

高強度ゲル電解質の創製と リチウム金属負極への応用

物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センター
主任研究員 玉手 亮多

2025年7月31日

リチウム二次電池

カーボンニュートラルの実現

- ✓ 移動体の電動化
- ✓ 再生可能エネルギーの利用拡大

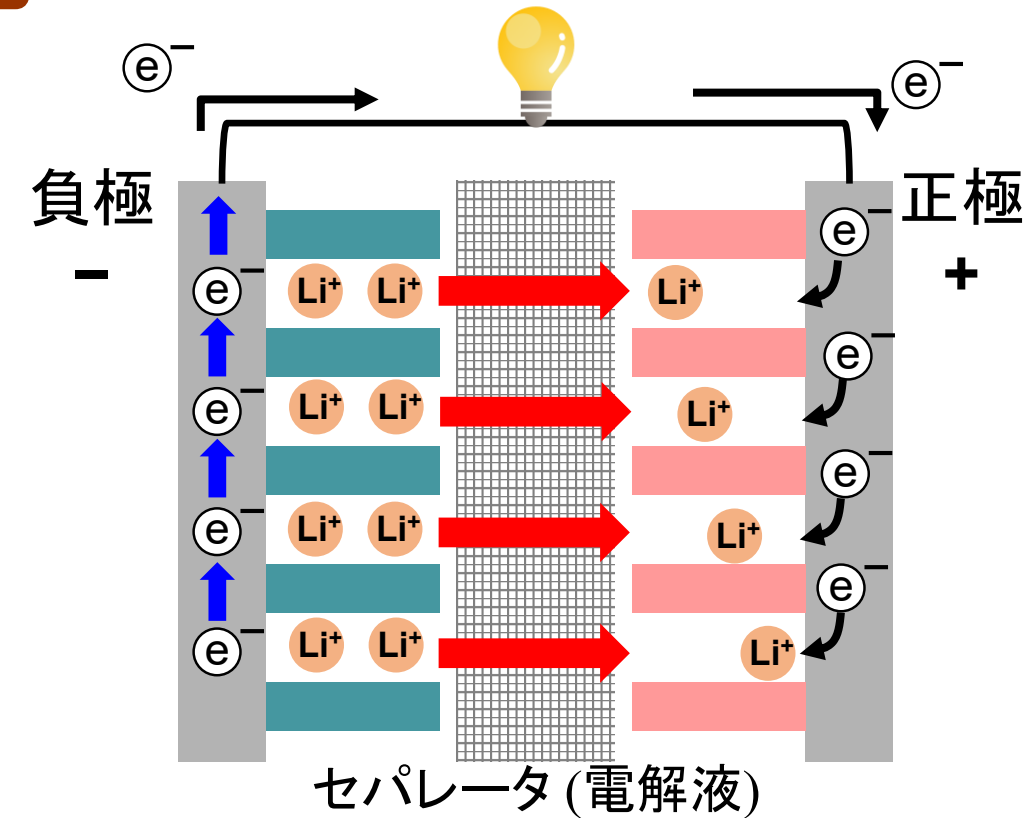
IoT革命による安心・安全な社会

- ✓ ウェアラブル機器による健康管理
- ✓ ソフトロボティクスによる介護・福祉

循環型経済への移行

- ✓ 材料寿命の飛躍的向上
- ✓ リサイクル可能材料

蓄電池に求められる
性能要求は高まっている



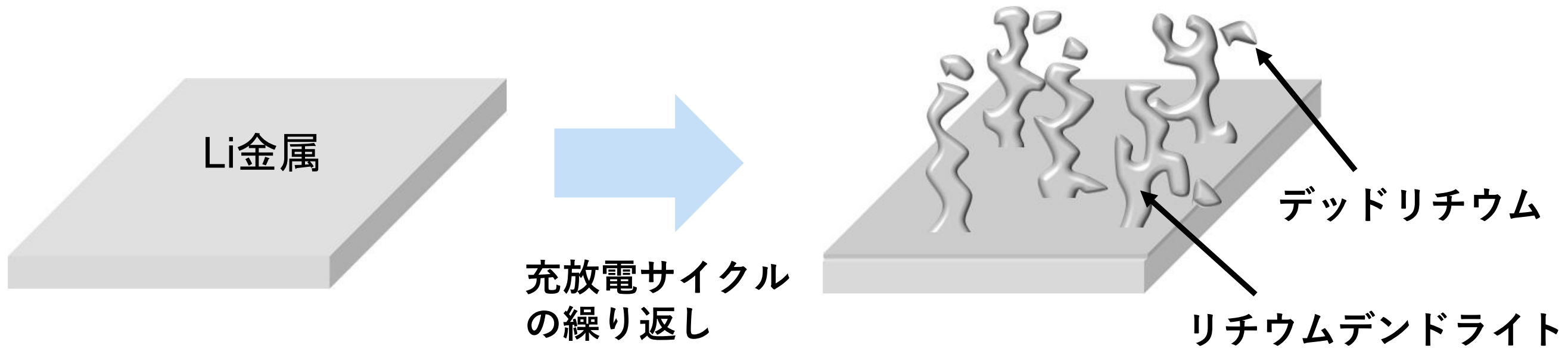
負極材料の比較

参考: Sigma-Aldrich HPより抜粋

	グラファイト (C)	チタン酸リチウム	リチウム (Li)	シリコン (Si)	スズ (Sn)
重量理論容量 (mAh g ⁻¹)	372	175	3,862	4,200	994
体積理論容量 (mAh cm ⁻³)	837	613	2,047	9,786	7,246
体積変化 (%)	12	1	100	320	260
ポテンシャル (vs. Li, V)	0.05	1.6	0	0.4	0.6

