燃えにくい電解液を用いた高性能4.6 Vリチウムイオン電池

－高電圧と安全性の両立－

１．発表者：

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）
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）
Jianhui Wang　（研究当時：東京大学　大学院工学系研究科化学システム工学専攻
現在：日本学術振興会特別研究員）
館山佳尚　（国立研究開発法人　物質・材料研究機構　グループリーダー）
袖山慶太郎　（国立研究開発法人　科学技術振興機構　さきがけ研究員）

２．発表のポイント：

◆　リチウムイオン電池（注１）の高電圧化と高安全化を可能にする電解液を開発した。

◆　この電解液は、リチウムイオン、アニオン（マイナスイオン）、溶媒分子が相互に結び付いた構造を有する新たな“濃い”電解液（高濃度電解液、注２）であり、既存有機電解液と比べて燃えにくい特性を有するとともに、高電圧作動時の副反応・劣化を抑制することができる。

◆　燃えにくい電解液を用いた上で、リチウムイオン電池の作動電圧が現在の3.7 Vから4.6 Vまで上昇することで、電気自動車等に適した高密度かつ高安全のエネルギー貯蔵が可能となる。

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、自然エネルギーの有効利用や電気自動車の普及に基づく低炭素社会の実現に向けた中核技術の一つである。現在最も優れた二次電池はリチウムイオン電池であるが、更なる高密度エネルギー貯蔵（小型・軽量化）のため、現在の3.7 Vから5 V級への高電圧化の要請が強まっている。

そのため、高い電圧を発生する電極材料の研究が活発に行われ、さまざまな5 V級正極材料が提案されてきた。しかし、既存の有機電解液を用いると、高電圧ゆえの副反応が継続的に起こることが問題になっている。これまで、添加剤の使用など、既存電解液をベースとしたさまざまな改良が行われてきたが、未だ安定な充電・放電反応を実現するには至っていない。加えて、既存の有機電解液は可燃性の有機溶媒を使用しているため、高電圧作動における安全性の確保も課題となっている。従って、既存電解液の延長線上にはない、革新的な電解液の開発が急務となっていた。

東京大学大学院工学系研究科の山田淳夫教授と山田裕貴助教らのグループは、国立研究開発法人物質・材料研究機構の館山佳尚グループリーダー、国立研究開発法人科学技術振興機構の袖山慶太郎さきがけ研究員らとの共同研究により、リチウムイオン電池の高電圧作動を可能にする新規な難燃性電解液を開発した。この電解液は、2014年に発表した“濃い”電解液（高濃度電解液）の概念に基づき新たに設計されたものであり、リチウムイオンの濃度を極限まで高めることによって、リチウムイオン、アニオン（マイナスイオン）、有機溶媒分子が相互に結び付いたネットワーク構造を有していることが、国立研究開発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となった。この特殊な溶液構造により、有機溶媒に起因する燃焼性が格段に低下するとともに、高電圧作動時に発生する副反応を抑制することができ、既存電解液では不可能であった平均電圧4.6 Vのリチウムイオン電池の安定作動に成功した。新開発の難燃性電解液により達成さ

れた高電圧作動により、高密度かつ高安全のエネルギー貯蔵が可能となり、長距離走行が可能な電気自動車の開発などに大きく貢献すると期待される。

なお、本研究成果の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金特別推進研究（No. 15H05701）及び若手研究（A）（No. 26708030）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、電気エネルギー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。電気の力で走行する電気自動車の中核技術であり、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、高密度のエネルギーを貯蔵できる二次電池は必要不可欠である。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高密度のエネルギー貯蔵は達成されていない。

二次電池に貯蔵されるエネルギー量は、容量と電圧の積で決定される。リチウムイオン電池の容量は、1991 年の商業化以降、電極材料やパッキング技術の改良により大きく増加してきた。一方で、電圧に関しては、長期にわたって 3.7 V 程度に留まっており、顕著な技術進展は達成されていない。現在、リチウムイオン電池の容量が理論的な限界に近づきつつあり、電圧上限の突破による貯蔵エネルギー量の増加が強く求められている。

リチウムイオン電池の高電圧化を目的とし、従来の材料よりも高い電圧を発生する新規正極材料の研究開発が活発に行われ、さまざまな 5 V 級正極材料が提案されている。しかし、これら新規正極材料を使用した高電圧リチウムイオン電池の安定な充電･放電は達成されていない。その最大の原因は、高電圧に耐え得る電解液が未開発であったためである。既存の有機電解液を使用すると、高電圧であるがゆえさまざまな副反応が起こり、本来起こるべき充電・放電反応を阻害してしまう。このような副反応を抑制するため、高い電圧耐性を有する特殊な溶媒や添加剤を複数種類使用するなど、既存有機電解液をベースとしたさまざまな改良が行われてきたが、顕著な効果は得られていない。加えて、既存有機電解液は、可燃性の有機溶媒を大量に含んでいるため、極めて燃えやすく、高電圧作動時の安全性の確保も重要な課題となっている。難燃性で安全性の高いものとして、固体電解質の研究も古くから行われているが､固体同士の接触となる電極/電解質界面の形成などいくつかの本質的な問題を抱えており、未だ実用化への見通しは立っていない。したがって、電極との間にスムーズな界面を形成することができる液体系の範疇において、高電圧耐性と高い安全性を有する革新的電解液を新たな視点から開発する必要がある。

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淳夫教授と山田裕貴助教のグループは、国立研究開発法人物質・材料研究機構館山佳尚グループリーダー、国立研究開発法人科学技術振興機構の袖山慶太郎さきがけ研究員らとの共同研究により、リチウムイオン電池の高電圧作動を可能にする新たな電解液を開発した。2014 年に発表した“濃い”電解液（高濃度電解液）概念が可能にする多様な電解液設計に基づき、広範なリチウム塩・溶媒の組み合わせを検討した結果、高い電圧耐性と難燃性をともに有する新たな高濃度電解液の発見に至った。この新規電解液は、従来行われてきた特殊な溶媒・添加剤を複数種使用するアプローチとは全く異なり、商業的に使用されている溶媒一種に、リチウム塩一種を高濃度に溶解するだけで作ることのできる極めて単純な組成である。従来の高濃度

電解液と比べ、更に高い濃度のリチウムイオンとアニオン（マイナスイオン）を含んでいるため、全ての溶媒分子、全てのアニオンがリチウムイオンに結び付いた（配位した）ネットワーク構造を形成していることが、国立研究開発法人理化学研究所の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４）により明らかとなった。全ての有機溶媒分子がリチウムイオンに配位した状態となっているため、既存の有機電解液と比べて著しい低揮発性・難燃性を示すことが分かった。更に、このような特殊な液体構造により、既存有機電解液で問題となっていた高電圧における副反応が抑制されることを見出した。具体的には、正極表面での電解液の分解反応、電子の通り道となるアルミニウム集電体の腐食反応、および正極からの遷移金属イオン（マンガンイオンなど）の溶出を抑えることができる。加えて、負荷特性も良好な上、室温以上で 100 回以上繰り返し充放電しても 90 %以上の容量を保持し、従来の 3.7 V を大きく超える 4.6 V の平均電圧を発生する高電圧、高安全、かつ高性能なリチウムイオン電池の安定作動に成功した。

③ 社会的意義・今後の予定

本研究で見出した新規電解液系により、サイクル特性や負荷特性といったリチウムイオン電池の高い基本性能を維持しつつ、これまでトレードオフの関係となっていた高電圧化と高安全化が高度に両立できることが示された。既存の有機電解液に起因する発火の危険性が低下するとともに、作動電圧限界が撤廃され、既存の製造ラインもそのまま活用することができるため、高安全かつ高電圧のリチウムイオン電池の開発が現実性を伴って加速する。新規高濃度電解液が可能にする高電圧作動により、理論的限界に近づきつつあったリチウムイオン電池の貯蔵エネルギー量は、大幅な増加の余地が生まれる。また、高電圧作動により電池の直列数も減らすことができるので、システムとしてのエネルギー密度や信頼性も大幅に向上する。このような高密度かつ高安全のエネルギー貯蔵が可能な高性能次世代リチウムイオン電池はこれまで実現されておらず、各種電気自動車用二次電池や太陽光など自然エネルギー有効利用のための出力用二次電池としての展開が期待される。

今後は、高濃度電解液が示すさまざまな新機能の発現メカニズムを解明し、高濃度溶液科学の体系化・深化を進めるとともに、実用化に向けた問題抽出と更なる高機能電解液の探索を行っていく予定である。

本研究成果の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金特別推進研究（No. 15H05701）及び若手研究（A）（No. 26708030）による支援を受けて行われた。本研究における計算の一部は文部科学省フラッグシップ 2020（ポスト「京」）重点課題 5「エネルギーの高効率な創出，変換・貯蔵，利用の新規基盤技術の開発」および HPCI 戦略プログラム利用課題（課題番号:hp150275）の支援を受け、国立研究開発法人理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」を利用して実行された。

５．発表雑誌：

雑誌名： Nature Communications（2016 年 6 月 29 日オンライン）
論文タイトル：Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery
著者：Jianhui Wang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Ching Hua Chiang, Yoshitaka Tateyama, and Atsuo Yamada
DOI **番号**：
10.1038/ncomms12032

６．注意事項：
日本時間 6 月 29 日（水）午後 6 時（イギリス時間：29 日（水）午前 10 時）以前の公表は禁じられています。

７．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

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

８．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）が求められている。正極・負極間においてリチウムイオンが移動する媒体として、水よりも分解しにくい有機溶媒をベースとする有機電解液が用いられているが、5 V 級の高電圧作動のためには、既存有機電解液よりも分解しにくい新規電解液が必要となっている。

（注２）“濃い”電解液（高濃度電解液）
　過去に本研究グループが提唱した新たな電解液系。従来の電解液と比べて、極めて高い濃度のリチウムイオンを含む“濃い”液体。特殊な溶液構造を有することで、従来の低濃度電解液にはないさまざまな新機能を示す。従来の低濃度電解液では必須とされてきた溶媒（エチレンカーボネート）、リチウム塩（ヘキサフルオロリン酸リチウム、$LiPF_6$）を使用しなくても電解液として機能するため、材料選択の幅が広がり、多様な電解液設計が可能となるという特徴がある。詳細については、下記プレスリリースを参照。

2014 年 3 月 24 日プレスリリース：　http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201403

（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、国立研究開発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）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。

９．添付資料：

カラー版はURL参照：http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201606

図１　５Ｖ級リチウムイオン電池の作動イメージ図　高濃度電解液が媒体となり、図では小さい球で示されているリチウムイオン（緑色球）が正極（上側）と負極（下側）を行き来することで、充電・放電反応が行われる。新開発の高濃度電解液は、既存有機電解液で問題となっていた電解液の分解、アルミニウム集電体の腐食、正極からの遷移金属の溶出を抑制することができ、安定な充電・放電反応を可能にする。

図２　電解液の燃焼性。既存の有機電解液が激しく燃焼するのに対し、新開発の高濃度電解液の燃焼性は著しく低い。極めて高い濃度のリチウムイオンを含んでいるため有機溶媒の含有量が少ないことに加えて、全ての有機溶媒分子がリチウムイオンに結合した状態でネットワーク構造に組み込まれていることで、燃焼性が低下する。

図３　4.6 V リチウムイオン電池の充電・放電サイクル特性。既存有機電解液を用いると充電・放電を繰り返すことで得られる容量が低下していくのに対し、新開発の高濃度電解液を用いると 100 サイクル後でも大きな容量の低下は見られない。また、正極からのマンガン（Mn）やニッケル（Ni）の溶出が抑制されていることも分かった。