



2022年8月18日

報道機関 各位

東北大学材料科学高等研究所(WPI-AIMR)

東北大学金属材料研究所

東北大学多元物質科学研究所

## 室温で実用的な特性を実現したLiイオン電池用 高分子固体電解質の合成に成功

マイクロ多孔膜と光架橋高分子電解質の複合化で達成

### 【発表のポイント】

- ・室温で実用的なLiイオン伝導度<sup>注1</sup>を持つ高分子固体電解質<sup>注2</sup>の合成に成功
- ・マイクロサイズの多孔膜と光架橋性ポリエチレンオキシド(PEG)の複合化により室温での高い性能発現とLiイオンの拡散を制御
- ・実用的な広い電位窓<sup>注1</sup>と高いLiイオン輸率<sup>注1</sup>を実現
- ・多孔膜を電解質中に形成することでデンドライト<sup>注3</sup>形成の抑止効果にも期待

### 【概要】

リチウムイオン二次電池(LIB)はスマートフォンや電気自動車をはじめ、現代のITC社会を支える基盤となる代表的な蓄電池です。LIBはLiイオンが正極と負極の間で行き来することで充放電を繰り返しますが、その通路となるのがLiイオン電解質です。通常、Liイオン電解質は耐電圧性やイオン伝導度の関係から、液体のエチレンカーボネート(EC)などの有機電解質やそれらのゲルが使われてきました。しかしながら液体やゲルは可燃性であることから、より安全な高分子の固体電解質への転換が期待されています。

東北大学材料科学高等研究所(WPI-AIMR)の藪浩准教授(ジュニアPI、東北大学ディスティングイッシュトリチャー、同大学多元物質科学研究所兼務)、グレワルマンジットシン助手、および同大学金属材料研究所の木須一彰助教と折茂慎一教授(AIMR所長)の研究グループは、マイクロサイズの孔がハニカム(蜂の巣)状に空いた厚さ数ミクロンの高分子多孔膜と、光架橋性ポリエチレングリコール(PEG)系高分子電解質を複合化することで、Liイオン伝導度が液体と同等で実用的に十分な $10^{-4}$  S/cmクラスで、広い電位窓(4.7 V)、高いLiイオン輸率(0.39)を実現しました(図1)。本高分子固体電解質は電解質として高い性能を示すだけでなく、多孔膜を内包していることから、発火の原因となるLiデンドライト(樹状結晶)形成の抑止などにも効果があると期待されます。

すでに関連特許は出願済みであり、今後電池や電池部材メーカーなどと共に実用化に向けた取り組みを進めます。

本研究成果は、現地時間の2022年8月13日に米国科学誌「*iScience*」のオンライン速報版に掲載されました。

## 【詳細な説明】

### 1. 研究の背景

リチウムイオン二次電池 (LIB) はスマートフォンや電気自動車をはじめ、現代の ITC 社会を支える基盤となる代表的な蓄電池です。LIB は Li イオンが正極と負極の間で行き来することで充放電を繰り返しますが、その場となるのが Li イオン電解質です。通常、Li イオン電解質は耐電圧性やイオン伝導度の関係から、エチレンカーボネート (EC) などの有機電解質やそれらをゲル化したものが使われてきました。しかしながらこれらの有機電解質は可燃性であるため、衝撃が加わった際に発火の原因となるなどの課題がありました。

これらの観点から、衝撃に強い Li イオン電解質として、ポリエチレングリコール (PEG) などの高分子固体電解質が提案されています。しかしながら PEG 系高分子電解質は室温付近で結晶化するため、室温での Li イオン伝導度が  $10^{-6}$  S/cm 程度まで著しく低下するという課題がありました。

### 2. 研究内容と成果

これまで研究グループでは、両末端に架橋基を組み込んだ PEGDA (図 2) と短鎖の PEG (tetraglyme) で溶媒和したリチウム塩を混合し、UV 光を用いた光架橋により固化することで、室温で  $10^{-5}$  S/cm 程度の Li イオン伝導度を示す固体高分子電解質の開発を行ってきました[1]。本電解質は架橋により室温における急激なイオン伝導度の低下を抑制できる上、簡便に多様な電極材料表面に形成可能で、ハンドリングする上で十分な力学的特性を備えています。しかし、実用的な伝導度を得るためには、さらなる性能向上が求められていました。