リチウム金属は、従来のグラファイト負極と比較して非常に大きい理論容量、低い作動電位

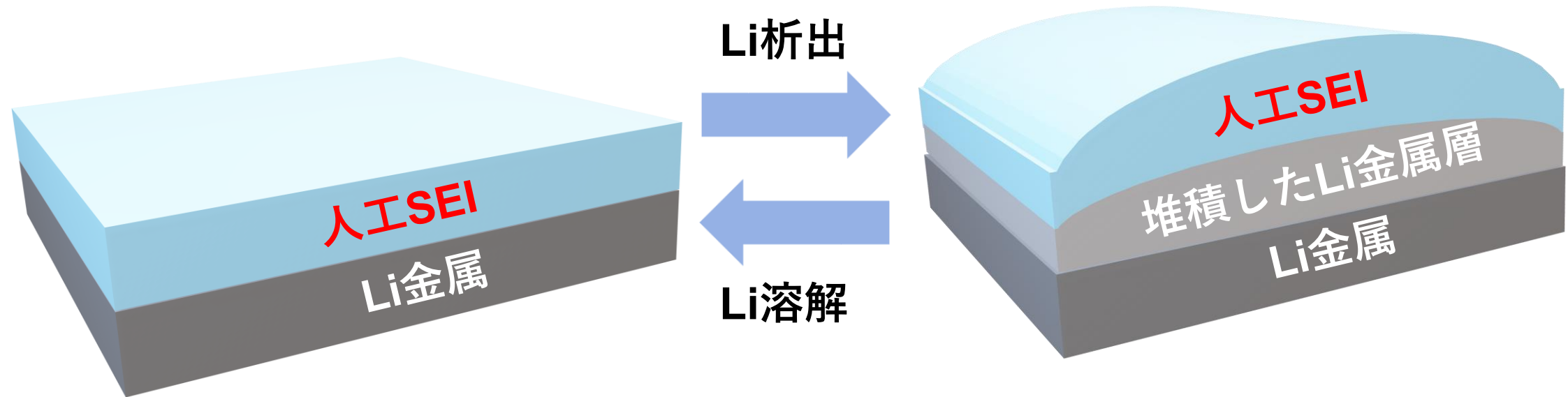
リチウム金属負極の問題点



- ✓ 不均一なLi析出、特に樹状成長(リチウムデンドライト)による短絡
- ✓ デッドリチウムの生成による充放電サイクル効率悪化

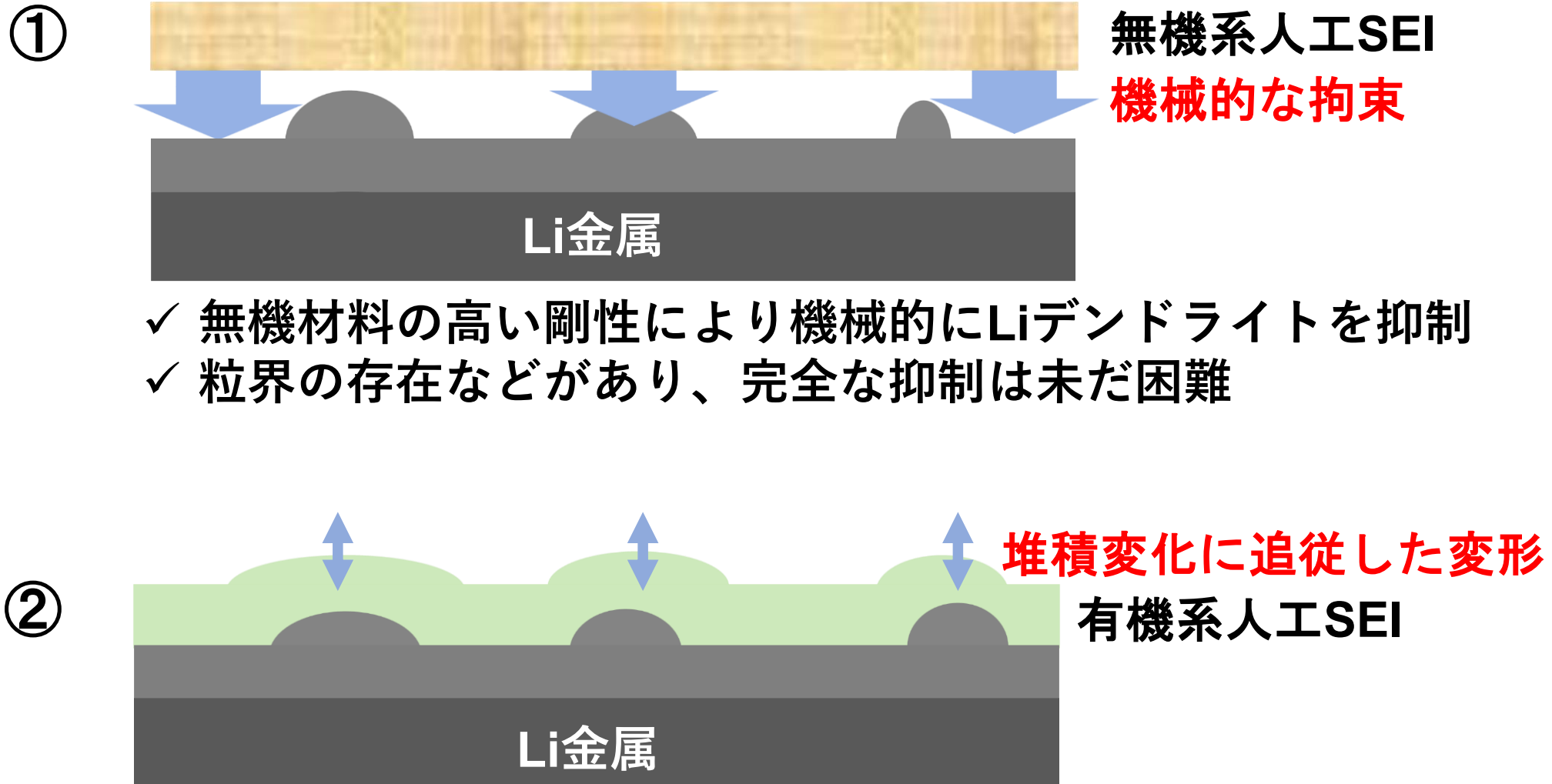
リチウム金属負極の使いこなし

SEI: Solid Electrolyte Interface 固体電解質界面
電解液と電極の間に形成される薄い界面層.



人工的な保護被膜の導入によるリチウム金属負極保護に注目が集まっている

リチウム金属負極の人工保護被膜の研究例



- ✓ 無機材料の高い剛性により機械的にLiデンドライトを抑制
- ✓ 粒界の存在などがあり、完全な抑制は未だ困難

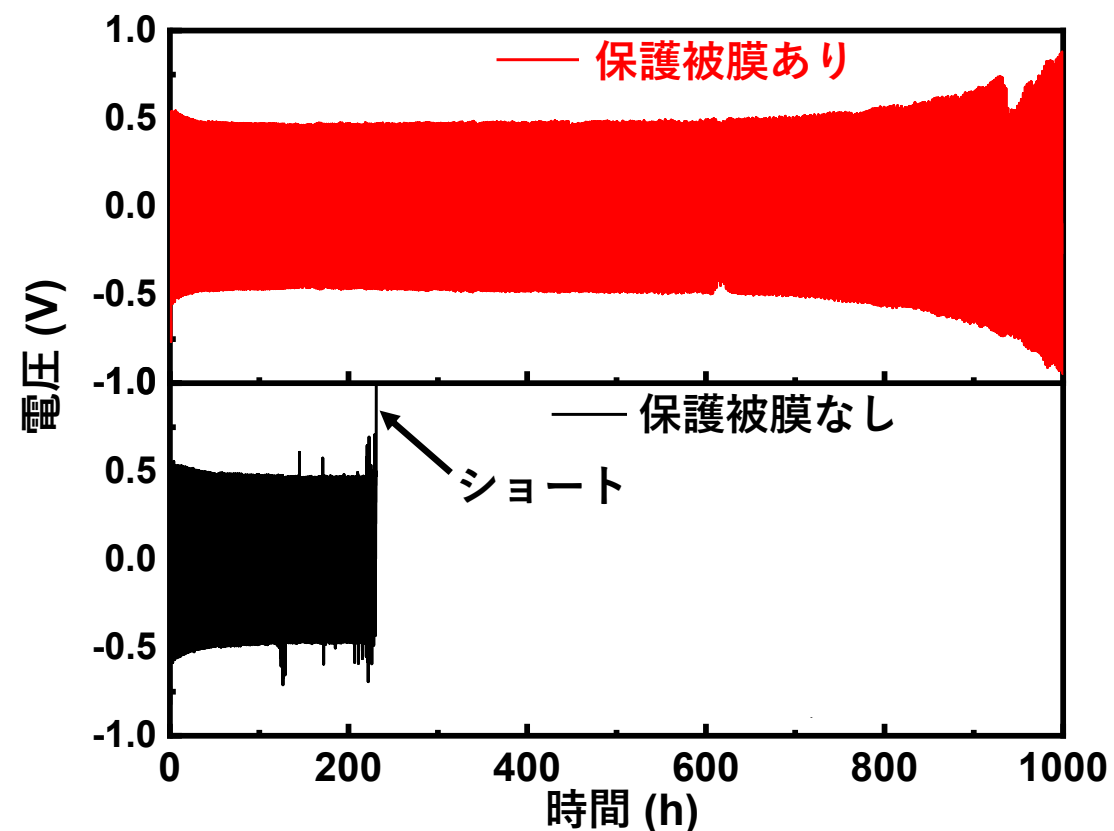
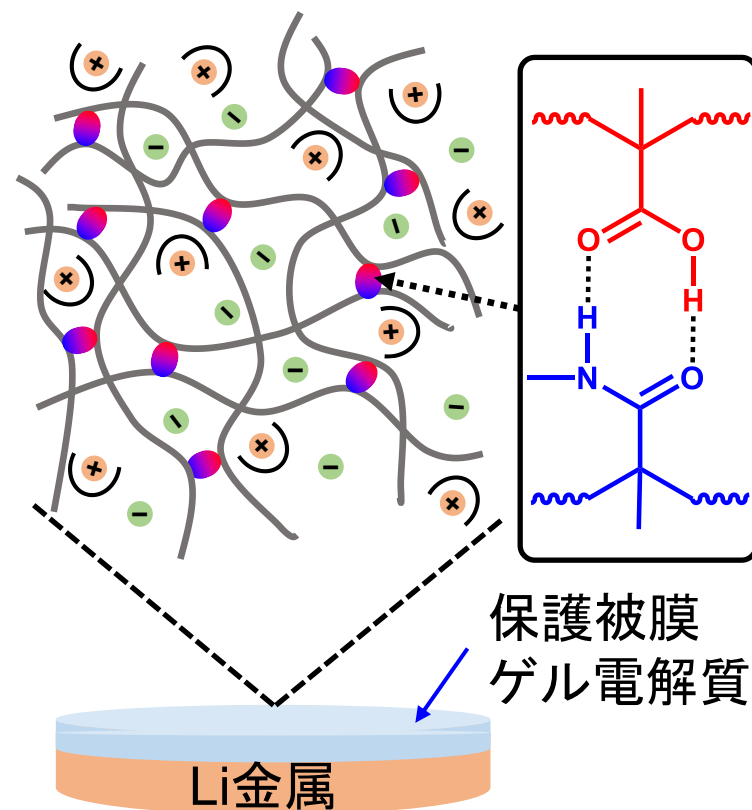
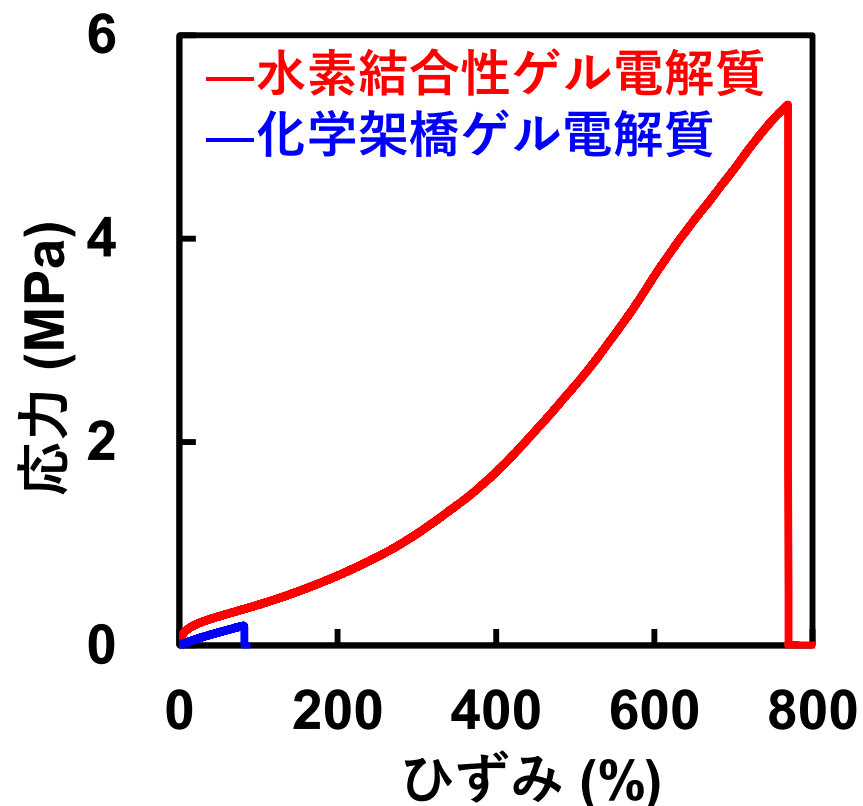
- ✓ 高強度・自己修復性などの機能を持った高分子材料の利用
- ✓ Li析出・溶解挙動に影響を与える寄与因子は未解明

