

2026年7月1日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

リチウム金属電池の性能を最大化する電解液濃度の 新指標を発見 — イオンの協調輸送と保護膜の強さが高性能化の鍵 —

【発表のポイント】

- リチウム金属電池の性能を左右する電解液濃度について、最適条件を判断するための新たな指標を発見しました。
- リチウムイオン (Li^+) と陰イオン (TFSI^-) が協調的に輸送される濃度領域では、リチウム金属が均一に析出・溶解し、高い充放電安定性が得られることを明らかにしました。
- リチウム金属表面近傍（深さ数十 nm）の硬さと弾性率の定量評価により、イオンの協調輸送が機械的に安定な表面保護膜（SEI）の形成を促進することで、デンドライト成長を抑制することを実証しました。

【概要】

リチウム金属電池は、従来のリチウムイオン電池を大きく上回るエネルギー密度を実現できる次世代蓄電池として期待されています。しかし、充放電時に発生するデンドライト（針状リチウム）の成長が寿命や安全性を低下させるため、その抑制が大きな課題となっています。これまで電解液の高濃度化が有効とされてきましたが、最適な濃度を決定する指針は十分に明らかになっていませんでした。

東北大学金属材料研究所の李弘毅助教、市坪哲教授の研究グループは、LiTFSI/EC-PC 電解液の濃度を系統的に変化させ、イオン輸送、リチウム析出・溶解挙動、および保護膜（SEI）の力学特性を包括的に解析しました。その結果、 Li^+ と TFSI^- の協調的な移動を示す濃度領域で均一かつ可逆的なリチウム析出・溶解と機械的に安定な SEI 形成が実現し、優れた充放電安定性が得られることを発見しました。本成果は、イオン輸送特性と SEI の機械的安定性を指標とする新たな電解液設計指針を示すものです。

本成果は、2026年6月29日に学術誌 ACS Electrochemistry にオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

リチウム金属負極は、現在のリチウムイオン電池に用いられている黒鉛負極と比較して約10倍の理論容量を有し、次世代高エネルギー密度電池の実現に不可欠な材料として期待されています。しかし、充放電時にはリチウムが不均一に析出し、針状のデンドライト^(注1)が形成されることで、電池寿命の低下や内部短絡による安全性の問題を引き起こします。

近年、電解液濃度の増加によってリチウム金属負極が安定化することが報告されており、高濃度電解液は有望な手法として注目されています。一方で、電解液濃度の変化がイオン輸送や保護膜(SEI)^(注2)の形成にどのような影響を及ぼし、なぜ特定の濃度で性能が向上するのかについては十分に理解されていませんでした。また、電解液の最適濃度を決定するための明確な指標も確立されていませんでした。

今回の取り組み

本研究では、LiTFSIを溶解したEC-PC系電解液について濃度を系統的に変化させ、イオン輸送特性、リチウム析出・溶解挙動、およびSEIの力学特性を包括的に評価しました(図1)。

PFG-NMR測定^(注3)により、電解液中のリチウム同位体⁷Liおよび陰イオン(TFSI⁻)に含まれるフッ素同位体¹⁹Fの自己拡散係数^(注4)を解析した結果、特定の濃度領域では両者の自己拡散係数が近い値を示し、Li⁺とTFSI⁻を含むイオン種が協調的に移動していることが示唆されました。この条件では、負極表面へのリチウムの析出がより均一になり、優れた充放電安定性が得られました。

さらに、SEIが形成されたリチウム金属表面に対してナノインデンテーション測定^(注5)を実施し、硬さおよび弾性率を定量評価しました。その結果、イオンの連動した移動が示唆された濃度条件では、より機械的安定性の高いSEIが形成されることを確認しました。

本研究は、イオン輸送特性、リチウム析出・溶解挙動、およびSEIの力学特性を統合的に解析することで、リチウム金属電池における電解液濃度の最適条件を決定するための新たな設計指標を提示したものです。

今後の展開

本研究により、リチウム金属電池における電解液濃度の最適化に対して、「イオン対の協調拡散」と「SEIの力学特性」という新たな設計指標を提示することができました。これらの指標を活用することで、電解液の組成や濃度が電池性能に及ぼす影響をより合理的に理解し、電解液設計の高度化につながることを期待されます。

