

## 次世代蓄電池の創製に向けた新電解液材料開発



研究室紹介

山田 裕貴\*

Development of new liquid electrolyte materials  
for next-generation batteries

Key Words : Lithium-ion battery, Electrolyte, Electrochemistry

### はじめに

繰り返し充電して使用することができる蓄電池は、ノートパソコンやスマートフォンなどの小型携帯機器において広く普及し、近年では電気自動車用バッテリーとしても需要が急拡大している。いずれの用途においても重要とされる電池性能は、単位重量あるいは単位体積あたりに蓄積されるエネルギー（エネルギー密度）である。エネルギー密度は、容量密度と電圧の積で表され、1回の充電で連続使用可能な時間（電気自動車では走行可能距離）を決定する。現在商品化されている蓄電池として、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池が挙げられるが、このうち最もエネルギー密度が高いのがリチウムイオン電池である。したがって、上記用途においてもリチウムイオン電池が中心的に採用されており、更なる高エネルギー密度化に向けた研究開発が行われている。一方、近年、エネルギー密度と同等以上に重要とされているのが安全性である。特に、可燃性の有機溶媒からなる有機電解液を採用したリチウムイオン電池では、生産時の不具合や誤使用に基づく火災事故が多発している。大型蓄電池を搭載する必要のある電気自動車では、火災事故の被害は甚大であり、蓄電池の高い安全性の確保が最重要課題の一つとなっている。

筆者らの研究室では、高エネルギー密度かつ高安全の次世代蓄電池の創製に向けた新たな学術基盤・材料の開拓を行っている。特に、蓄電池の電圧と安全性の双方を支配する電解液に着目し、独自の設計指針によって既存材料にはない高機能の電解液材料を開発している。本稿では、当研究室が行っている蓄電池電解液材料に関する取り組みについて紹介する。

### リチウムイオン電池用電解液

電解液は、リチウムイオン電池の中で正極と負極の間に注入される液体であり、正極・負極間におけるリチウムイオンの輸送を担っている。電解液は、電解質（リチウム塩）を溶媒に一定濃度溶解することで作られるため、その機能・物性は、採用するリチウム塩及び溶媒の種類、そして塩濃度の3要素によって決定される。リチウムイオン電池では、その可逆的充放電を可能にする電解液組成として、 $\text{LiPF}_6$  塩と炭酸エチレン（EC）溶媒の組み合わせが採用され、塩濃度はイオン伝導度が最大となる  $1 \text{ mol/L}$  (M) に最適化されている。この電解液組成は、1990年代前半のリチウムイオン電池の商品化以降、長期にわたって用いられてきた。一方、リチウムイオン電池の更なる高エネルギー密度化（高電圧化、高容量化）や高安全化に向けて、電解液に求められる機能・物性はますます多様化・高度化している。その多くは、上記の既存電解液設計で満たすことができず、既存材料の延長線上にない新たな電解液設計指針の開拓が必要である。

### 「高濃度電解液」の開発

筆者らは、リチウム塩の濃度を従来の  $1 \text{ M}$  から  $3 \text{ M}$  以上にまで大幅に濃厚化した「高濃度電解液」について先駆的な研究業績を有している(図1) 1)-8)。



\* Yuki YAMADA

1984年3月生まれ  
京都大学 大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻博士後期課程修了  
(2010年)  
現在、大阪大学 産業科学研究所  
(環境・エネルギー工学専攻兼務)  
教授 博士 (工学)  
専門/電気化学  
TEL : 06-6879-8520  
E-mail : yamada@sanken.osaka-u.ac.jp



図1 ある有機溶液のリチウム塩濃度とイオン伝導度の関係。高濃度化するとイオン伝導度は低下するが、特殊な溶液構造（イオン・溶媒分子の配位状態）に基づくさまざまな新物性・新機能が現れるため、次世代電解液材料として注目されている。

高濃度化の手法は、イオン伝導度の低下と粘度の上昇を招くため、蓄電池用電解液としては不適との先入観から、これまで研究開発対象の盲点となっていたものである。しかし、高濃度化によって、含まれるイオンと溶媒分子のつながり（配位状態）が大きく変化し、それに起因するさまざまな新機能・新物性を発現することが明らかとなってきた。例えば、1) 耐電圧性の向上（電位窓の拡張）<sup>1),3),4)</sup>、2) 電極反応の高速化<sup>1)</sup>、3) 金属腐食の抑制<sup>2)</sup>、4) リチウムイオン輸率の上昇、5) 熱安定性の上昇<sup>5)</sup>などが挙げられ、全て蓄電池電解液用途として魅力的なものである。しがたって、次世代蓄電池の創製に資する新たな電解液材料群として学术界・産業界から広く注目を集め、世界中で活発な研究が行われている。以下、「高濃度電解液」の応用による次世代リチウムイオン電池の開発に関する筆者らの研究成果を紹介する。

### 高電圧リチウムイオン電池

現在商品化されているリチウムイオン電池の作動電圧は約3.8 Vである。これ以上の電圧を示す電極材料も既に多数開発されているが、既存電解液の耐電圧性が不十分であるため、採用に至っていないのが現状である。筆者らは、高濃度電解液中におけるイオンと溶媒分子の特殊な配位状態によって、特異な酸化耐性及び金属腐食抑制効果を発現することを見いだした<sup>2),3)</sup>。これは、従来よりも高電位を示す正極材料を採用しても、電解液の酸化分解や正極集