従来技術とその問題点

リチウム金属は、非常に高い理論容量と低い作動電位から、「究極の負極材料」と呼ばれ、高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有望視される。しかし、

- ✓リチウムデンドライトの成長による短絡の発生
- ✓デッドリチウムの生成による充放電サイクル効率の低下等の問題があり、広く利用されるまでには至っていない。
- ✓リチウム金属の人工被膜の研究も近年盛んにおこなわれているが、実用化には至っていない

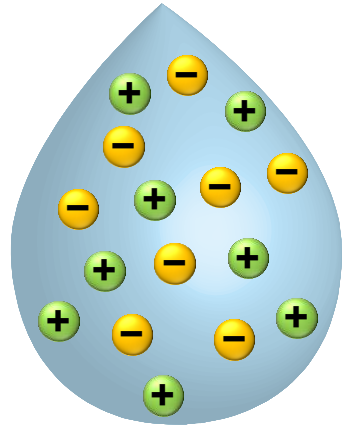
発表概要



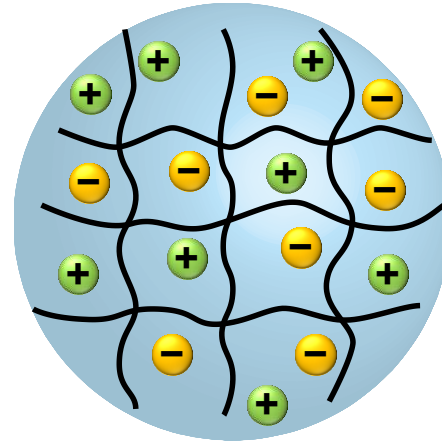
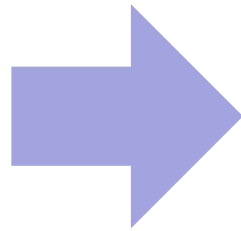
Adv. Mater. **2023**, 35, 2211679より改変

溶媒和イオン液体と水素結合性高分子から非常に高強度なゲルを創製
→Li負極の保護膜として応用を検討

ゲル電解質とは



電解液



高分子ゲル電解質

電荷キャリアとなるイオンを含む溶液(電解液)で
高分子ネットワークが膨潤したソフトマテリアル



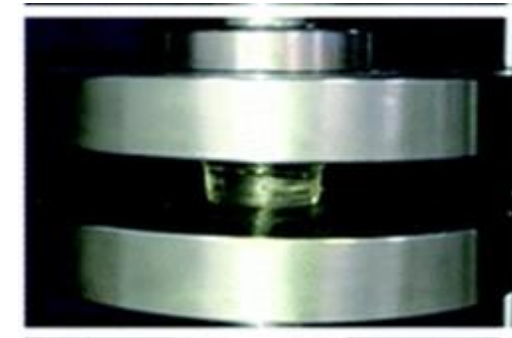
蓄電池



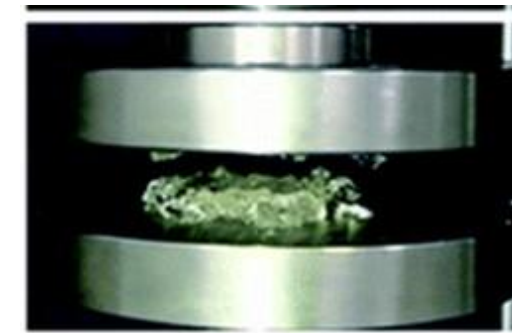
コンデンサ(キャパシタ)



センサー



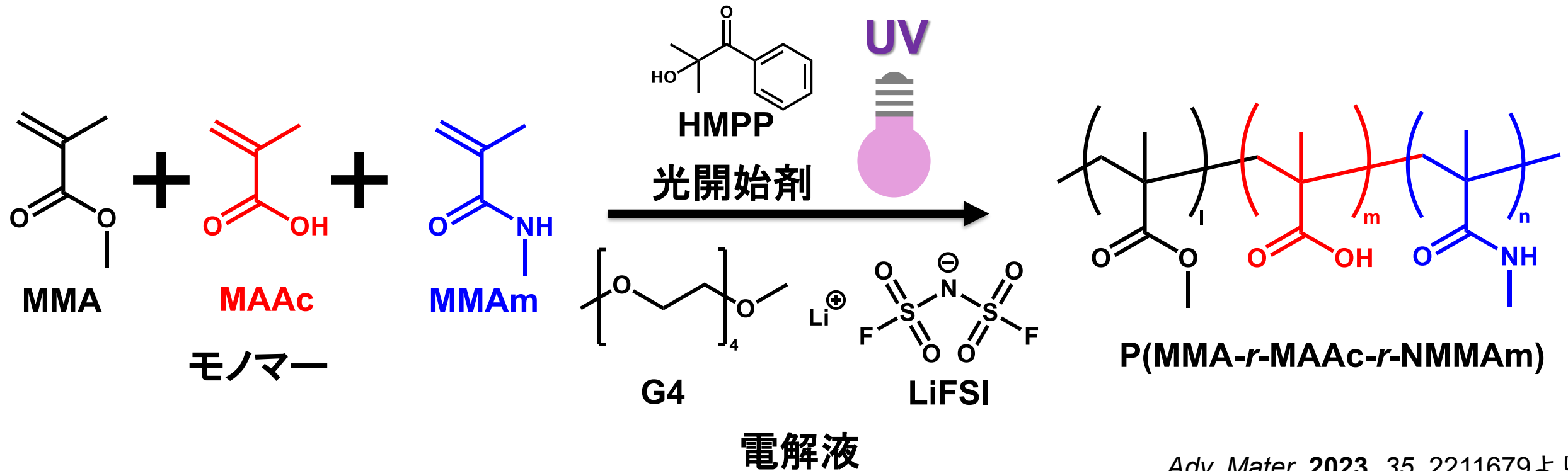
応力印加



Y. Zhu et al. *RSC Adv.* **2018**, 8, 36999,
CC BY 3.0 より改変

多量の液体を含むゲル材料は高分子材料の中でも力学強度が低い

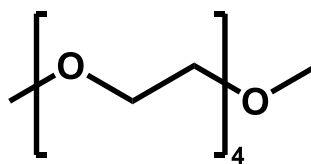
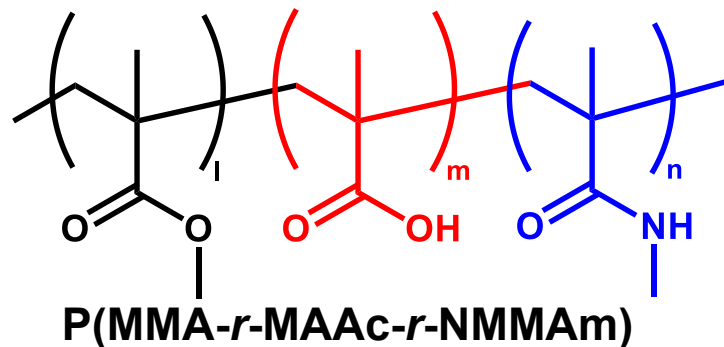
ゲル電解質の合成方法



