

濃い液体が秘める新機能を発見、新世代の電解液へ

—電池の充電時間が1 / 3以下に—

1. 発表者：

山田裕貴（東京大学 大学院工学系研究科化学システム工学専攻 助教）
山田淳夫（東京大学 大学院工学系研究科化学システム工学専攻 教授）
袖山慶太郎（京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点ユニット 特定研究員）
館山佳尚（物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 グループリーダー）

2. 発表のポイント：

- ◆ リチウムイオン電池^(注1)の急速充電、高電圧作動を可能にする新規な電解液^(注2)を開発し、スーパーコンピュータ「京」^(注3)を用いて作動メカニズムを解明した。
- ◆ この電解液は、超高濃度のリチウムイオンを含む“濃い液体”であり、「高濃度＝反応が遅く電解液に適さない」という通説を覆した。
- ◆ この電解液を応用することで、従来の3分の1以下の時間での急速充電や電気自動車等への実用に耐えうる高電圧で作動するリチウムイオン電池が実現可能となる。

3. 発表概要：

電気を蓄え、必要なときに取り出すことのできる二次電池は、電気自動車やスマートグリッドなど省エネルギー社会実現の鍵を握る中核技術である。現状最も優れた二次電池はリチウムイオン電池^(注1)であるが、上記用途に向けて、充電時間の短縮や高電圧作動が喫緊の課題となっている。特にリチウムイオン電池を構成する要素のうち、電解液の材料は20年以上もほぼ同一組成のものが用いられており、革新的な電解液材料を開発することができればリチウムイオン電池の飛躍的な性能向上も現実性を帯びる。

東京大学大学院工学系研究科の山田裕貴助教と山田淳夫教授のグループは、京都大学の袖山慶太郎特定研究員、独立行政法人物質・材料研究機構の館山佳尚グループリーダーらとの共同研究により、リチウムイオン電池の急速充電、高電圧作動を可能にする新規な電解液を開発した。この新規な電解液は従来の4倍以上となる極めて高い濃度のリチウムイオンを含む“濃い液体”であり、既存の電解液^(注2)にはない「高速反応」と「高い分解耐性」という新機能を有する。また、この新規な電解液の機能は特殊な溶液構造によるものであることを独立行政法人理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」^(注3)を用いたシミュレーションにより明らかにした。

本研究により開発した電解液は、既存材料の性能を大きく上回る新世代の電解液としてリチウムイオン電池に応用でき、従来の3分の1以下の時間で急速充電が可能となると共に、現状の3.7V（ボルト）を超え、電気自動車やスマートグリッドへの実用に耐えうる5V級の高電圧作動への道を拓くものである。

なお、本研究成果の一部は、文部科学省元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞「京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点ユニット」（研究代表者：田中庸裕 京都大学大学院工学研究科教授）による支援を受けて行われた。

4. 発表内容：

① 研究の背景・先行研究における問題点

省エネルギー社会への関心が日々高まっている現代の日本において、電気を蓄え必要なときに取り出すことのできる二次電池は国家的重点技術の一つとなっている。電気力で走行する

電気自動車の中核技術であることは言うに及ばず、太陽光など発電量が不安定な自然エネルギーを有効に利用する上でも、高性能な二次電池は必要不可欠である。二次電池は家庭用蓄電装置として余剰な夜間電力を貯蔵し、需給が逼迫する昼間ピーク時に利用するという使い方もできる。現状最も優れた二次電池はリチウムイオン電池であるが、近年技術進展が滞っており、上記の用途に必要な性能は達成されていない。とりわけ、短時間での急速充電、および高電圧の発生が求められているが、現状のリチウムイオン電池構成材料では飛躍的な改善は難しく、材料レベルでの抜本的な革新が求められている。

1991年のリチウムイオン電池の商用化以降、年々性能の向上が図られてきたが、これは主に電極材料やパッキング技術の改良によるところが大きい^(注4)。一方で、電解液材料は20年以上ほぼ同じ組成のものが用いられている現状がある。固体電解質、ポリマー電解質、イオン液体など、基礎研究レベルではさまざまな新規材料が提案されているが、それぞれ材料固有の問題を克服できずに実用化が頓挫している。

