

リチウム金属二次電池用電解液の設計



研究ノート

山田 裕貴*

Design of Organic Electrolytes for Lithium-Metal Batteries

Key Words : Electrochemistry, energy storage, battery

はじめに

現在、最も優れた二次電池とされているのがリチウムイオン電池である。ノートパソコンやスマートフォンなどの小型携帯機器用バッテリーとして広く普及し、最近では電気自動車用バッテリーとして需要が拡大している。二次電池の最も重要な性能はエネルギー密度（単位重量あるいは単位体積あたりに蓄積可能なエネルギー）であり、容量密度（単位重量あるいは単位体積あたりに蓄積可能な電気量）と電圧の積で決定される。既存のリチウムイオン電池のエネルギー密度は原理的な限界に達しつつあり、エネルギー密度の飛躍的向上を目指した研究が広く行われている。

高エネルギー密度の次世代二次電池の最有力候補の一つが、リチウム金属を負極としたリチウム金属二次電池である（図1）。既存のリチウムイオン電池では、負極として黒鉛が使われ、充電時に黒鉛層間にリチウムイオンが挿入する。この反応の理論容量密度は 372 mAh/g である。それに対し、リチウム金属負極では、電解液中のリチウムイオンがリチウム金属として析出する反応が充電反応となり、理論容量密度は 3860 mAh/g となる。したがって、二次電池デバイスの中で負極が占める重量・体積を大きく減らすことができる。

本稿では、リチウム金属負極に焦点を当て、実用

化に向けた根本的課題とその解決に向けた筆者らの研究について紹介する。

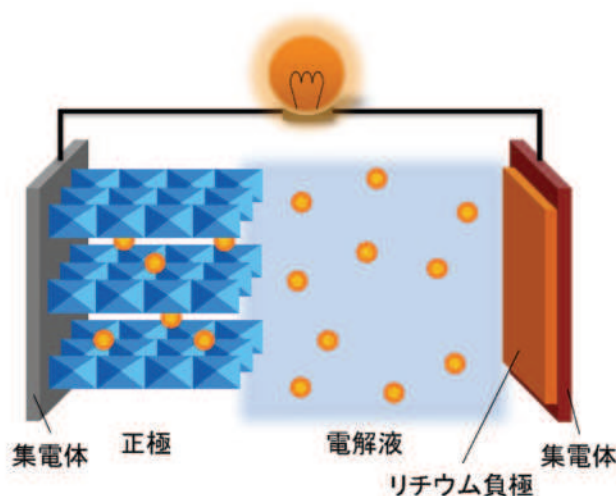


図1 リチウム金属二次電池。

リチウム金属負極の課題

リチウム金属負極の主な課題とされているのが、(i) 樹枝状（デンドライト状）析出の抑制、(ii) 充放電（析出溶解）反応効率の改善の2点である。

(i) デンドライト状に析出したリチウムは、正極と負極を隔離するセパレータを突き破り、正極に達することで内部短絡を引き起こすため、非常に危険である。このデンドライト状析出は、特定の電解液の使用、析出場の制御、更にはセパレータの材質・構造の工夫によって抑制されつつある。

(ii) 充放電反応効率（充電した電気量に対して放電で得られる電気量の割合）は、一般的な電解液を使用すると 90% 程度であり、二次電池としての実用化水準（99.9% 以上）からすると非常に低い。この低効率は、リチウム/電解液界面が熱力学的に不安定であることに起因する。リチウムの電極電位は、電解液の電位窓（電解液成分が酸化・還元され



* 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

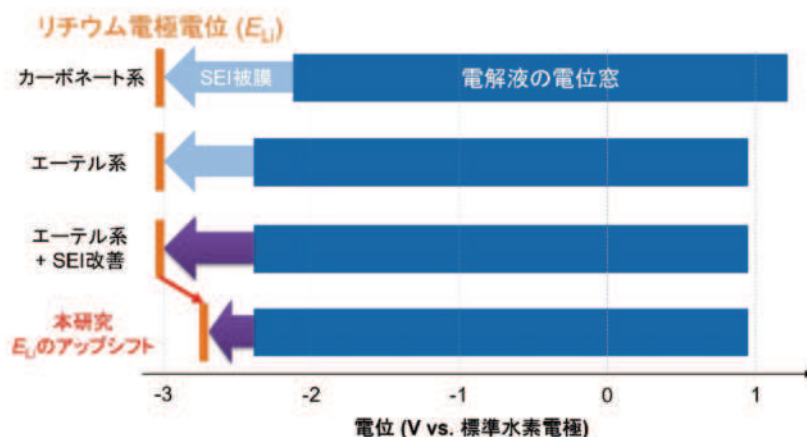


図2 リチウム金属二次電池用電解液の電位窓とリチウム電極電位 (E_{Li}) の関係。

ない電位領域)の外側にあるため、電解液の還元分解が不可避である。リチウムイオン電池で商品化されているカーボネート系電解液を使用すると、還元分解物がリチウムの表面を覆うように堆積し、更なる還元分解反応速度を遅くすることができる。そのような被膜を solid electrolyte interphase (SEI) と呼ぶ。しかし、電解液の還元分解を完全に抑制することはできず、充放電反応効率は概ね 90% 程度となる。つまり、SEI 被膜が形成された後も、10% 程度の充電電気量は正常な充電反応ではなく、電解液の分解反応に使用されていることになる。

高効率化に向けた電解液開発の歴史

既往の研究により、充放電反応効率が電解液組成に強く依存することが明らかとなっている。したがって、充放電反応の高効率化に向けて、主に電解液の開発を中心とした研究が行われてきた。これまで研究対象となった電解液の電位窓とリチウム電極電位の関係を図2に示す。当初は商用リチウムイオン電池で採用されているカーボネート系電解液が主として検討されてきた。リチウム電極電位は電位窓外にあるため、電解液の還元分解によって SEI 被膜が形成される。しかし、リチウム電極電位と電位窓には大きなギャップがあるため、SEI 被膜が形成されても、電解液の還元分解は一定量発生し、充放電反応効率は 90% 程度であった。次に検討されたのがエーテル系電解液である。エーテルは還元安定性が高いため、電位窓とリチウム電極電位のギャップは小さくなる。その結果、電解液の還元分解は

より穏やかとなり、概ね 90% 以上の充放電反応効率が達成された。このエーテル系電解液を基本として、電解液の還元分解抑制の役割を担う SEI 被膜の改善を目的として、様々な添加剤や高濃度電解液などの研究が行われ、99% 以上の充放電効率を示すものも報告された。

以上のような電解液の電位窓及び SEI 被膜に加えて、本研究では、リチウム電極電位の制御を提案した(図2) ¹⁾。リチウム電極電位は、電解液中に存在するリチウムイオンの化学ポテンシャルによって決定されることが理論的に分かっている。つまり、使用する電解液によってリチウム電極電位は大きく異なる値を取るはずである。適切な電解液設計によって、リチウム電極電位をプラスの方向にシフトさせることができれば、電解液の電位窓とのギャップが小さくなり、電解液の還元分解を穏やかにすることができる。これは、電解液設計によって、リチウムの還元力を低下させることに対応する。したがって、リチウム電極電位が高くなるような電解液設計をすることによって、充放電反応効率が上昇するはずである。本研究では、この戦略の有効性を様々な電解液を用いて実証した。

リチウム電極電位と充放電反応効率の相関性

各種電解液中におけるリチウム電極電位は IUPAC が推奨するフェロセンの酸化還元電位を基準として測定した。具体的には、測定対象の電解液に 1 mmol/L のフェロセンを溶解し、リチウム金属を参照極/対極として白金電極上におけるフェロセンの酸化還元電位を測定することで、リチウム金属

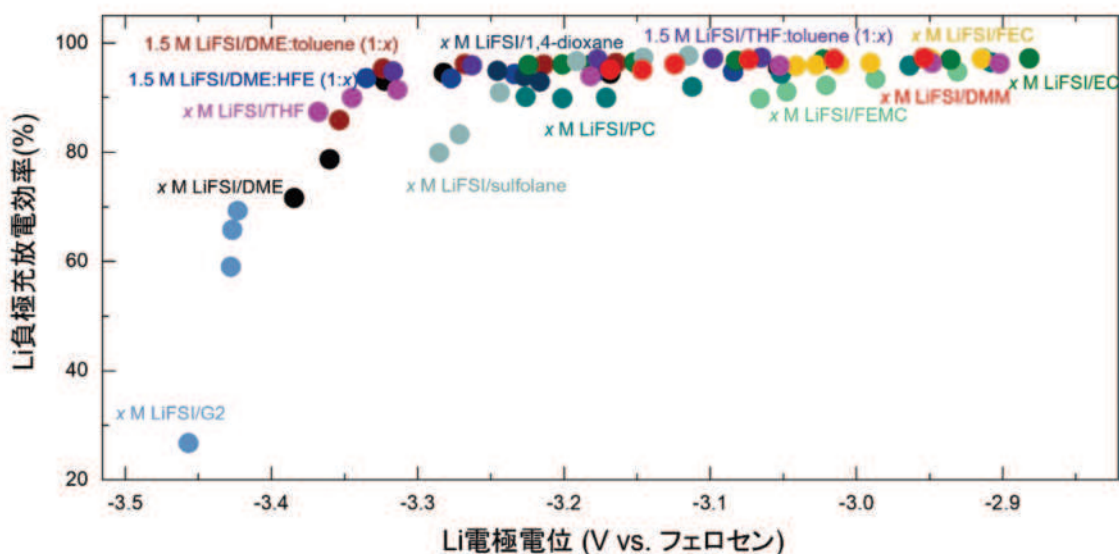


図3 約80種類の電解液中におけるリチウム電極電位とリチウム金属負極充放電反応効率の関係。

参照極の電位をフェロセン基準で評価した。約80種類の電解液を調べた結果、リチウム電極電位は0.6 V以上異なることが分かった。次に、上記約80種類の電解液（フェロセンを含まない）を用いてCu|Liセルを構築し、Cu電極上におけるリチウム析出溶解反応の効率を調べた。電流値は 0.5 mA cm^{-2} とし、1時間（ 0.5 mAh cm^{-2} 相当）析出させ、その後0.5 Vの電圧を上限として溶解させた。初回充放電サイクルはSEI形成などの副反応を含むため、2～20サイクルの充放電効率の平均値を採用した。

約80種類の電解液中におけるリチウム電極電位（ E_{Li} ）と充放電反応効率の関係を図3に示す。 E_{Li} と充放電反応効率には明確な相関性が認められた。 E_{Li} が低い電解液では充放電反応効率が有意に低く、 E_{Li} の高電位シフトに伴い充放電反応効率が上昇していく傾向が観察された。 E_{Li} が高くなるほど、電解液の電位窓と E_{Li} のギャップが小さくなり、電解液の還元分解がより穏やかになると解釈することができる。 E_{Li} の上昇はリチウム金属の還元力低下に対応するため、電解液の還元分解の駆動力が減少したと考えることもできる。

これまで、リチウム金属電極の充放電反応効率が電解液の組成に強く依存することは広く知られてい

たが、電解液の還元分解により生成するSEI被膜の違いによるものと信じられていた。それに対し、本研究成果は、リチウム金属電極の充放電反応効率の定量的な支配因子の1つとして E_{Li} を提案した。現在では、電解液の溶液構造と E_{Li} の関係についても知見が得られており、 E_{Li} の自在制御に向けた電解液設計指針の確立が期待される。更なる高効率化は必要であるが、これまで一切なされていなかった E_{Li} に着目した電解液設計により、リチウム金属を負極とした次世代二次電池の実用化に向けた研究開発が大きく進展すると期待したい。

謝辞

本研究の一部は、科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発事業（ALCA）特別重点技術領域「次世代蓄電池」（SPRING）（JPMJAL1301）による支援を受けて実施された。関係各位に深く感謝する。

参考文献

- 1) Seongjae Ko, Tomohiro Obukata, Tatau Shimada, Norio Takenaka, Masanobu Nakayama, Atsuo Yamada, Yuki Yamada, *Nat. Energy*, **7**, 1217-1224 (2022).