

高強度ゲル電解質被膜がリチウム金属負極の寿命を延ばす

～リチウム二次電池のエネルギー密度大幅増に期待～

配布日時：2023年4月19日14時

解禁日時：2023年4月19日19時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）は、非常に高い力学強度をもつ高分子ゲル電解質を創製し、リチウム金属負極の保護被膜に適用することで、リチウム金属電池のサイクル性能を大幅に向上しました。この成果は、究極の負極材料であるリチウム金属負極の実用化に大きく貢献することが期待されます。

2. デジタル社会の到来・電気自動車の普及・再生可能エネルギー利用の促進などの社会背景から、より高性能なリチウム二次電池の需要が年々高まっています。リチウム金属負極は非常に高い理論容量と低い作動電位を持つ反面、充電と放電に伴うリチウムの溶解と析出のサイクルが不完全になりやすく、充放電サイクルの寿命や安全性に問題があります。そのため、リチウム金属負極を用いた二次電池の充放電サイクルの安定性を向上させる技術が求められています。

3. 研究チームは高濃度リチウム塩を含む有機溶媒（電解液）と水素結合性高分子から形成されるゲル電解質を開発しました。このゲル電解質は非常に高い力学強度と伸長性を持つことが特長で、これをリチウム金属負極の人工的な保護被膜として用いることで、サイクル安定性が大きく向上することが今回実証されました。

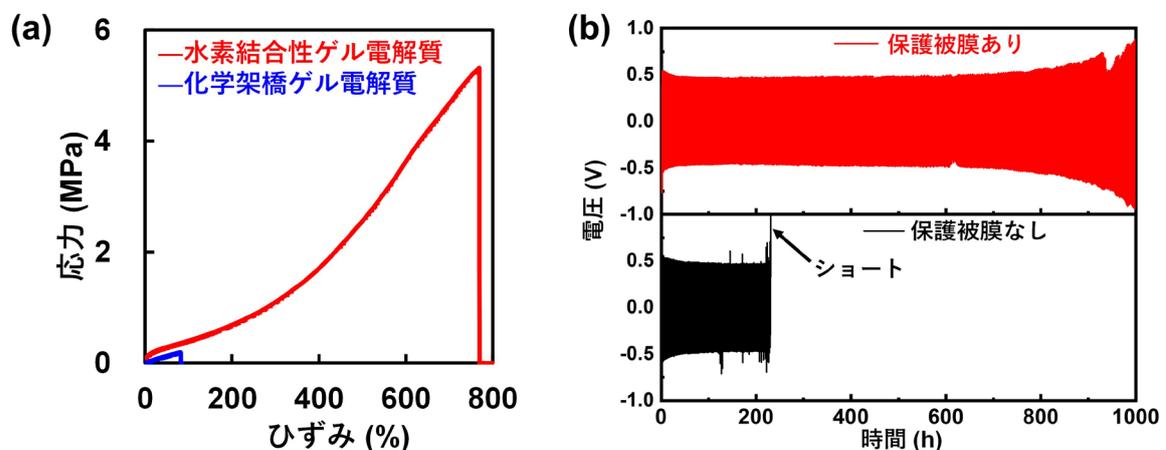


図. (a) 開発した水素結合性ゲル電解質と従来の化学架橋ゲル電解質の引張試験。(b)モデルセルのサイクル挙動：ゲル電解質人工保護被膜有り（赤）と保護膜無し（黒）の比較。

4. 今後は、保護被膜としてのゲル電解質の最適化を進め、広範な電解液系への応用や次世代正極との組み合わせを検討していきます。将来的にはリチウム金属負極を用いた次世代リチウム二次電池の実用化に貢献できる技術となることが期待されます。

5. 本研究は主に国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）共創の場形成支援プログラム（COI-NEXT）「先進蓄電池研究開発拠点（JPMJPF2016）」の研究の一環として行われました。