② 研究内容

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻の山田裕貴助教と山田淳夫教授のグループは、京都大学の袖山慶太郎特定研究員、独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）館山佳尚グループリーダーらとの共同研究により、リチウムイオン電池の急速充電、高電圧作動を可能にする新規な電解液を開発した。これまで電解液としては適さないという固定観念から研究の盲点となっていた、極めて高い濃度のリチウムイオンを含む“濃い液体（超高濃度溶液）”に、従来のリチウムイオン電池用電解液にはない特殊な新機能を発見した。まず、“濃い液体”とすることで、従来必須であったエチレンカーボネート^(注5)を溶媒として使用しなくても、リチウムイオン電池電解液として作動することを見出した。これにより、20年以上も固定されていた電解液材料の幅が広がり、必要とされる特性（耐電圧、反応速度、コスト）に合わせた多様な電解液設計が可能となった。この特長に着目した材料探索の結果、従来の電解液の性能を大きく超える新物質を発見した。この新規電解液では、「高濃度＝反応が遅く電解液に適さない」という従来の通説を覆し、電池反応が極めて高速で進行する。これによりリチウムイオン電池の充電に必要な時間が従来の3分の1以下に短縮すると期待される。加えて、この新規電解液は5V以上の電圧をかけても安定であり、従来電解液の耐電圧の問題により4Vに制限されていたリチウムイオン電池の電圧の大幅な向上の可能性もある。

以上のような、“超高濃度電解液”に秘められた特殊機能の発現メカニズムを明らかにするため、スーパーコンピュータ「京」を用いた第一原理分子動力学計算^(注6)により、溶液中のイオンの動きと電子のエネルギー状態のシミュレーションを行った。その結果、リチウムイオンとアニオン（マイナスイオン）が連続的に繋がりにおかつ液体状態を保持するという、通常の“薄い溶液”では起こりえない特殊な溶液構造を有していることを見出し、その特殊構造が高い分解耐性を発現する電子構造を生み出していることを突き止めた。このような特殊な構造及び電子状態を有する“超高濃度電解液”は、有機電解液、イオン液体、ポリマー電解質など既存材料の範疇に入らない新世代の電解液である。

③ 社会的意義・今後の予定

本研究で提唱した新世代電解液系により、従来電解液が主因であった二次電池の性能限界が撤廃され、電解液主導による新世代リチウムイオン電池の誕生が期待される。具体的には、1) 充電時間、2) 作動電圧における限界点の突破が期待され、極めて短時間での急速充電が可能な5V級の高電圧リチウムイオン電池の開発が加速する。このような高い性能を有した新世代

リチウムイオン電池は、電気自動車やプラグインハイブリッド自動車用二次電池、更には太陽光など自然エネルギー有効利用のための出力調整用二次電池として最適であり、リチウムイオン電池の更なる市場拡大に資するとともに、自然エネルギーの利用を前提とした省エネルギー社会の実現を大きく前進させるものである。

今後は、実用スケールの二次電池における評価を行い、実用化を加速させていくとともに、更なる高性能二次電池の実現のため、より高機能な電解液材料の探索を行っていく予定である。加えて、本研究で提唱した“超高濃度溶液”が秘める更なる新機能の開拓を行うとともに、スーパーコンピュータ「京」を利用した機能発現メカニズムの追究を引き続き行い、“超高濃度溶液”の新学問領域としての確立を目指す。

本研究成果の一部は、文部科学省元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>「京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点ユニット」（研究代表者：田中 庸裕 京都大学大学院工学研究科教授）による支援を受けて行われた。また独立行政法人理化学研究所（理事長：野依 良治）のスーパーコンピュータ「京」戦略プログラム利用課題 hp130021（研究代表：東京大学 杉野 修）においてシミュレーションを実行し、文部科学省 HPCI 戦略プログラムおよび計算物質科学イニシアティブ（統括責任者：常行 真司 東京大学大学院理学系研究科教授）の協力を受けた。

5. 発表雑誌：

雑誌名：

米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」（2014年3月24日オンライン版 米国東部時間 0時、日本時間 13時）

論文タイトル：

Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries

著者：Yuki Yamada, Keizo Furukawa, Keitaro Sodeyama, Keisuke Kikuchi, Makoto Yaegashi, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada*