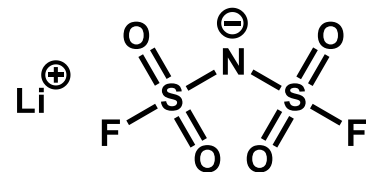
Adv. Mater. **2023**, 35, 2211679より改変

モノマーを電解液中でUV重合することで、ワンステップで高強度ゲル電解質を創製可能

ゲル電解質のコンセプト

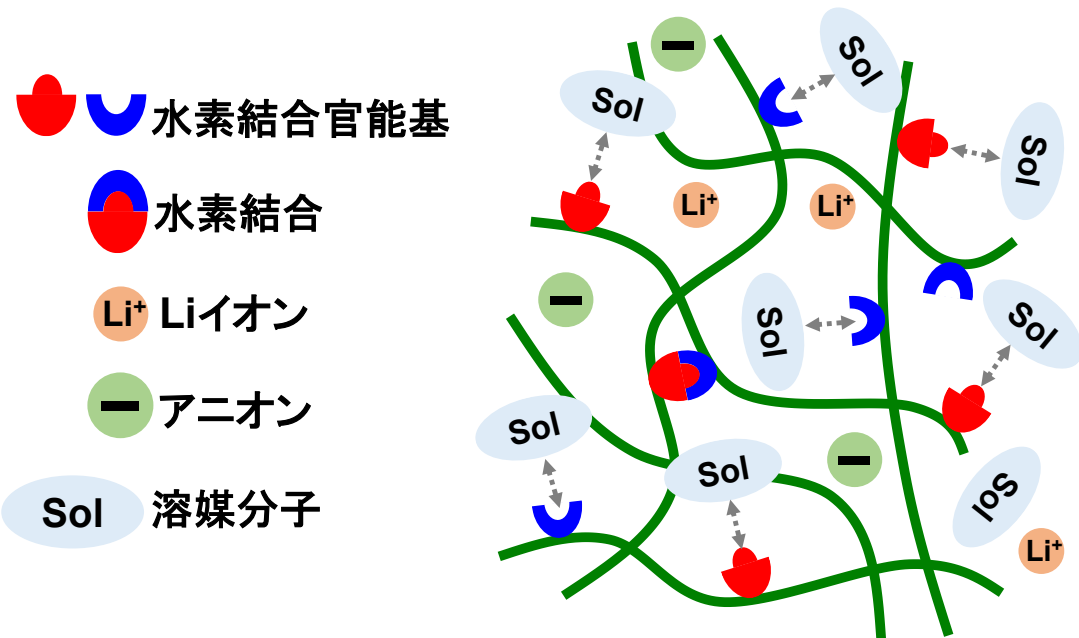


G4 (有機溶媒)

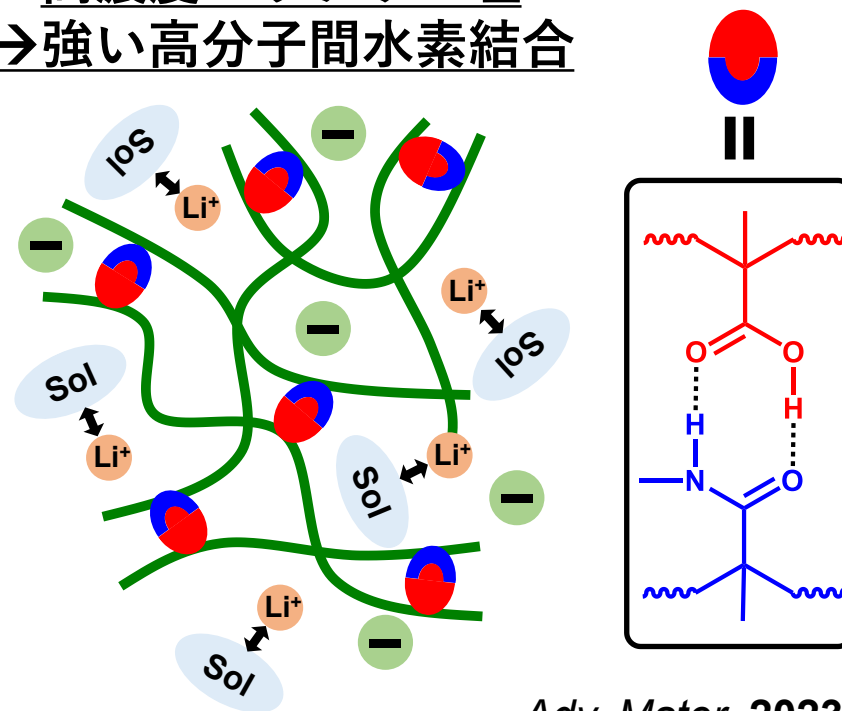


LiFSI (Li塩)

通常濃度のリチウム塩
→弱い高分子間水素結合



高濃度のリチウム塩
→強い高分子間水素結合

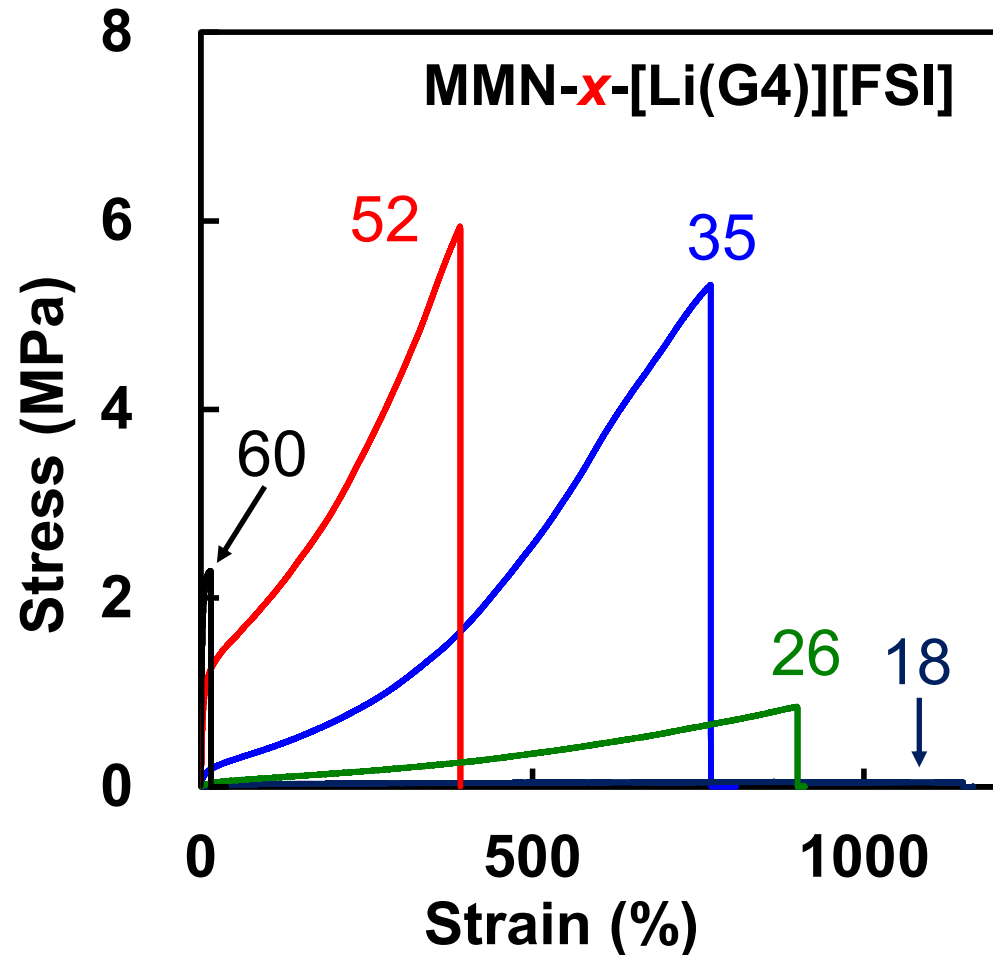


Adv. Mater. 2023, 35, 2211679より改変

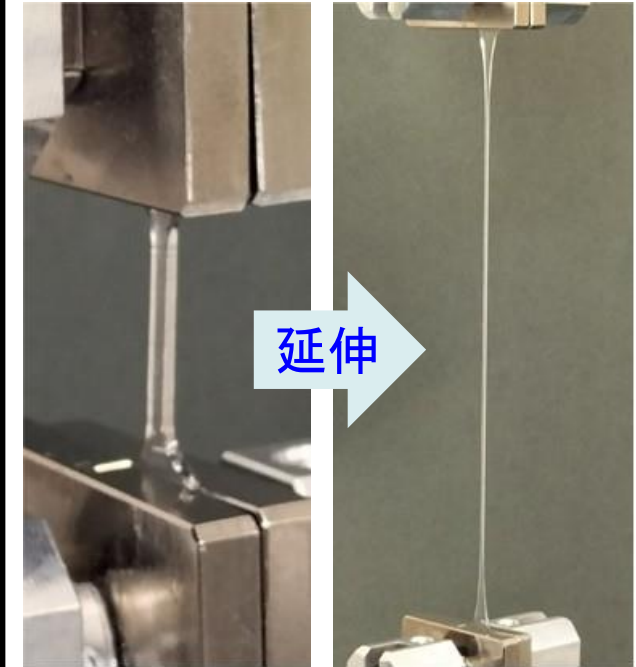
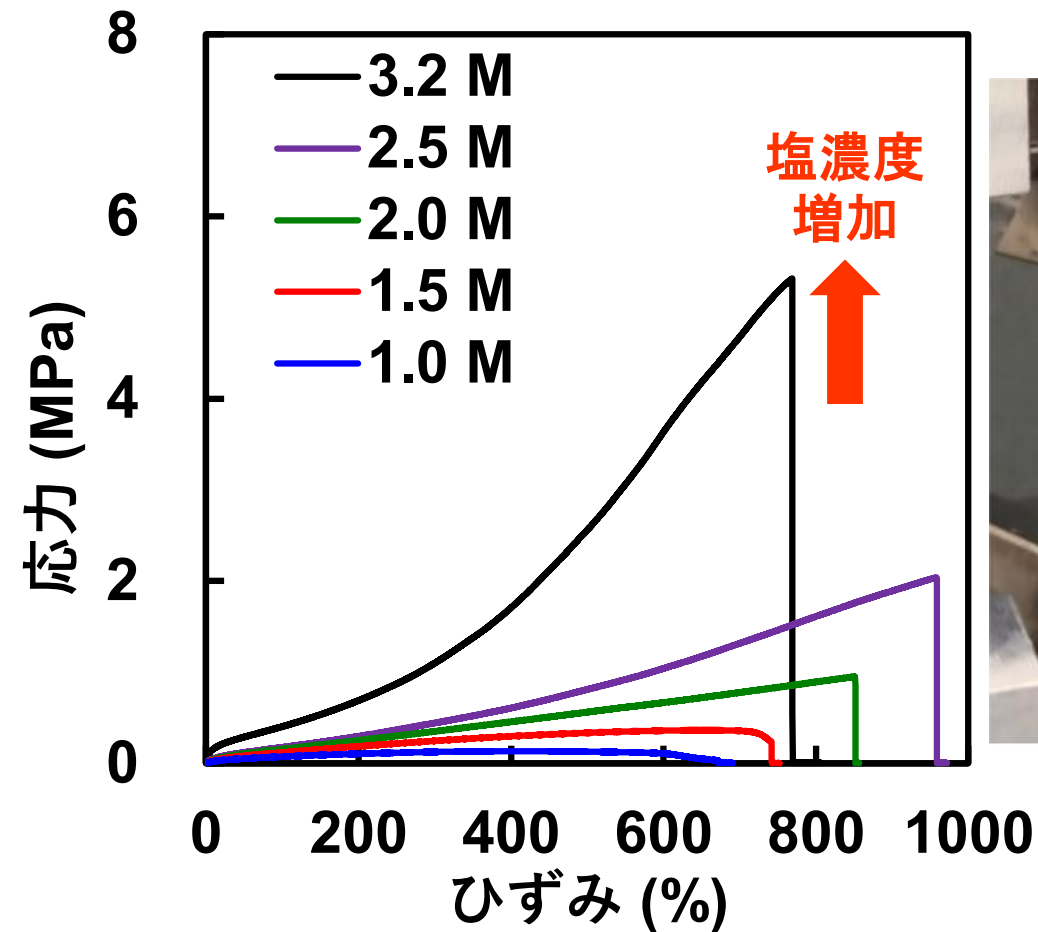
水素結合性高分子とLi塩高濃度電解液(溶媒和イオン液体)からなるゲル電解質

ゲル電解質の力学特性

水素結合性官能基割合への依存性



電解液中のLi塩濃度への依存性

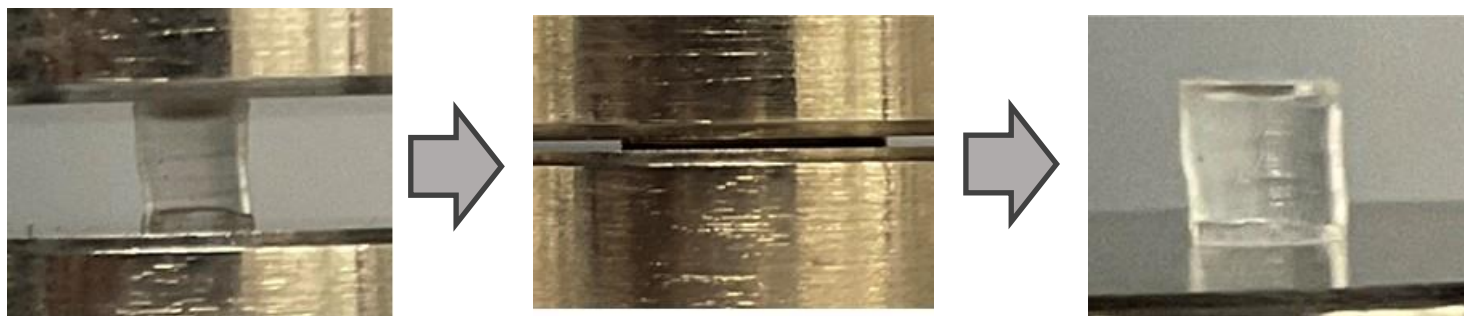


Adv. Mater. 2023, 35, 2211679より改変

高分子構造・電解液組成の最適化により高強度ゲル電解質を創製できる

ゲル電解質の力学特性

水素結合性ゲル電解質 (今回開発)

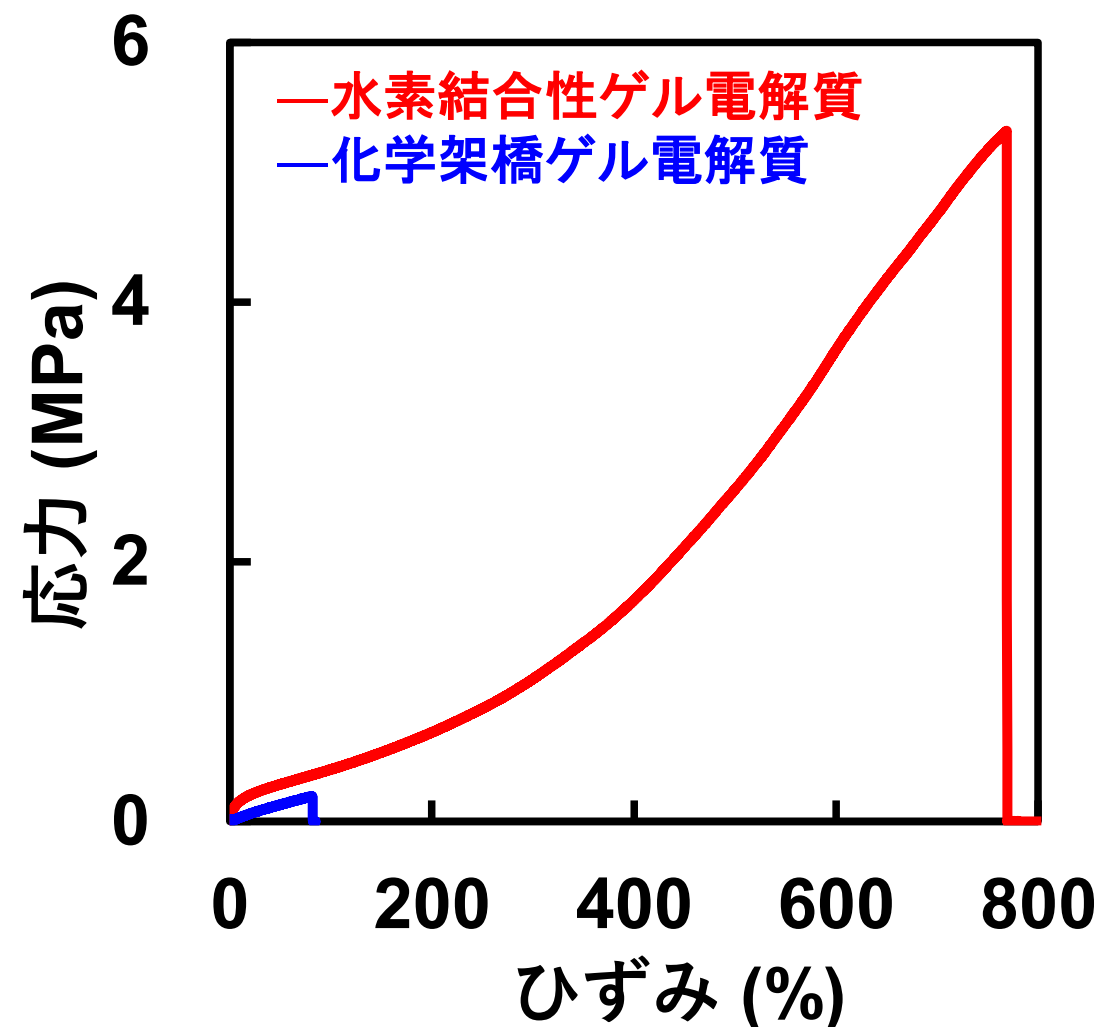


90% 圧縮

化学架橋ゲル電解質 (従来)