6. 本研究成果は、Advanced Materials 誌にて現地時間2023年4月19日12時（日本時間19日19時）より前にオンライン掲載されます。

研究の背景

IoT (モノのインターネット化) に伴うデジタル社会の到来、低炭素社会の実現に向けた電気自動車の普及や再生可能エネルギー利用の促進などの背景から、リチウム二次電池⁽¹⁾に期待される役割はますます大きくなっています。リチウム金属は、非常に高い理論容量⁽²⁾と低い作動電位⁽³⁾から、しばしば「究極の負極材料」とも呼ばれ、高いエネルギー密度を持つ次世代リチウム二次電池の負極材料として非常に有望視されています。しかしながら、リチウム金属のその高い反応性は、充放電に伴うリチウムデンドライト⁽⁴⁾の成長やデッドリチウム⁽⁵⁾の生成を引き起こすことが知られており、安全性や電池寿命に懸念があります。このため、リチウム金属負極を用いた二次電池の普及は広がっていません。

このような背景から、リチウム金属負極の動作安定性を向上させる試みが世界中で活発に研究されており、新しい電解液やセパレータ、保護被膜などの導入によるリチウム金属負極の反応場を能動的に制御する開発が行われています。特にリチウム金属負極への人工的な保護被膜の導入は近年のホットトピックであり、最近ではソフトな高分子材料によるリチウムデンドライトやデッドリチウムの抑制に注目が集まっています。しかし高分子材料としては既存の市販材料を利用することが多く、人工保護被膜としての分子設計の合理的な最適化はあまり進んでいませんでした。

研究内容と成果

今回、研究チームは高濃度リチウム塩が溶解した有機溶媒 (有機電解液⁽⁶⁾) と水素結合性高分子から形成される高分子ゲル電解質⁽⁷⁾を報告しました(図 1a, b)。この高分子ゲル電解質は、非常に高い力学強度と伸長性を特長とします。材料開発のポイントは、(1)水素結合性高分子の化学構造・組成の最適化と、(2)ゲル電解質に内包される有機電解液組成の重要性です。特に、高分子ゲルの研究においては水を溶媒とするハイドロゲルの研究が多く行われているため、溶媒と高分子の相互作用がスポットライトを浴びることは多くありませんでした。本研究では、高分子構造だけではなく、高分子を膨潤させる電解液(すなわち溶媒分子およびイオン)の組成がゲル電解質の力学特性に大きな影響を与えることを明らかにしました。

例えば、同じ水素結合性高分子を用いた場合でも、リチウム塩の濃度によって力学強度は大きく異なります(図 1c)。これは、高濃度のリチウム塩が、リチウムイオンと相互作用する溶媒分子の割合を増やし、高分子間の水素結合を邪魔する溶媒分子の割合が減るためと考えられます。このようなコンセプトにより電解液と高分子構造・組成の最適化を行った結果、これまで報告された高分子ゲル電解質の中でも破格に高い力学強度と伸長性を持つ高分子ゲル電解質が得られました。

