効率を実現しているものと推測されます。

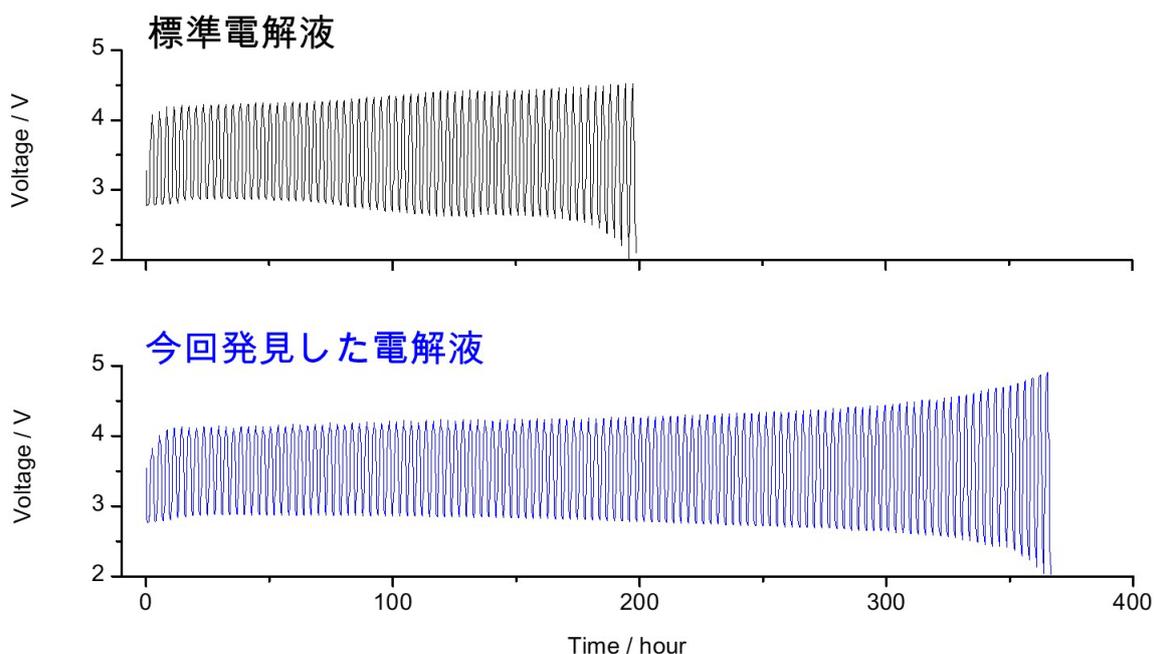


図 3 リチウム空気電池の充放電曲線。添加剤未添加の電解液（黒線）に比べて、今回発見した添加剤を含む電解液（青線）の方が、サイクル寿命が 2 倍程度に向上している。

### 今後の展開

本研究は、従来試行錯誤的に行われてきた電解液材料の開発に対して、大きなインパクトを与えるものです。今回開発した手法は、リチウム空気電池用電解液のみならず、液体電解質を採用する蓄電池系に適用可能であることから、ナトリウムイオン電池やマグネシウム電池など、様々な蓄電池用電解液材料開発への適用が期待されます。

### 掲載論文

題目：Data-driven automated robotic experiments accelerate discovery of multi-components electrolyte for rechargeable lithium–oxygen batteries

著者：松田 翔一、LAMBARD Guillaume、袖山 慶太郎

雑誌：Cell Reports Physical Science

掲載日時：日本時間 2022 年 3 月 23 日午前 0 時

### 用語解説

#### 1 リチウム空気電池

空気中の酸素を正極活物質とし、リチウム金属負極と非水系電解液からなる二次電池。理論エネルギー密度が現行のリチウムイオン電池の数倍に達する「究極の二次電池」として知られます。NIMS は、現行のリチウムイオン電池のエネルギー密度を大きく上回る 500Wh/kg 級リチウム空気電池の室温での充放電反応を世界で初めて実現しました (<https://www.nims.go.jp/news/press/2021/12/202112150.html>)。

#### 2 電気化学自動実験ロボット

NIMS が 2017 年に独自に開発。電解液の調合とその電池性能評価を、人間の 100 倍以上の速度で実施することが可能な自動実験ロボット。

### 3 ベイズ最適化

ブラックボックス最適化問題を解決することを目的とした機械学習の手法。データ駆動型材料開発の分野で広く利用されている。

#### 本件に関するお問い合わせ

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 二次電池材料グループ  
主任研究員 松田 翔一 (まつだ しょういち)

E-mail: MATSUDA.Shoichi@nims.go.jp

TEL: 029-860-4637

(JST 事業に関すること)

国立研究開発法人科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部

〒102-0076 東京都千代田区五番町7K's 五番町

加藤 真一 (かとう しんいち)

TEL: 03-3512-3543, FAX: 03-3512-3533

E-mail: alca@jst.go.jp

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

国立研究開発法人科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町5番地3

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

E-mail: jstkoho@jst.go.jp