90% 圧縮



Adv. Mater. 2023, 35, 2211679より改変

従来の化学架橋ゲルと比較して非常に高い力学強度を持つ

ゲル電解質の物性一覧

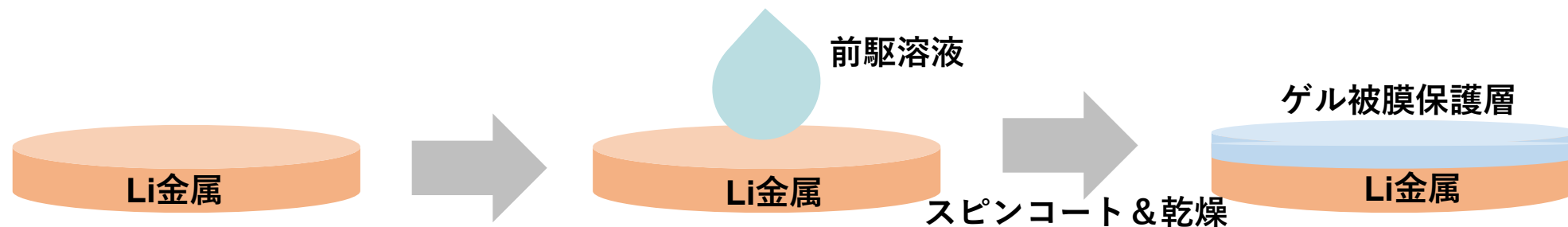
		ゲル電解質 MMN-35-[Li(G4)][TFSI]
熱物性	ガラス転移温度 (°C)	-42
	熱分解温度 (°C)	200
力学物性	ヤング率 (MPa)	4.5
	破断応力 (MPa)	5.2
	破断伸び (%)	770
	靱性 (MJ m ⁻³)	16
電気化学特性	イオン伝導率@25 °C (mS cm ⁻¹)	0.069
	リチウムイオン輸率	0.22

既報のゲル電解質との比較

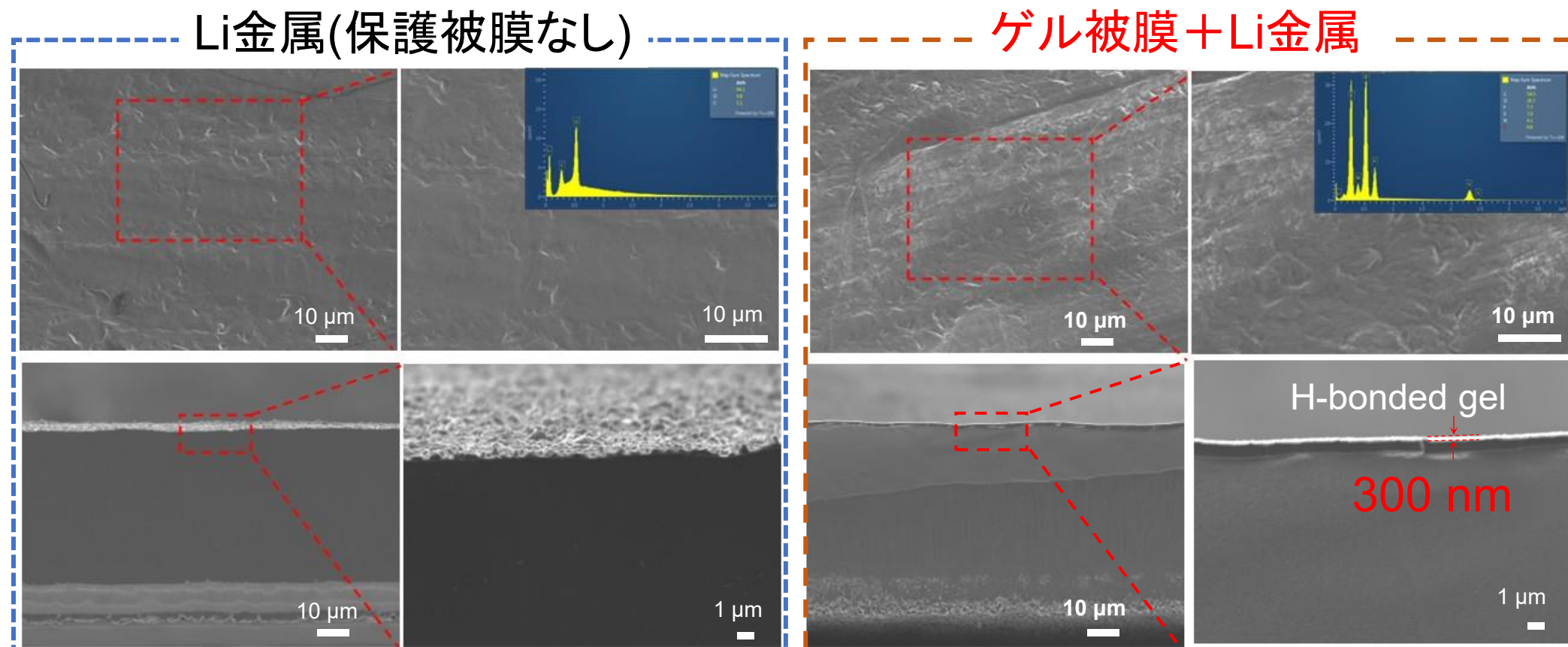
	ヤング率 (MPa)	破断ひずみ (%)	破断応力 (MPa)	靱性 (MJ m ⁻³)	Ref.
MMN-35-[Li(G4)][FSI]	4.5	769	5.3	16	This Work
MMA/EGDMA-EMIImTFSI/LiTFSI	4.0	19	0.32	0.030	<i>J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.</i> 2012 , 50, 1317.
Ionobrid [97/3]/64	70	155	14	11	<i>Adv. Energy Mater.</i> 2014 , 4, 1301570.
SIGE	2.5	169	4.0	3.4	<i>Adv. Energy Mater.</i> 2019 , 9, 1900257.
poly(MPC-co-SBVI) 7:1 Gel	ND	100	0.15	0.075	<i>Chem. Mater.</i> 2019 , 31, 2913.
BC-g-PEGM-GPEs	5.0	25	2.0	0.32	<i>Mater. Today Nano</i> 2021 , 15, 100128.
[Li(G4)][TFSA] gel	0.065	133	0.065	0.044	<i>J. Electrochem. Soc.</i> 2021 , 168, 090538.
GPE-SN-IM	ND	52	6.5	1.7	<i>Appl. Mater. Interfaces</i> 2018 , 10, 25384.
PV ₁ M ₁ GE	ND	390	0.065	0.13	<i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2021 , 13, 13319.
PVDF/DEE-1:10	ND	60	1.0	0.30	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2022 , 61, e202205075.
PBA20	0.040	646	0.090	0.22	<i>Energy Storage Mater.</i> 2021 , 34, 629.
IL-PVdF-HFP Gel electrolyte	ND	1223	0.45	2.8	<i>J. Power Sources</i> 2003 , 119–121, 432.
NPH-100%	ND	250	2.2	2.8	<i>Adv. Sci.</i> 2022 , 9, 2103663.
GPE4 containing 70 wt% EC + PC	ND	25	0.50	0.063	<i>J. Mater. Chem. A</i> 2020 , 8, 7197.
PDOL@PDA/PVDF-HFP	22	100	10.1	5.1	<i>Adv. Sci.</i> 2018 , 5, 1800559.