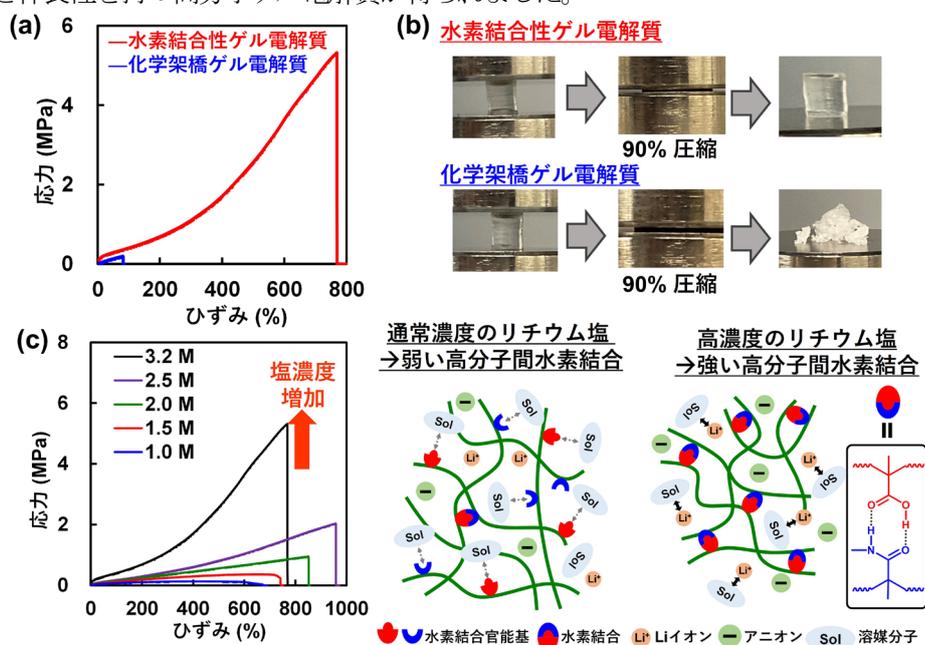


図 1. (a, b) 開発した水素結合性ゲル電解質と通常の化学架橋ゲル電解質の引張試験(a)および圧縮試験(b)の結果。(c) リチウム塩濃度の異なる有機電解液と水素結合性高分子からなるゲル電解質の引張試験結果と模式図。リチウム塩濃度の増大は、水素結合を阻害する自由な溶媒分子の数を減らし、力学強度を向上させます。

研究チームは、この高分子ゲル電解質をリチウム金属負極に塗工して人工的な保護被膜とし、リチウム金属電池の性能に与える影響を検討しました。リチウム対称セル⁽⁸⁾を用いたリチウム溶解・析出の長期サイクル試験を行うことで、保護被膜の有無によってサイクル寿命が大きく異なることを見出しました。保護被膜がない場合、200時間程度でセルのショートが起こるのに対し、保護被膜を導入すると、1000時間以上の長期サイクルが可能となりました(図2a)。20サイクル後の保護被膜付リチウム金属負極の表面を電子顕微鏡で観察したところ、サイクル後もリチウム金属負極がスムーズなゲル電解質の被膜で覆われていることが確認できました(図2b)。

次に、高エネルギー正極材料の一つである NCM622 正極⁽⁹⁾とリチウム金属負極から構成されるリチウム金属電池を試作し、保護被膜の有無で比較したところ、人工保護被膜の導入によるサイクル特性の大幅な向上が確認できました(図2c)。

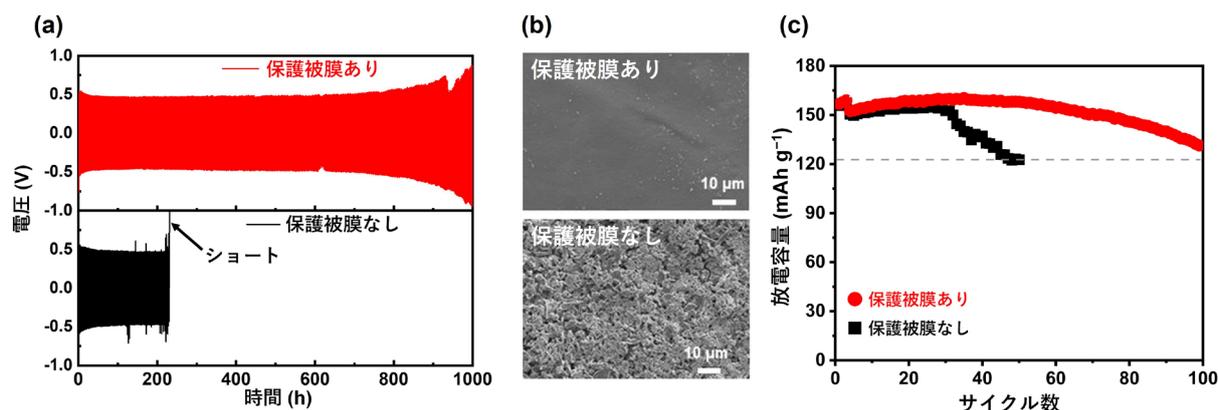


図2. (a, b) ゲル電解質を人工保護被膜として導入したリチウム対称セルと保護被膜がないリチウム対称セルの長期サイクル挙動(a)、および20サイクル後のリチウム表面の電子顕微鏡画像(b)の比較。(c) 保護被膜の有無によるリチウム金属負極—NCM622 正極で構成される電池セルの放電容量の変化の違い。