DOI 番号：10.1021/ja412807w

アブストラクト URL：<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja412807w>

詳細は、3月29日から3月31日にかけて開催される電気化学会第81回大会でも発表される。

6. 問い合わせ先：

山田 淳夫

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 教授

Tel: 03-5841-7295 Fax: 03-5841-7488

E-mail: yamada@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

山田 裕貴

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 助教

Tel: 03-5841-0881 Fax: 03-5841-7316

E-mail: y_yamada@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

7. 用語解説：

(注1) リチウムイオン電池

繰り返し充電して使用することができる二次電池の一種。リチウムイオンが正極→電解液→負極と移動することで充電が行われ、逆に負極→電解液→正極と移動することで放電が行われる。他の二次電池と比較して高電圧（3.7 V 程度）であるため、携帯電話・ノートパソコンなどの小型用途を中心に広く普及している。近年では電気自動車や電力貯蔵用など大型用途としての大規模普及が期待されており、更なる高電圧作動（5 V 級）、充電時間の大幅な短縮、高い安全性の確保などが強く求められている。

(注2) 電解液

正極と負極に間に挿入される溶液で、正極・負極間においてリチウムイオンが移動するための媒体となるもの。短時間での急速充電のためには、電極へのリチウムイオンの受け渡しを高速で行う性質が求められる。また、高電圧での作動に対応するためには、高い電圧をかけても分解しないものが必要である。これまで主に有機溶媒をベースとする有機電解液が主に用いられてきた。

(注3) スーパーコンピュータ「京（けい）」（京コンピュータ）

文部科学省が推進する「革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラ（HPCI）の構築」プログラムの中核システムとして、独立行政法人理化学研究所と富士通株式会社が共同で開発した、1秒間に1京回の演算が可能な現在我が国最速のスーパーコンピュータ。

(注4) 商品化以降のリチウムイオン電池の進化について

正極は LiCoO_2 （Li：リチウム、Co：コバルト、O：酸素）に始まり、 LiMn_2O_4 （Mn：マンガン）、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ （Ni：ニッケル）、 LiFePO_4 （Fe：鉄、P：リン）などの材料が開発され、負極材料は非晶質炭素に始まり、黒鉛（C）、ケイ素（Si）、スズ（Sn）などの材料が開発され、リチウムイオン電池は1991年の商品化以降、徐々に性能の向上が図られてきた。一方で、電解液材料は、商品化時点からエチレンカーボネート系に固定されており、根本的な革新はなされていない。

(注5) エチレンカーボネート

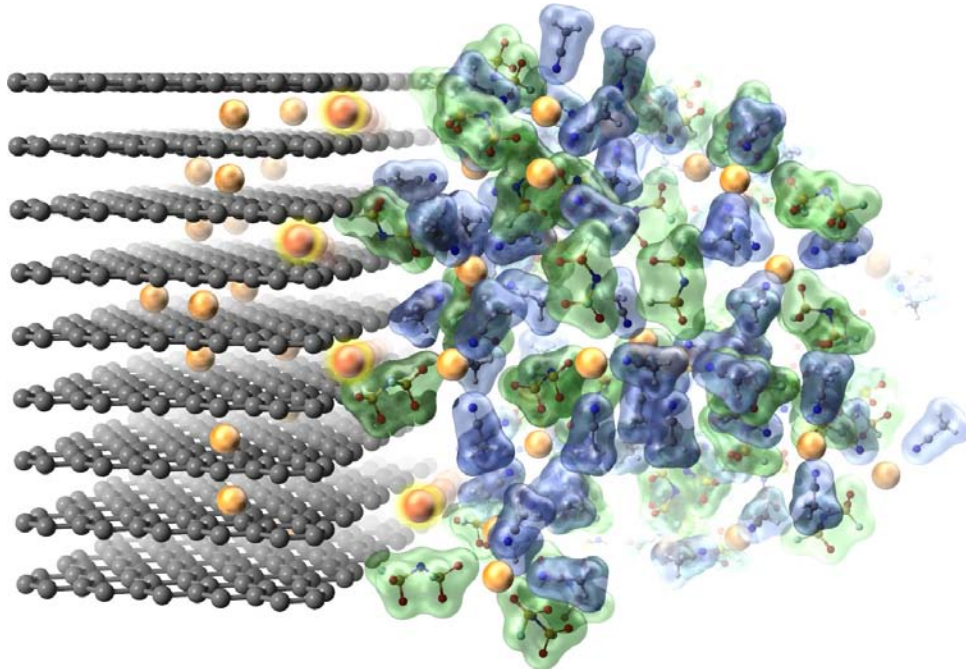
リチウムイオン電池の電解液として従来用いられてきた有機溶媒の一種。この有機溶媒を採用しなければリチウムイオン電池は可逆作動しないとされていたため、リチウムイオン電池の性能を律する要因の一つとなっていた。