これまでのゲル材料と比較しても高い力学特性を示す

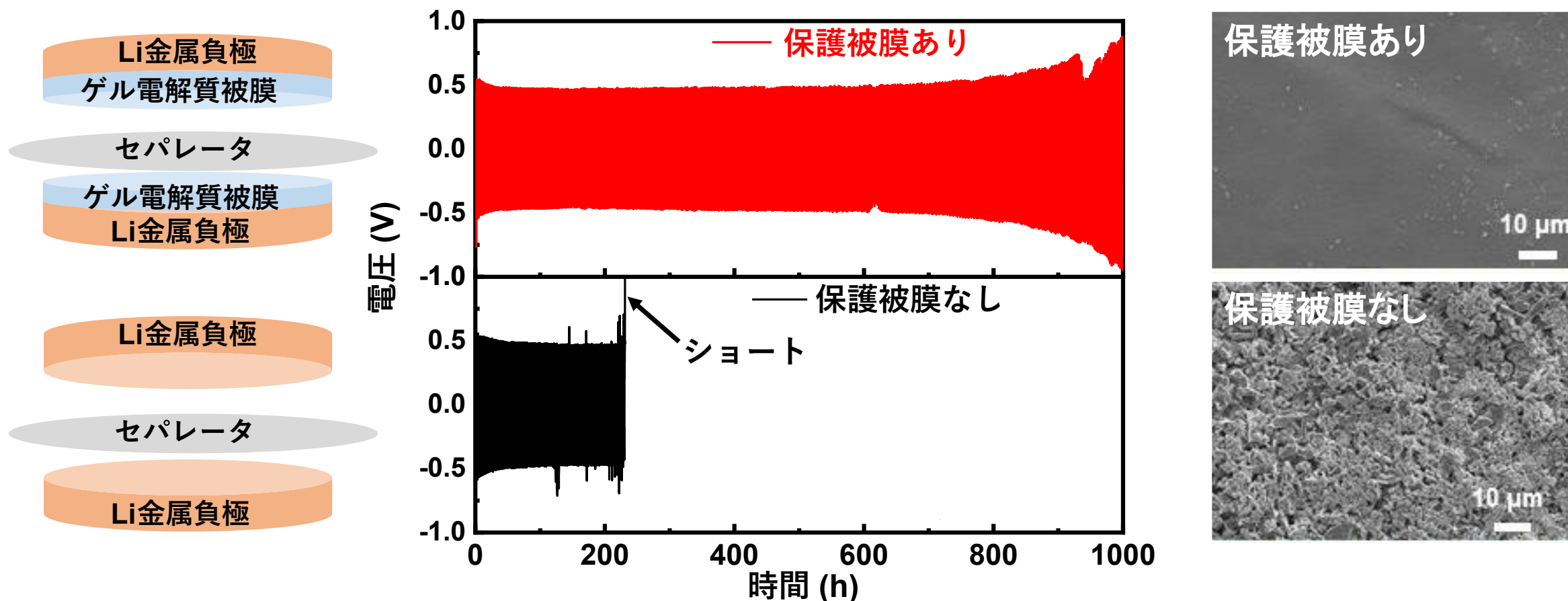
ゲル電解質のリチウム金属負極保護膜への応用



高強度ゲル電解質をLi金属負極に保護被膜として塗工



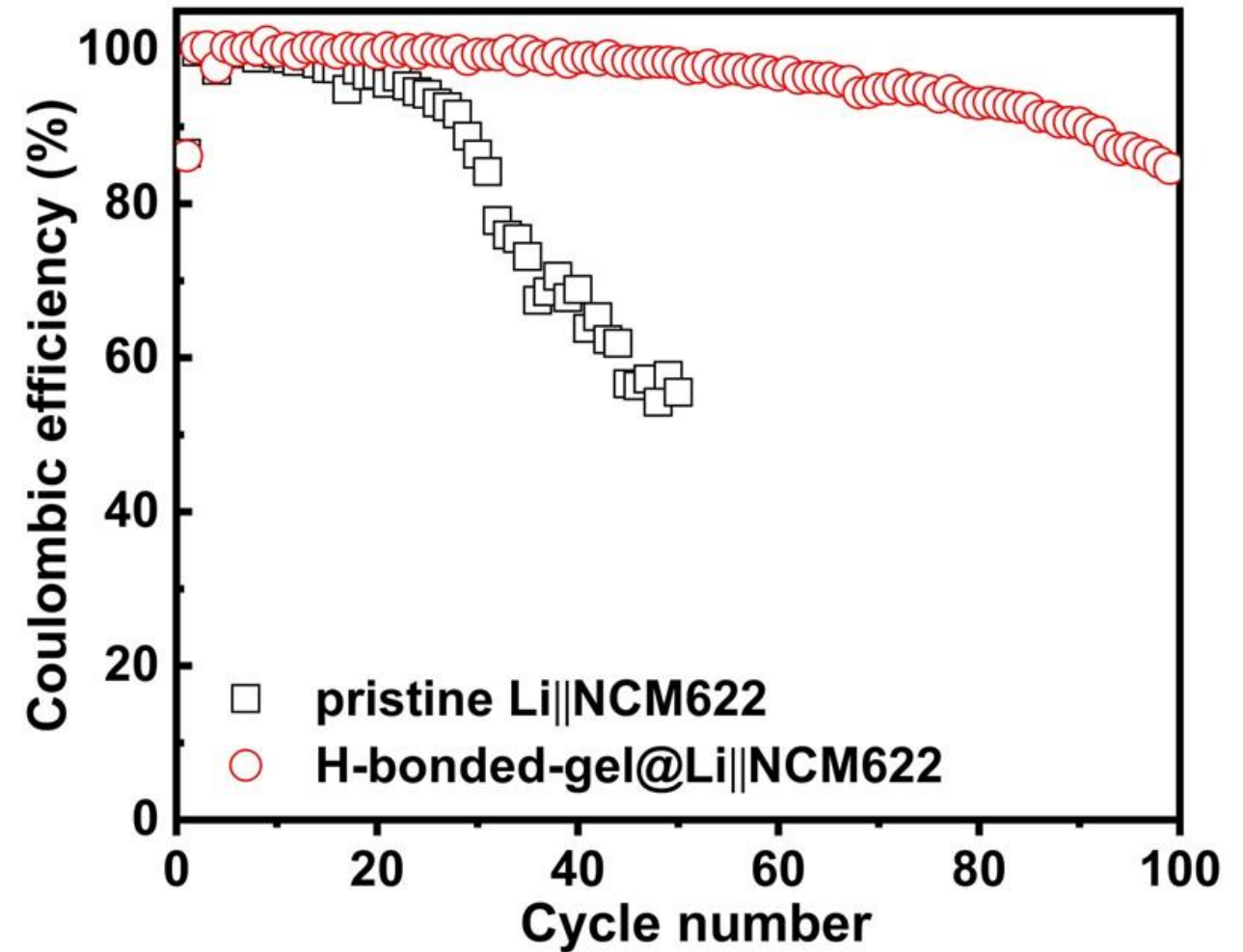
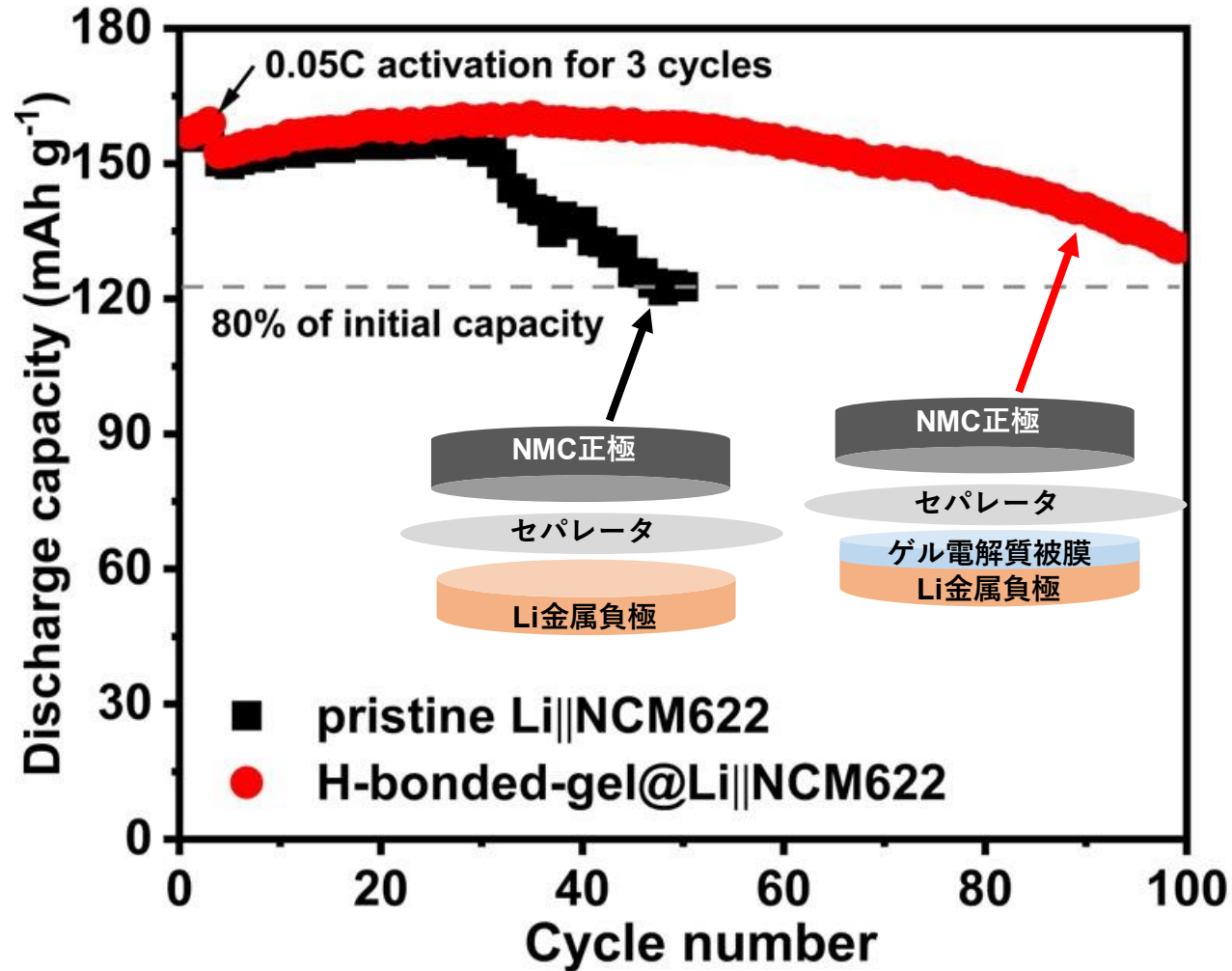
リチウム金属負極の溶解・析出挙動への影響