今後の展開

高い力学強度と伸張性を持つゲル電解質の人工保護被膜としての用途は、次世代リチウム二次電池においてリチウム金属負極を使いこなすための重要な技術になりうると期待されます。また、このゲル電解質の特長は、近年 IoT デバイスなどで注目されるフレキシブル電池にも応用可能であると期待されます。

しかしながら、本研究はまだ基礎研究段階であり、実電池展開を見据えた多くのハードル・検討事項が存在します。また、保護被膜の厚みの最適化や他の電解液系への適用可能性などの検討も必要です。これらの検討を進めることで、今回開発した高分子ゲル電解質を人工保護被膜としてリチウム金属電池への社会実装を目指すとともに、リチウム金属負極を実装した電池の最適な界面設計の指針を獲得したいと考えています。

本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構の玉手亮多独立研究者、ペンユエイン ICYS 研究員、上山祐史学術振興会特別研究員（北海道大学大学院生命科学院博士3年）、西川慶主幹研究員からなる研究チームによって実施されました。

掲載論文

題目：Extremely Tough, Stretchable Gel Electrolytes with Strong Interpolymer Hydrogen Bonding Prepared Using Concentrated Electrolytes to Stabilize Lithium-Metal Anodes

著者：Ryota Tamate, Yueying Peng, Yuji Kamiyama, Kei Nishikawa

雑誌：Advanced Materials

掲載日時：2023年4月19日

DOI: 10.1002/adma.202211679

用語解説

(1) リチウム二次電池

二次電池は、一般に正極、負極、電解質から構成され、充電を行うことで繰り返し使用することができる電池を指します。リチウム二次電池では、リチウムイオンが電解質を行き来して正極－負極間に電流が流れることで充電と放電を行います。

(2) 理論容量

充放電反応において電極が最大限蓄えることができる理論上の電気量を理論容量と言います。電極物質の単位重量当たりの電気量として一般には mAh/g の単位で表され、リチウム金属は 3860 mAh/g と現行の負極材料であるグラファイトの 10 倍以上の非常に高い理論容量を持ちます。

(3) 作動電位

その電極において充放電反応が起こる電位を指します。正極と負極の作動電位の差で電池の電圧が決まるため、一般には正極の作動電位が高く、負極の作動電位が低いほど電池が蓄えられるエネルギーは大きくなります。

(4) リチウムデンドライト

充放電に伴って樹枝状に生成したリチウムを指します。リチウムデンドライトが成長すると、バッテリー性能の劣化や内部でのショートを引き起こすことがあり、性能面・安全面に悪影響を及ぼします。

(5) デッドリチウム

リチウム金属負極から剥がれ、充放電に寄与できないリチウム金属を指します。デッドリチウムが増加すると電池容量の低下を引き起こします。

(6) 有機電解液

有機溶媒にリチウム塩が溶解した液体状の電解質(リチウムイオンが移動する媒体)のことです。リチウム塩が高濃度で有機溶媒に溶解した濃厚電解液は従来の電解液と異なるユニークな特徴から近年着目されています。本研究では溶媒和イオン液体と呼ばれる、有機溶媒とリチウム塩が等モル量で混合され、溶媒とリチウムイオンがあたかも錯イオンのように振る舞う濃厚電解液を主に用いています。

(7) 高分子ゲル電解質

高分子ネットワークを有機電解液で膨潤することで、有機電解液に力学的支持性を付与した電解質のことを指します。

(8) リチウム対称セル

リチウム金属電極を対称に配置した電池セルのことです。通常の二次電池のようにエネルギーを取り出すことは出来ず、正極の影響を排除してリチウム金属の溶解・析出の長期安定性や溶解・析出形態の詳細を調べるために用いられるモデルセルです。

(9) NCM622 正極

ニッケル(Ni)・マンガン(Mn)・コバルト(Co)を主成分とする正極材料を NCM 正極と呼びます。622 は Ni、Mn、Co の組成比を表しており、正式には $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ の化学式で表されます。

本件に関するお問い合わせ先

(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 高分子・バイオ材料研究センター

独立研究者 玉手 亮多 (たまた りょうた)

E-mail: TAMATE.Ryota@nims.go.jp

TEL: 029-860-4528

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/tamate_ryota

(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 国際・広報部門 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