(注6) 第一原理分子動力学計算

経験パラメータを利用しない量子力学方程式に基づいた原子間力を用いた分子動力学計算。実験に依らない高精度計算手法として近年広く利用されている。

8. 添付資料：

カラー版は URL 参照：<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201403>



研究成果のイメージ図 電解液（右側）から負極（左側）へリチウムイオン（橙色球）が移動することでリチウムイオン電池の充電が行われる。この反応には電解液として、エチレンカーボネート溶媒が必須とされていたが、本研究の成果により“濃い電解液”では多種多様な溶媒が使用可能となった。本研究で開発した電解液では、この反応が極めて高速で起こるため、従来の 1/3 の時間での急速充電が達成できる。

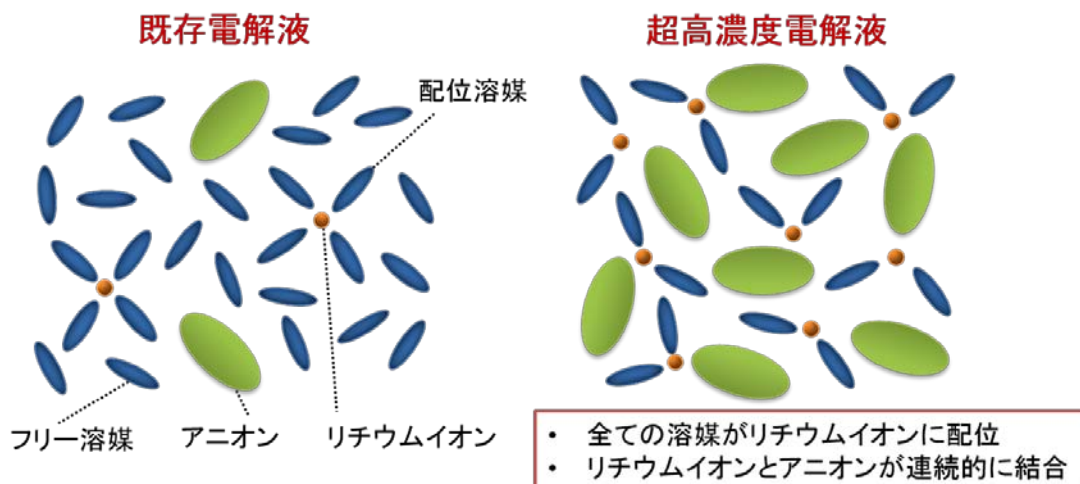


図 1 今回開発した新規な電解液（超高濃度電解液）の溶液構造。この超高濃度電解液は既存の電解液とは全く異なる特殊な液体構造を有する。

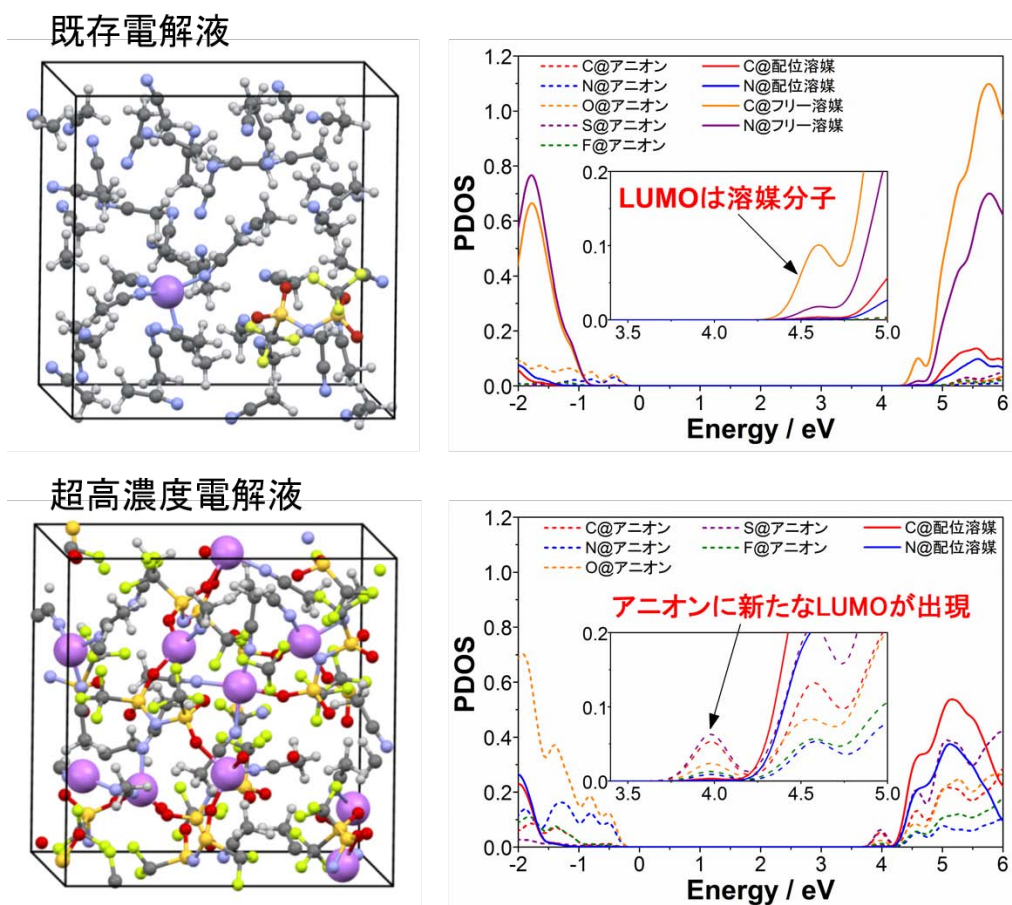


図2 スーパーコンピュータ「京」を利用した第一原理分子動力学シミュレーションにより得られた溶液構造と電子状態図。超高濃度電解液は特殊な液体構造に起因するユニークな電子構造を有する。

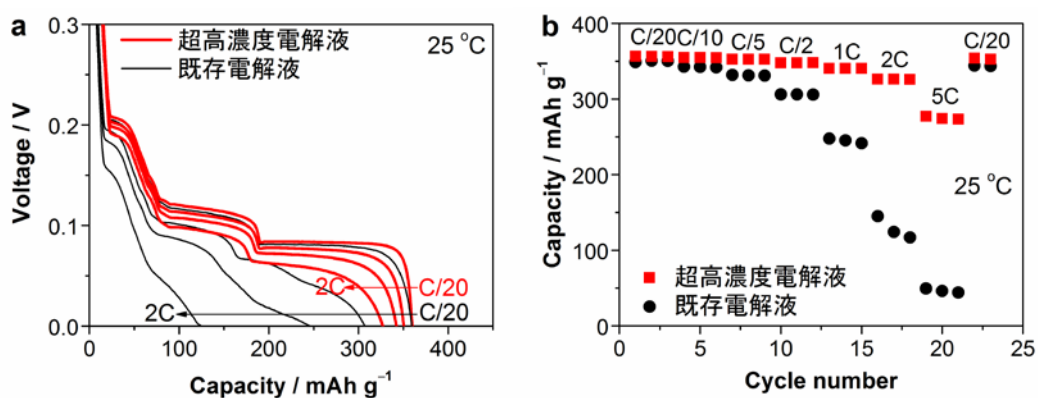


図3 黒鉛負極の充電挙動。超高濃度電解液中では、大きな電流を与えても理論値に近い容量を充電することができ、既存電解液中における充電容量を大きく上回る。