Adv. Mater. 2023, 35, 2211679より改変

ゲルコーティングによりLi対称セルのサイクル特性が大きく向上する

リチウム金属電池の性能



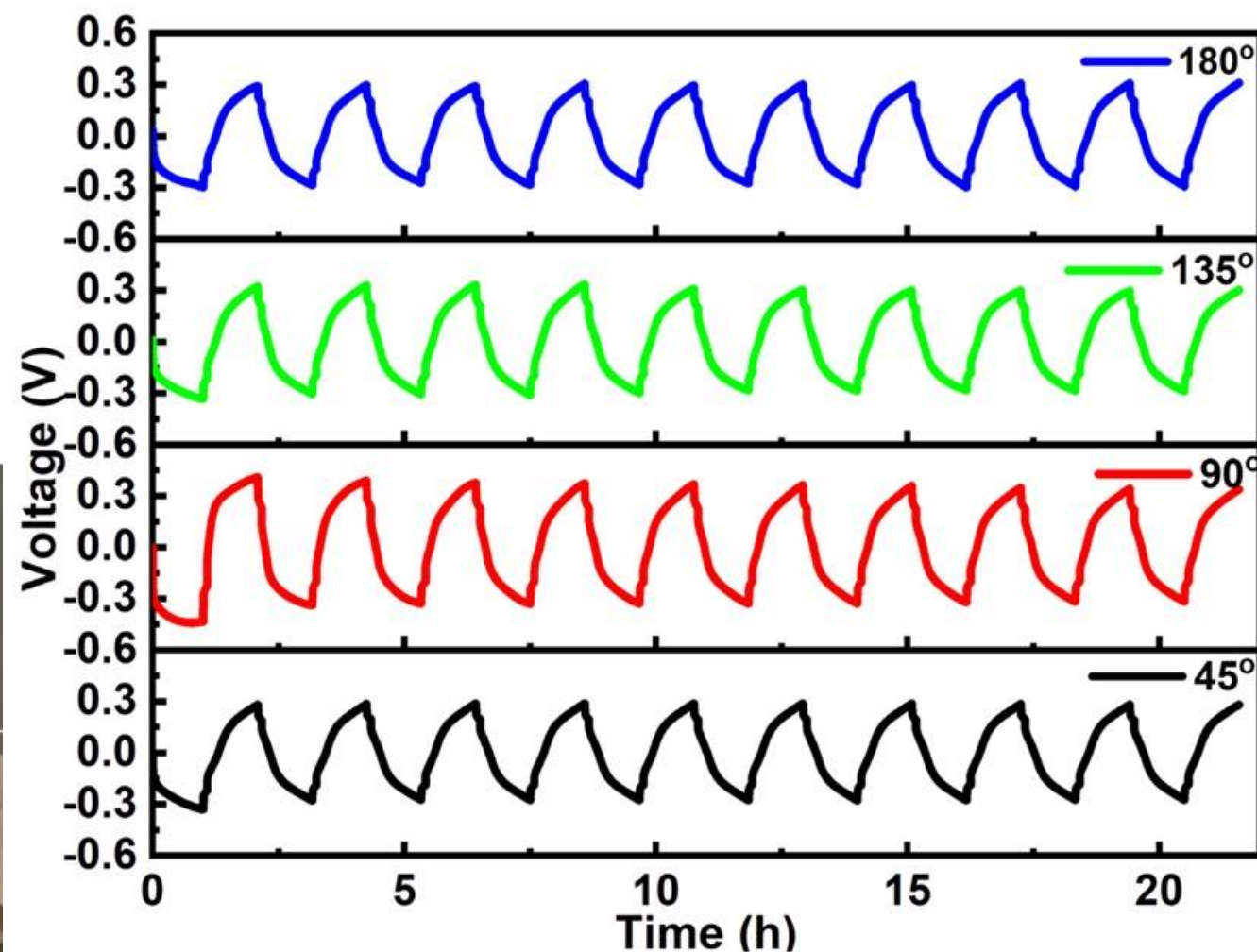
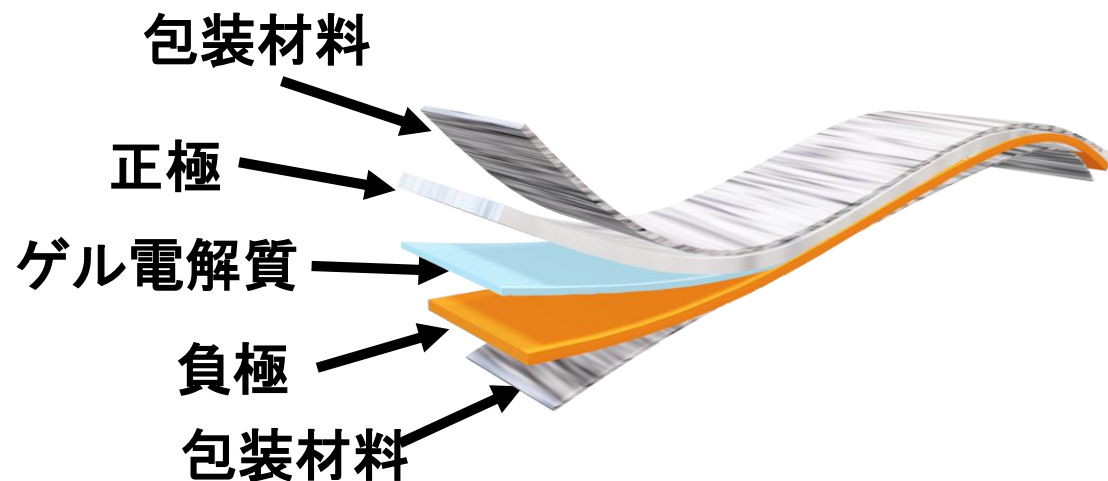
Adv. Mater. 2023, 35, 2211679より改変

および高エネルギー正極(NCM)と組み合わせたLi-NCMフルセルにおいてもサイクル特性を大きく改善

既報との比較

	電流密度 (mA cm ⁻²)	容量 (mAh cm ⁻²)	サイクル寿命 (h)	Ref.
H-bonded gel	0.5	0.5	1000 h	This work
Poly-DOL gel	0.5	0.5	>700 h	<i>J. Mater. Chem. A</i> 2020 , 8, 7197.
Deep eutectic gel	0.1	0.05	800 h	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2022 , 61, e202205075.
3D cross-linked gel	0.5	-	>600 h	<i>Adv. Sci.</i> 2018 , 5, 1800559.
PEGDME in PVDF-HFP gel polymer	0.1	0.2	> 600 h	<i>Chem. Mater.</i> 2021 , 33, 8812.
Poly-DOL gel	0.5	0.25	>800h	<i>Adv. Sci.</i> 2022 , 9, 2103663.
LiNO ₃ -gel polymer	0.5	1	800h	<i>Chem. Mater.</i> 2019 , 31, 4564.

フレキシブル二次電池への応用



Adv. Mater. 2023, 35, 2211679より改変

ゲル電解質の柔軟性・高強度性を生かしたフレキシブル・ウェアラブルデバイスへの応用も期待される

新技術の特徴・従来技術との比較

- 非常に簡便にワンポットの光重合で作成可能
- 既報のリチウム伝導性ゲル電解質を凌ぐ高い力学強度
- 次世代負極材料であるリチウム金属負極の保護材料として用いることで、電池性能を大きく向上可能

想定される用途

- リチウム金属負極を用いた次世代リチウム二次電池への応用
- その他次世代蓄電池への応用
- 柔軟性・高強度性を生かしたフレキシブル/ウェアラブルデバイスへの応用

実用化に向けた課題

- ゲル電解質の人工被膜への応用により、リチウム金属負極の可逆性を向上できることをモデルセルにより実証済み
- 今後、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が必要である
- また、実用電池においては電解液量が非常に少なく、特に電気自動車への応用などでは高容量・高電流密度での充放電が求められる
- 今後、実用電池条件での保護被膜効果の実証、分子設計の最適化を進めていく必要がある

社会実装への道筋

時期	取り組む課題や明らかにしたい原理等	社会実装へ取り組みについて記載
基礎研究	・電池性能に与える支配因子の明確化・分子設計の最適化が完了	
現在	・基礎的なゲル材料の分子構造と力学特性の関係を解明・モデルセルによりLi金属負極の保護被膜としての有用性を実証	JSTのGteX事業に参画して高分子・ゲル材料の社会実装に取り組む
3年後	・実用電池条件(少量電解液・高電流密度/高容量条件)で性能を発現する分子設計の提案	フルセルのデモンストレーション実施 JSTのA-STEP事業へ応募し研究資金獲得
5年後	・実用リチウム金属電池での長期性能、安全性試験の実施 ・保護被膜材料の電池系に合わせた最適化の実施	企業との共同研究の加速
10年後	・実用リチウム金属二次電池の性能向上	保護被膜技術の実電池への社会実装の実現

企業への期待

- 基礎研究段階であるため、実用化に向けた様々なハードルは企業との共同研究により検証・克服していきたい
- 実用電池の技術を持つ、企業との共同研究を希望
- また、フレキシブル・ウェアラブルデバイスなどの次世代デバイスを開発中の企業など、新たな応用先となる実用化技術を持つ企業との共同研究を希望

企業への貢献、PRポイント

- 高分子・ゲルの合成から力学・電気化学評価まで一気通貫した材料研究が可能であるため、基礎研究の面から企業に貢献できると考えている
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能
- サンプル提供・応用に合わせた材料のチューニングが可能

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：イオンゲル、その製造方法、コーティング材、負極、および、それを用いた金属二次電池
- 公開番号：特開2024-004051
- 出願人：国立研究開発法人物質・材料研究機構
- 発明者：玉手亮多, 西川慶, ペンユエイン

お問い合わせ先

国立研究開発法人物質・材料研究機構
外部連携部門 企業連携室

企業様向けお問い合わせフォーム
(スマホ対応)



<https://www.nims.go.jp/contact/collaboration.html>