電解質中を移動する Li イオンは自然拡散により、さまざまな方向に移動します。その距離は数  $\mu\text{m}$ ~ $10 \mu\text{m}$  程度であり、必ずしも電極間を直線的に移動せず、イオン伝導度の低下の要因の一つとなっていました。そこで本研究では、光架橋 PEG 系固体高分子電解質の性能向上に向け、ミクロンサイズの多孔膜との複合化することを考案しました (図 2)。

研究グループでは、水滴を鋳型としてミクロンサイズの孔が穿たれたハニカム高分子多孔質膜の形成手法を報告しています。本手法により、多様な疎水性高分子材料からサブミクロン~ミクロンサイズの多孔膜を形成可能です。本研究では、孔のサイズが異なるハニカムフィルムと光架橋 PEG 系固体高分子電解質を複合化し、その Li イオン伝導性を評価したところ、孔径が 10 ミクロン前後の場合、 $10^{-4}$  S/cm クラスの実用的な伝導度を得られました (図 3)。この孔径はちょうど Li イオンの拡散長と一致することから、孔の整流効果による性能向上であることが示唆されました。また、耐電圧性を示す電位窓も 4.7 V、リチウムイオンの輸率も 0.39 と、通常の PEG 系固体電解質の 0.10 を超える高い性能を示すことを見出しました。

今回実現した電解質は簡便に高性能な Li イオン固体高分子電解質を提供できる上、多孔膜を内包することで、発火の原因となる Li イオンデンドライトの形成・成長抑制にも効果が得られると考えられます。