今後は、さまざまな溶媒やリチウム塩を用いた電解液系へ研究を展開し、イ

オン輸送と SEI 力学特性の相関をさらに明らかにする予定です。また、本研究で得られた知見は、リチウム金属電池のみならず、ナトリウム蓄電池やマグネシウム蓄電池などの資源制約が少ない次世代蓄電池における電極/電解液界面の設計指針としても活用できる可能性があります。

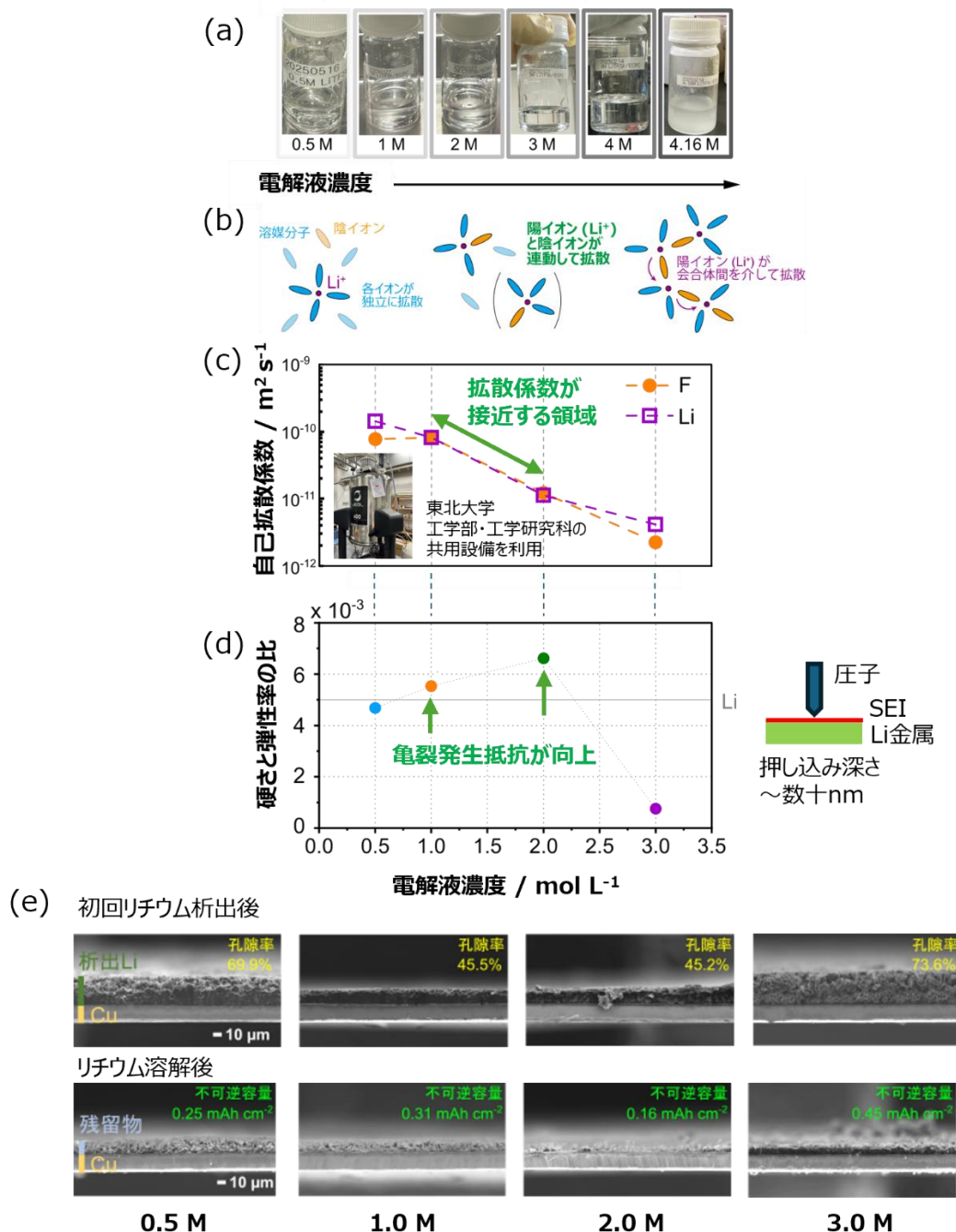


図 1. 電解液濃度がイオン輸送、SEI 形成、およびリチウム析出挙動に及ぼす影響。(a) 各濃度の LiTFSI/EC-PC 電解液の外観。濃度の上昇に伴って粘度が増加し、4.16 M で室温における飽和濃度に到達しました。(b) 電解液濃度の増加に

伴う溶媒和構造およびイオン輸送機構の模式図。(c) 各濃度の電解液におけるリチウム (${}^7\text{Li}$) およびフッ素 (${}^{19}\text{F}$) の自己拡散係数。1–2 M の濃度領域では両者の自己拡散係数が近い値を示し、 Li^+ と TFSI^- を含むイオン種の協調的な輸送が示唆されました。(d) 保護膜 (SEI) を含むリチウム金属表面近傍における硬さと弾性率の比 (H/E 比) ^(注6)。 Li^+ と TFSI^- の協調的な移動が示唆された濃度条件では、より高い H/E 比を示し、機械的安定性およびき裂発生抵抗の向上が促進されました。(e) 銅箔集電体上における初回リチウム析出後および溶解後の電極断面の電子顕微鏡観察像。イオン輸送特性および SEI の力学特性の変化に伴い、リチウム析出物の平坦化・緻密化が確認されました。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費(課題番号 : JP23H05452、JP24K17539)の支援を受けて実施されました。

【用語説明】

注1. デンドライト成長

リチウム金属負極の充放電時に形成される針状または樹枝状のリチウム析出物。成長すると正極と接触して内部短絡を引き起こし、電池の劣化や安全性低下の原因となります。

注2. 固体電解質界面 (SEI)

リチウム金属や黒鉛などの負極表面に形成される数 nm~数百 nm 程度の薄い保護膜。電解液の分解生成物から構成され、電子は通しにくい一方でリチウムイオンは通す性質を持ちます。SEI は電極と電解液のさらなる副反応を抑制するとともに、リチウムの析出・溶解挙動に大きな影響を与えるため、電池性能や寿命を左右する重要な界面層です。

注3. パルス磁場勾配核磁気共鳴法 (PFG-NMR)

核磁気共鳴 (NMR) 法の一つで、試料中の分子やイオンの移動速度 (自己拡散係数) を測定する手法。パルス状の磁場勾配を利用して粒子の移動距離を解析することで、電解液中におけるイオンの輸送挙動を非破壊で評価できます。本研究では、 ${}^7\text{Li}$ および ${}^{19}\text{F}$ の自己拡散係数を測定し、 Li^+ と TFSI^- の輸送特性を解析しました。

注4. 自己拡散係数

分子やイオンが熱運動によって移動する速さを表す物理量。値が大きいほど移動しやすいことを示します。本研究では Li^+ および TFSI^- を含むイオン種の輸送特性評価に用いました。

注5. ナノインデンテーション

先端が鋭いダイヤモンド圧子を試料表面に押し込み、その際の荷重と変位の関係から材料の硬さや弾性率を評価する手法。ナノメートルスケールの微小領域を測定できるため、薄膜や表面層の力学特性評価に広く用いられています。本研究では、大気非暴露条件でリチウム金属表面に形成されたSEIの機械的強度を定量的に評価するために用いました。

注6. 硬さと弾性率の比 (H/E 比)

硬さ (H) と弾性率 (E) の比。材料の弾性変形能やき裂発生抵抗との関連が指摘されており、表面被膜の機械的安定性を評価する指標の一つとして用いられます。

【論文情報】

タイトル : Correlated Ion-Pair Diffusion Enables Balanced Transport Kinetics and Interfacial Stability for Lithium Metal Anodes

著者 : Rongkang Jin, Hongyi Li,* Mariko Ando, and Tetsu Ichitsubo

*責任著者 : 東北大学金属材料研究所 助教 李弘毅

掲載誌 : ACS Electrochemistry

DOI : 10.1021/acselectrochem.6c00140

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acselectrochem.6c00140>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学金属材料研究所

助教 李弘毅

TEL: 022-215-2372

Email: li.hongyi@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学情報企画室広報班

TEL: 022-215-2144

Email: press.imr@grp.tohoku.ac.jp