電体であるアルミニウムの酸化腐食を抑制可能であることを意味する。実際に、特定のリチウム塩と溶媒の組み合わせからなる高濃度電解液を採用することで、従来の3.8 Vを大きく超える5 V級リチウムイオン電池の可逆的充放電に成功した<sup>3),8)</sup>。この研究は、電解液中のイオンと溶媒分子の配位状態を制御するという新たな高機能電解液設計指針を提示したものである。

### リチウム金属蓄電池

リチウム金属負極は、現在のリチウムイオン電池用負極 (372 mAh/g) を大きく超える理論容量 (3863 mAh/g) を有するため、超高容量の次世代蓄電池を構築可能である。しかし、リチウム金属の極めて強い還元力によって、電解液の還元分解が副反応として進行し、充放電のクーロン効率が著しく低いのが実用化開発に向けた障壁である。筆者らは、高濃度電解液がリチウム金属に対して高い還元安定性を発現することを見いだした<sup>1)</sup>。これは、リチウム塩のアニオンが犠牲的に還元分解することによってリチウム金属表面に形成される不働態被膜による効果である。また、高濃度電解液中においてリチウムイオンの周辺環境（配位状態）を適切に制御することで、リチウムの析出溶解電位（つまり還元力）を自在に制御可能であることも分かった。これらの学術的基盤に基づき、リチウム金属負極の充放電反応において、99%以上の高いクーロン効率を達成した。これは、ポストリチウムイオン電池となるリ

チウム金属蓄電池の実用化に向けた大きなブレークスルーである。

### 水系リチウムイオン電池

リチウムイオン電池では、その高い作動電圧 (3.8 V) に対応するため、高い耐電圧性を有する有機電解液が採用されている。しかし、この有機電解液は可燃性であるため、リチウムイオン電池の発火・火災事故の原因となる。この問題を解決するため、筆者らは、不燃性の水を電解液溶媒とした、水系リチウムイオン電池の研究を行っている。水は、不燃であるだけでなく、高誘電率、低粘度、無毒、低価格の優れた溶媒である。しかし、耐電圧性が理論的には 1.23 V しかないのが欠点である。したがって、通常はニッケル水素電池やニッケルカドミウム電池のような低電圧 (約 1.2 V) の蓄電池に限って採用されてきた経緯がある。筆者らは、有機電解液系で開拓してきた高濃度電解液の概念を水系電解液に適用し、水の耐電圧性の大幅な向上 (3 V 以上) に成功した<sup>4)</sup>。筆者らが高濃度電解液の概念に基づいて開発したのは、常温で液体のリチウム塩水和物、つまり水和融体である。このリチウム塩水和融体中では、含まれるすべての水分子がリチウムイオンに配位することで、通常の水溶液には必ず存在する水分子の水素結合ネットワークが完全に破壊されるのが特徴である。つまり、通常の水の性質が失われることを意味する。リチウム塩水和融体を電解液として採用することで、3 V 級水系リチウムイオン電池の可逆的充放電に成功した。現在、更なる材料開発により、既存のリチウムイオン電池に匹敵する 4 V 級水系リチウムイオン電池の実現を目指した研究開発を進めている。

### おわりに

2050 年カーボンニュートラルの実現に向けて、エネルギーを効率的に貯蔵する蓄電池の研究開発はますます活発化している。本稿では、高エネルギー密度かつ高安全の次世代蓄電池創製に向けた筆者らの取り組みについて紹介した。特に、筆者らが開拓してきた「高濃度電解液」の材料群は、既存材料にはないさまざまな機能・物性を示すことから、次世代蓄電池の実現に向けた核心材料の一つとなってい

る。学術的に重要なのは、これらの機能・物性が特殊なイオン・溶媒分子の配位状態に起因するということである。つまり、リチウム塩が高濃度に存在しているのが直接的に重要なのではなく、高濃度化に起因する配位状態の変化こそが機能発現の本質である。したがって、高濃度化はイオン・溶媒分子の配位状態変調のための手段に過ぎない。高濃度化に限定せず、液体状態においてイオン・溶媒分子の配位状態を積極的に制御していくことで、更なる新機能の開拓や、高機能電解液材料の開発を目指していく予定である。

### 参考文献

- 1) Yuki Yamada, Keizo Furukawa, Keitaro Sodeyama, Keisuke Kikuchi, Makoto Yaegashi, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039-5046 (2014).
- 2) Yuki Yamada, Ching Hua Chiang, Keitaro Sodeyama, Jianhui Wang, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, *ChemElectroChem*, **2**, 1687-1694 (2015).
- 3) Jianhui Wang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Ching Hua Chiang, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, *Nat. Commun.*, **7**, 12032 (2016).
- 4) Yuki Yamada, Kenji Usui, Keitaro Sodeyama, Seongjae Ko, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, *Nat. Energy*, **1**, 16129 (2016).
- 5) Jianhui Wang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Eriko Watanabe, Koji Takada, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, *Nat. Energy*, **3**, 22-29 (2018).
- 6) Yuki Yamada, Jianhui Wang, Seongjae Ko, Eriko Watanabe, Atsuo Yamada, *Nat. Energy*, **4**, 269-280 (2019).
- 7) Qifeng Zheng, Yuki Yamada, Rui Shang, Seongjae Ko, Yun-Yang Lee, Kijae Kim, Eiichi Nakamura, Atsuo Yamada, *Nat. Energy*, **5**, 291-298 (2020).
- 8) Seongjae Ko, Yuki Yamada, Atsuo Yamada, *Joule*, **5**, 998-1009 (2021).