本成果は安全で高性能な LIB の実現を通して、SDGs 第 7 番目の目標として掲げられている持続可能なエネルギー供給の実現に貢献します。

【説明図】

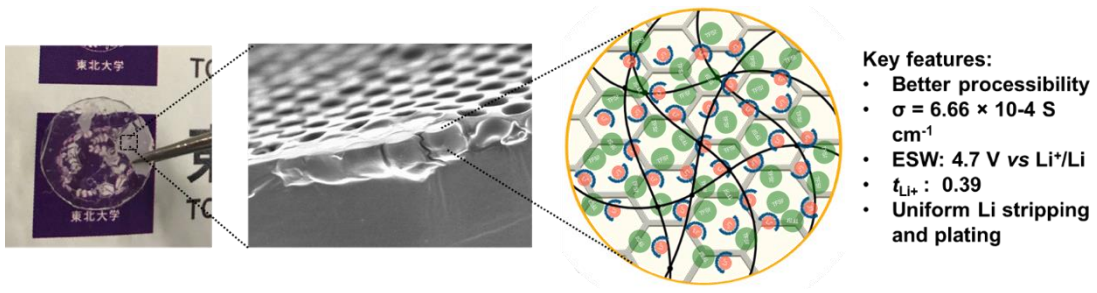


図 1. 作製した高分子電解質の特徴

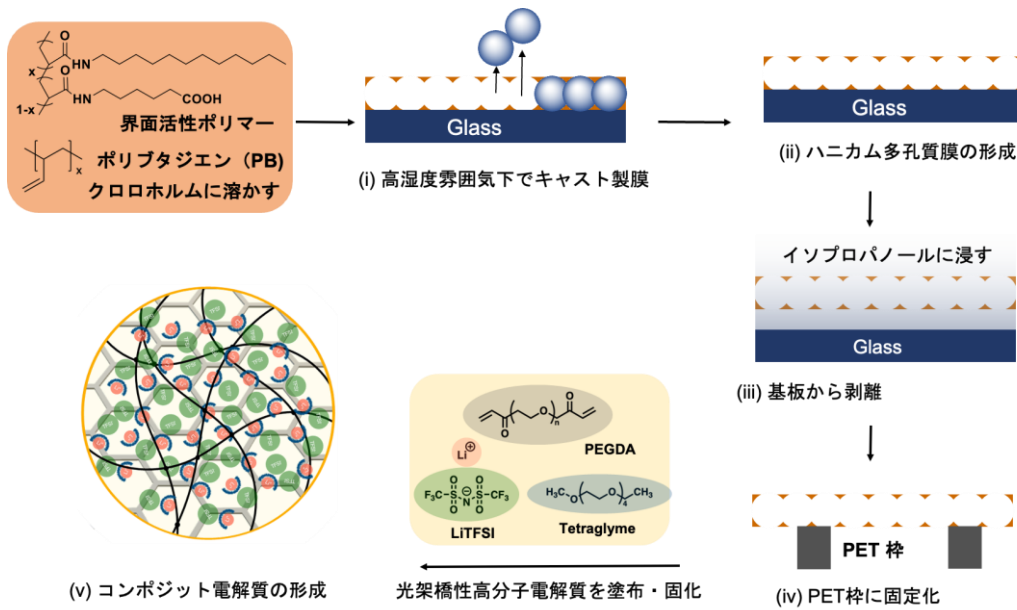


図 2. ハニカム高分子多孔膜と光架橋性高分子電解質のコンポジット電解質形成

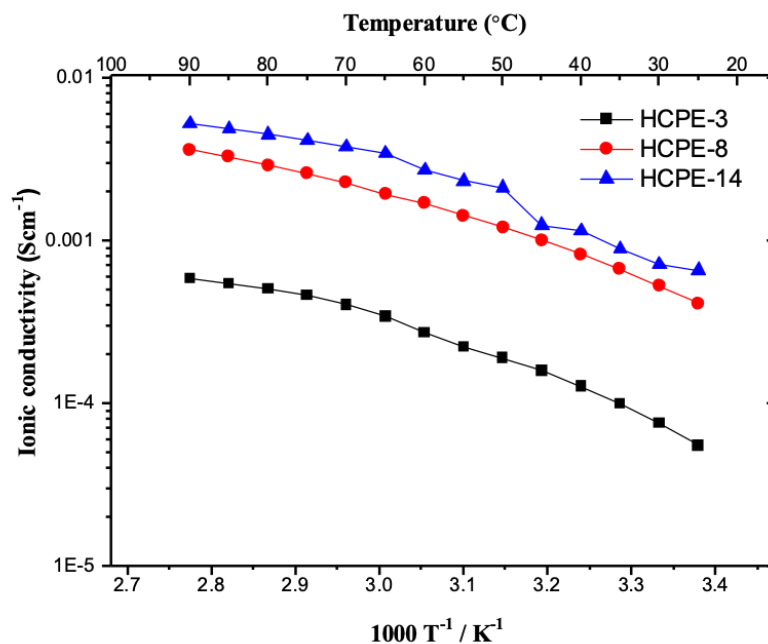


図 3. 得られたコンポジット電解質の Li イオン伝導度。サンプル名の末尾の数字は多孔膜の孔径を示す。

### 【参考文献】

[1] M. S. Grewal\*, K. Kisu, S. Orimo, H. Yabu\*

“Solid Photo-crosslinked Polymer Electrolytes Containing Solvate Ionic Liquids: An Approach to Achieve Both Good Mechanical and Electrochemical Performances for Rechargeable Lithium Ion Batteries”

*Chemistry Letters*, 49(12), 1465-1469 (2020).

### 【掲載論文】

著者名: Manjit Singh Grewal, Kazuaki Kisu, Shin-ichi Orimo and Hiroshi Yabu

論文題名: Increasing the Ionic conductivity and Lithium-Ion Transport of Photo-Cross-Linked Polymer Electrolytes with Hexagonal Arranged Porous Film Hybrids

雑誌名: *iScience*

DOI: 10.1016/j.isci.2022.104910

### 【用語解説】

注1 蓄電池の特性(イオン電導度、イオン輸率、電位窓)

イオン伝導度は、固体高分子電解質膜中を流れることのできるイオン全体の伝導度を示し、イオン伝導度の内、リチウムイオンが担う割合のことをリチウムイオン輸率という。電位窓は電解液や溶媒などが電気分解などを起こさずに使える電位の範囲であり、電極の種類や温度に依存する。リチウムイオン電池に適した特性はイオン電導度が  $10^{-4}$  S/cm 以上、イオン輸率は高いほど良く、従来の固体高分子電解質では 0.10 程度、電位窓は 4.0 V 以上。

注2 固体電解質

イオン伝導性を持つ固体であり、耐衝撃性や発火の危険性が低く、充放電時間を短くすることができることから、リチウムイオンを伝導する固体電解質を用いたリチウム電池は次世代電池として期待されている一方、イオン伝導度が低いという課題がある。セラミクスや無機材料の結晶からなる無機固体電解質と、有機高分子からなる高分子固体電解質がある。

注3 デンドライト(樹状結晶)

電池の充電時に固体リチウムが樹状に結晶成長したもの。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、多くの場合発火の原因となる。

【問い合わせ先】

<研究に関すること>

東北大学材料科学高等研究所(WPI-AIMR)

准教授 藪 浩

022-217-5996

E-mail : [hiroshi.yabu.d5@tohoku.ac.jp](mailto:hiroshi.yabu.d5@tohoku.ac.jp)

<報道に関すること>

東北大学材料科学高等研究所(WPI-AIMR)

広報戦略室

022-217-6146

E-mail : [aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp](mailto:aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp)