

新たなリチウムイオン伝導性液体の発見

—水を用いた安全・安価・高性能な超3 V動作リチウムイオン電池へ—

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（国立研究開発法人 科学技術振興機構 さきがけ研究員）
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）

2. 発表のポイント：

- ◆ 常温で液体のリチウム塩水和物（注1）「常温熔融水和物（ハイドレートメルト）」を発見した。
- ◆ この液体は、高いリチウムイオン輸送特性と高い電圧耐性を備え、3 V以上で動作するリチウムイオン電池（注2）の電解液（注3）として機能する。
- ◆ リチウムイオン電池の電解液に使われている有機溶媒が、不燃・無毒・安価な“水”に置き換わることで、圧倒的に安全かつ安価な新型蓄電池開発の加速が期待される。

3. 発表概要：

現在、リチウムイオン電池を上回る高エネルギー密度化を指向して、空気電池、硫黄電池、多価イオン電池、全固体電池などの次世代蓄電池の研究が活発に行われている。これらの蓄電池概念は40年以上もの長い研究開発の歴史があるものの、本質的な問題解決に向けての糸口は得られておらず、実用化されていない。一方で、自動車や家電などさまざまなモノがクラウド上に置かれインターネットを介したスマートな社会制御が行われる「モノのインターネット（IoT）」時代の蓄電池においては、高エネルギー密度化よりもむしろ価格破壊や超生産性に加え、資源・環境・毒性・火災の4大リスクの絶対回避が現実的に必要とされており、それに資する新材料の開発が望まれている。

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らの研究グループは、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、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らとの共同研究により、“水”をベースとした新たなカテゴリーのリチウムイオン伝導性液体「常温熔融水和物（ハイドレートメルト、hydrate melt）」を発見した。水と特定のリチウム塩2種を一定の割合で混合することで、一般的には固体となるリチウム塩二水和物が常温で安定な液体、つまりハイドレートメルトとして存在することを見出した。発見したハイドレートメルトは、通常1.2 Vの電圧で水素と酸素に分解する水を使っているにも関わらず、3 V以上の高い電圧をかけても分解しないことが分かった。ハイドレートメルトを電解液として応用することで、これまで特殊な有機溶媒を用いた電解液でしか成し得なかった超3 V級リチウムイオン電池の可逆作動に、“水”を用いた電解液で初めて成功した（図1）。リチウムイオン電池の電解液が、可燃・有毒な有機溶媒から、不燃・無毒な水に置き換わることで、火災・爆発事故等のリスクを極限まで低下させることができる。更に、自然界に存在する水が電解液原料になることに加え、電池生産工程における厳密な禁水環境（ドライルーム）を撤廃することができるため、リチウムイオン電池の圧倒的な低価格化をもたらす。水を使った安全かつ安価な高性能蓄電池デバイス設計と生産プロセス設計の双方が可能になることで、高度な安全性と低価格の両立が要求される電気自動車や家庭用の大型蓄電池開発の加速が期待される。

本研究成果は、2016年8月26日付のNature Energy 電子版に掲載される。なお、本研究は日本学術振興会科学研究費補助金特別推進研究（No. 15H05701）による支援を受けて行われた。

4. 発表内容：

研究の背景

電気を蓄え、必要な時に取り出すことのできる蓄電池は、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国家的重点技術の一つとなっている。現在最も優れた蓄電池はリチウムイオン電池であるが、更なる高エネルギー密度化（小型・軽量化）のため、空気電池、硫黄電池、多価イオン電池、全固体電池などの次世代蓄電池の研究が活発に行われている。これらの蓄電池概念は40年以上前に提唱され、長い研究開発の歴史があるものの、それぞれ固有の問題があり、90年代前半のリチウムイオン電池の商品化によって完全淘汰された経緯がある。現在、これらの蓄電池は従来の研究開発の延長線上における材料やプロセスの改善により、40年来の問題が少しずつ緩和されつつあるが、本質的な解決に向けての糸口は得られておらず、未だ実用化・商品化されていない。このように、リチウムイオン電池の商品化以降続いている次世代電池の本命・現実解不在の状況からの脱却が望まれている。

一方で、近年気運が高まりつつある「モノのインターネット（IoT）」時代においては、個人所有の価値が薄れ、クラウド上にさまざまなモノ（自動車や家電など）が置かれインターネットを介したスマートな社会制御が行われるため、蓄電池の位置づけやそれに対する要求事項も変わりつつある。これまで最重要事項とされた高エネルギー密度化に加え、価格破壊や超生産性、更には資源・環境・毒性・火災の4大リスクの絶対回避の重要性が大きく高まっている。これらの要求事項に対し、既存のリチウムイオン電池におけるボトルネックとなっているのが、電解液に使われている特殊な有機溶媒である。この有機溶媒は、極めて燃えやすいため火災や爆発等の甚大な事故の原因になるだけでなく、有毒であるため事故等による漏洩時には人体や環境に対する悪影響も懸念されている。加えて、有機溶媒及び電解液の生産から電極及び電池の生産に至るまで、厳密な禁水環境（ドライルーム）が必要となるため、生産設備投資及び維持費は莫大なものになり、既存のリチウムイオン電池の低価格化には限界がある。

以上のような安全性及びコスト面の課題を材料レベルから根本的に解決することを目指し、電解液に使われている有機溶媒を、不燃・無毒・安価な水に置き換えた「水系リチウムイオン電池」の研究が盛んになってきている。しかし、水は有機溶媒と比べて電圧耐性が低く、低い電圧でも水素と酸素に電気分解されてしまうことが最大の問題となっている。そのため、水系リチウムイオン電池の電圧は基礎研究レベルでも2V以下となっており、2.4-3.7Vの電圧を有する市販のリチウムイオン電池に対して電圧及びエネルギー密度の面で大きく劣っているため、実用化開発への移行が見送られてきた経緯がある。

研究内容

本研究グループは、不燃・無毒・安価な“水”をベースとした新たなカテゴリーのリチウムイオン伝導性液体「常温熔融水和物（ハイドレートメルト、hydrate melt）」を発見した。特定のリチウム塩2種と水を一定の割合で混合することで、一般的には固体となるリチウム塩二水和物が常温で安定な液体、つまりハイドレートメルトとして存在し得ることを見出した（図2）。一般的な水溶液が1.2V程度の電圧で酸素と水素に電気分解されるのに対し、発見したハイドレートメルトは、同じく水を含んでいるにもかかわらず、3V以上の高い電圧をかけても分解せず、その電圧耐性は一般的な有機溶媒に匹敵する。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4）を用いた第一原理分子動力学計算（注5）による解析の結果、全ての水分

子がリチウムイオンに配位した状態で液体となる、一般的な水溶液では取り得ない溶液構造を有していることが分かり、ハイドレートメルト中における特殊な水分子の状態が異常な高電圧耐性の起源であることを明らかにした。異常な高電圧耐性に加え、優れたリチウムイオン輸送特性を備え、リチウムイオン電池用の水系電解液として応用可能であることを示した。概念実証のためのプロトタイプとして、3.1 V 級 (LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正極-Li₄Ti₅O₁₂ 負極) 及び 2.4 V 級 (LiCoO₂ 正極-Li₄Ti₅O₁₂ 負極) のリチウムイオン電池の可逆作動に、水を用いた電解液で初めて成功し、従来 2 V 以下に制限されていた水系リチウムイオン電池の電圧が、有機溶媒を使った商用のリチウムイオン電池 (2.4-3.7 V) と同等レベルまで引き上げられることを示した (図 3)。飛躍的な高電圧化が可能になったことにより、ハイドレートメルトを電解液とした水系リチウムイオン電池のエネルギー密度は、市販の 2.4 V 級リチウムイオン電池を凌駕するレベルに達した (図 4)。加えて、市販のリチウムイオン電池を大幅に上回る 6 分以下での超高速な充電・放電が可能であることも見出している。本研究で発見したハイドレートメルト電解液は、これまでトレードオフの関係となっていた蓄電池のエネルギー密度と安全性を、高度かつ現実的なレベルで両立可能にするものである。

社会的意義

可燃・有毒・高価な有機溶媒に替わって、自然界に豊富に存在し不燃・無毒・安価な“水”を使った高い電圧耐性を有する電解液系が完成することで、リチウムイオン電池をはじめとする蓄電池及びその生産プロセスの双方に大きな変革をもたらす。第一に、不燃性の電解液となることで、電池の過充電や破砕などの誤使用時における甚大な爆発・火災事故のリスクを限りなく低下させることができる。また、事故等による電解液漏洩が起こったとしても、無毒な水を溶媒として使っているため、人体や環境に対する悪影響も小さい。したがって、エネルギー密度を犠牲にすることなく、格段に安全性の高い蓄電池システムを構築可能になる。更に、自然界に豊富に存在する水が電解液原料になることに加え、既存のリチウムイオン電池では必須となっている電池及び電池材料の生産工程における厳密な禁水環境(ドライルーム)を撤廃することができるため、生産設備を大幅に簡素化することができる。したがって、電池生産における設備投資及び維持費を大きく圧縮することができ、生産コストの根本的な改善ひいてはリチウムイオン電池の価格破壊につながる。“水”を使った安全かつ安価な高性能蓄電池デバイス設計と生産プロセス設計の双方が可能になることで、高度な安全性と低価格の両立が要求される電気自動車や家庭用の大型蓄電池開発を大きく加速させ、ひいては IoT 時代の電力システムに大きなインパクトを与えると期待される。

今後は、本研究で見出した新たなカテゴリーの電解液「ハイドレートメルト」が示す異常物性の起源解明と更なる新機能の開拓を行い、新たな学術領域としての確立を目指す。また、ハイドレートメルト電解液が可能にする新規蓄電池デバイスの実用化に向けた問題抽出を行い、開発を加速させていくとともに、より高機能なハイドレートメルト材料の探索を引き続き行っていく予定である。

本研究成果は、日本学術振興会科学研究費補助金特別推進研究 (No. 15H05701) 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 Energy (2016年8月26日オンライン)

論文タイトル：Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries

著者：Yuki Yamada, Kenji Usui, Keitaro Sodeyama, Seongjae Ko, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada

DOI 番号： 10.1038/NENERGY.2016.129

アブストラクト URL： <http://www.nature.com/articles/nenergy2016129>

6. 注意事項：

日本時間 8月27日 (土) 午前0時 (イギリス時間：26日 (金) 午後4時) 以前の公表は禁じられています。

7. 問い合わせ先：

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 淳夫 (ヤマダ アツオ)

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 裕貴 (ヤマダ ユウキ)

8. 用語解説：

(注1) 水和物

イオンや分子に水分子が配位もしくは結合して生成する物質。イオンや分子1つに対して配位もしくは結合する水分子の数に応じて、一水和物、二水和物、三水和物…と呼ばれる。常温で固体として生成するものが大部分であるが、一部熔融状態となるものがあり、熔融水和物 (ハイドレートメルト、hydrate melt) と呼ばれる。これまで、リチウム塩の常温ハイドレートメルトは報告されていなかった。

(注2) 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蓄電池の一種。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。他の蓄電池と比べて高電圧 (2.4-3.7V) かつ高エネルギー密度であるため、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家庭用蓄電池、更には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、高いエネルギー密度と高い安全性の両立、さらには大幅な低コスト化が求められている。

(注3) 電解液

蓄電池の正極と負極間において特定のイオンの移動を媒介する液体材料。市販のリチウムイオン電池では、リチウムイオンの移動を媒介し、かつ正極・負極間に高い電圧がかかっても分解しない有機電解液が用いられている。有機電解液は、可燃・有毒な有機溶媒を大量に含んでいるため、火災・爆発事故等の最大のリスクファクターとなっており、不燃・無毒な新規電解液材料の開発が求められている。

(注4) スーパーコンピュータ「京 (けい)」 (京コンピュータ)

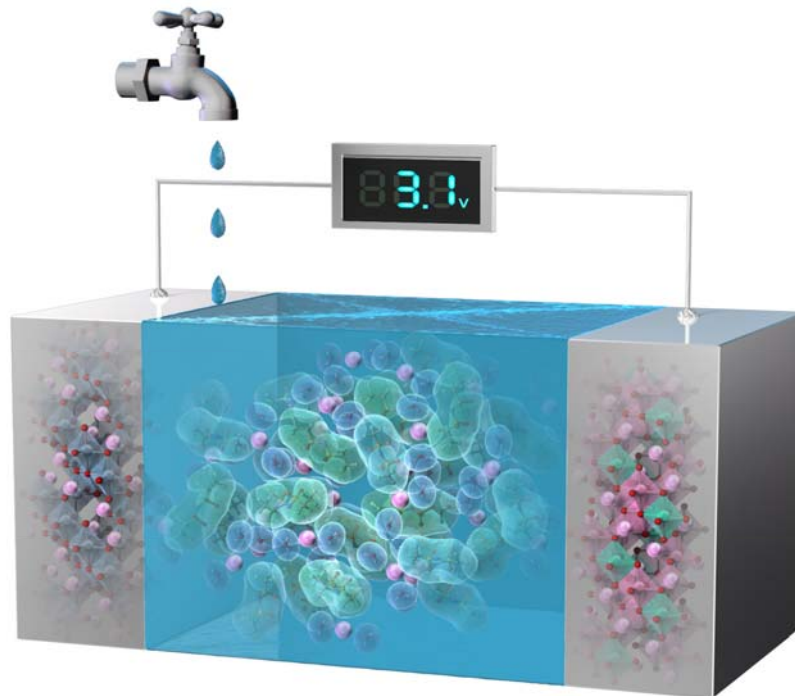
文部科学省が推進する「革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラ（HPCI）の構築」プログラムの中核システムとして、国立研究開発法人理化学研究所と富士通株式会社が共同で開発した、1秒間に1京回の演算が可能な現在我が国最速のスーパーコンピュータ。

（注5）第一原理分子動力学計算

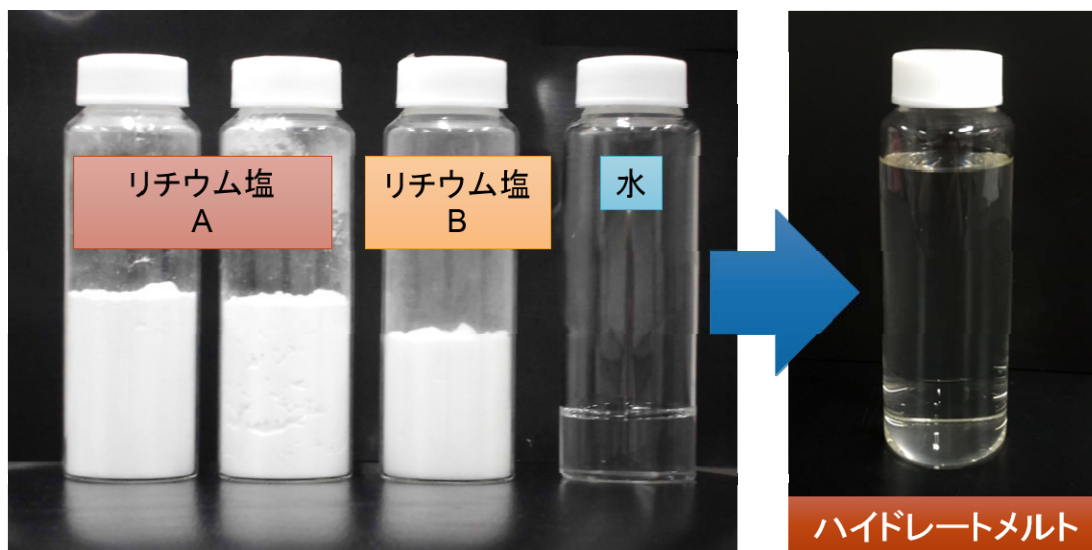
経験パラメータを利用しない量子力学方程式に基づいた原子間力を用いた分子動力学計算。実験に依らない高精度計算手法として近年広く利用されている。

9. 添付資料：

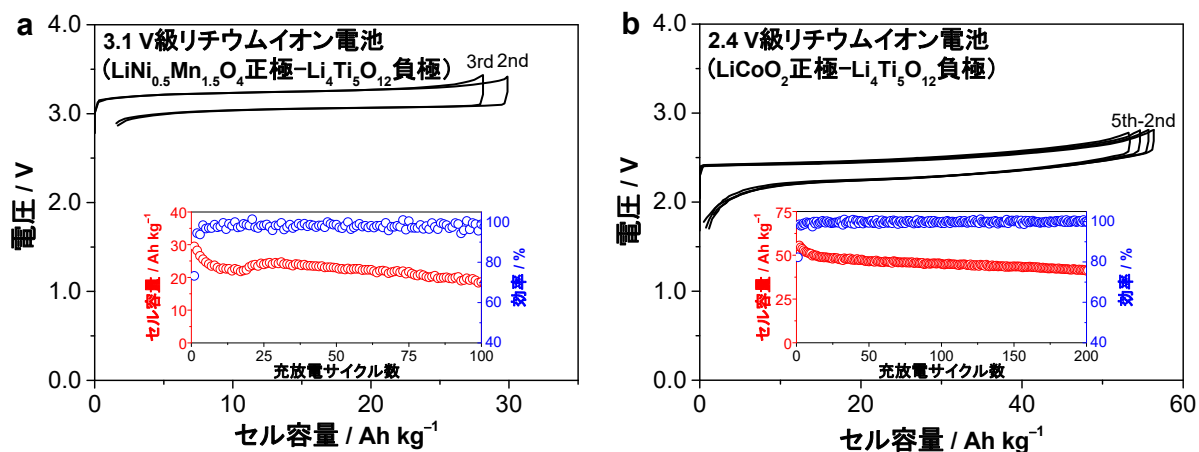
カラー版は URL 参照：<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201608>



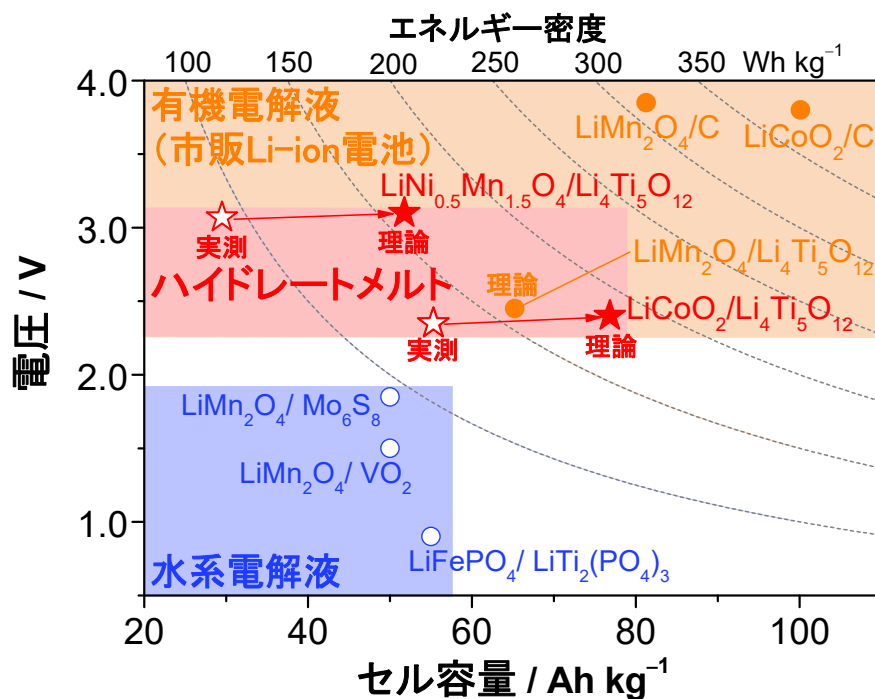
（図1）研究成果のイメージ図。水を使った新たなリチウムイオン伝導性液体「ハイドレートメルト」を電解液とすることで、3.1 V の電圧を発生する水系リチウムイオン電池の可逆作動に成功した。



(図2) 2種類のリチウム塩(リチウム塩A及びリチウム塩B)を一定の割合で混合すると、極めて少量の水を加えるだけで液体化し、ハイドレートメルトとなる。このハイドレートメルトは、高いリチウムイオン輸送特性と高い電圧耐性を備え、超3V級水系リチウムイオン電池の電解液として機能する。



(図3) ハイドレートメルトを電解液とした(a) 3.1V級及び(b) 2.4V級リチウムイオン電池の充放電挙動。水系リチウムイオン電池の作動電圧は、これまで基礎研究レベルでも2V以下となっていたが、ハイドレートメルトを電解液とすることで、飛躍的な高電圧作動を達成した。



(図4) ハイドレートメルトを電解液としたリチウムイオン電池の電圧、容量、及びエネルギー密度のプロット。一般的な水系電解液を用いた場合、電圧は2V以下、エネルギー密度は100Wh/kgが限界であったのに対し、ハイドレートメルトを電解液とした場合、電圧は2.4-3.1V、エネルギー密度は100Wh/kgを大きく超え、有機電解液を用いた市販リチウムイオン電池と同等の領域を実現可能である。