

多機能電解液の合理的分子設計 —安全、高エネルギー密度、長寿命の新型リチウムイオン電池へ—

1. 発表者：

Qifeng Zheng（日本学術振興会特別研究員）

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 講師）

Rui Shang（東京大学 大学院理学系研究科 特任講師）

中村 栄一（東京大学 大学院理学系研究科化学専攻 特任教授／東京大学名誉教授）

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）

2. 発表のポイント：

- ◆電解液（注1）に用いられる多機能溶媒の設計・合成に成功した。
- ◆この溶媒は、難燃性、負極保護膜形成、酸化耐性の各機能を備えた合理的な分子構造を有する。
- ◆リチウムイオン電池（注2）用電解液として採用することで、高安全化、高エネルギー密度化、長寿命化が同時に達成され、電気自動車や電力貯蔵用途への大規模展開が期待される。

3. 発表概要：

リチウムイオン電池は、現時点で最も優れた二次電池であるが、その唯一の欠点とされているのが安全性である。スマートフォンやノートパソコン、電気自動車等においてリチウムイオン電池に起因する火災事故が多く報道されている。その主な原因は可燃性の有機電解液である。繰り返し充放電のためには、負極に保護膜を作る特定の有機溶媒（炭酸エステル類、注3）が必須とされてきたが、非常に燃えやすいことが問題となっていた。

東京大学大学院工学系研究科の山田淳夫教授と東京大学大学院理学系研究科の中村栄一特任教授らのグループは、炭酸エステル類に代わる多機能溶媒を設計・合成することに成功した。この溶媒は、炭酸エステル類と難燃剤の特徴を融合した合理的な分子構造を有し、両者の特徴である保護膜形成、難燃性、及び酸化耐性の全てを兼ね備えている。リチウムイオン電池用電解液として採用することで、高い難燃性が得られるとともに、高電圧化と長寿命化が同時に達成可能であることが分かった。溶媒自身が多機能であるため、当グループが取り組んでいる“濃い”電解液（高濃度電解液、注4）とする必要もなく、既存の電池生産ラインをそのまま使用可能である。

本研究成果により、分子の構造と機能を結びつけた合理的な電解液設計が可能であることが実証され、二次電池材料の開発は新たな展開を迎える。開発した新規電解液が可能にする新型リチウムイオン電池は、高度な安全性、高エネルギー密度、長寿命の全てが要求される電気自動車や電力貯蔵用途の大型二次電池として最適であり、持続可能な低炭素社会の実現に大きく貢献する。

本研究成果は、異分野先端学際融合による世界トップの知の創出を掲げる東京大学において、五神真総長自らが声をかけたことをきっかけとして始まった、工学系（山田淳夫教授：無機化学・電気化学）および理学系（中村栄一特任教授：有機合成化学）超部局間共同研究により達成されたものである。2020年3月2日付の英国学術雑誌 *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 及び No. 19H05459）による支援を受けて行われた。

4. 発表内容：

① 研究の背景

1990年代初頭に商品化されたリチウムイオン電池は、現在でも最も優れた二次電池とされている。その性能を超えるべく、多様な次世代型二次電池概念の基礎研究が行われてきたが、いずれも実用化開発段階に至らず、リチウムイオン電池の概念的優位性が再認識されつつある。一方、リチウムイオン電池の唯一の欠点とされるのが安全性である。他の二次電池と比べると圧倒的に高電圧（2.4~3.8 V）であるため、耐電圧性に優れる有機電解液が採用されているが、その燃焼性・引火性の高さが問題となっている。高度な安全対策が施されているものの、過充電や破砕などの誤使用により一旦熱暴走が起これば、有機電解液に引火し、甚大な火災・爆発事故を引き起こす例が報告されている。

リチウムイオン電池用電解液は、商品化の際に高度な最適化が行われ、炭酸エチレン（EC）や炭酸ジメチル（DMC）等の炭酸エステル系混合溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1 mol/L程度溶解したものが採用されている。特に、五角形構造（五員環）を持つECは、黒鉛等の炭素系負極の表面で還元分解し、solid electrolyte interphase（SEI）と呼ばれる保護膜を形成し、更なる電解液成分の還元分解を抑制するものとして必須とされている。一方、電解液の燃焼性を下げるため、リン酸エステル類に代表される難燃剤の添加が広く検討されてきたが、繰り返し充放電性能が大きく低下するため、採用が見送られてきた。また、異なるアプローチとして、電解液を固体にした全固体リチウムイオン電池が注目を集めているが、点接触となる電極/電解質（固体/固体）界面の制御が困難であることに加え、安全性（不燃性・無毒）と性能（イオン伝導度）を兼ね備えた固体電解質材料の開発には至っていない。結果として、リチウムイオン電池用電解液は、商品化から30年近く経過した現在でもその基本組成は変わっておらず、炭酸エステル類に代わる難燃性かつ機能性の電解液材料を開発する価値は極めて高い。

② 研究内容

東京大学大学院工学系研究科の山田淳夫教授と東京大学大学院理学系研究科の中村栄一特任教授らのグループは、ECに代わる多機能溶媒の設計・合成に成功した（図1）。この溶媒は、ECと同様の五員環構造を有するフッ素化リン酸エステル（TFEP）であり、ECの特徴であるSEI保護膜形成能力、リン酸エステルの特徴である難燃性、更にはフッ素化溶媒の特徴である高い酸化耐性の全てを兼ね備えた合理的な分子構造を有する（図2）。電解液溶媒として採用することで、従来リン酸エステル系溶媒では不可能とされてきた黒鉛負極の可逆的充放電反応が可能となり、かつ商用電解液を用いた場合よりも良好な繰り返し充放電特性が得られた（図3）。また、リチウム基準4.9 Vの高い酸化耐性を示すとともに、商用の LiPF_6 以外のリチウム塩を用いた場合に問題となる正極アルミニウム集電体の酸化腐食も抑制可能であることが分かった（図4）。その結果、リチウム基準4.7 Vの反応電位を示す次世代高電位正極の安定な繰り返し充放電も可能であった（図5）。一方、安全面に関しても、TFEPを導入することで自己消火時間がゼロとなり、難燃性が付与されることが分かった。

この多機能溶媒は、リチウムイオン電池の約30年の歴史の中で初めて見いだされたECの代替溶媒である。溶媒自身が多機能であるため、当グループが取り組んでいる“濃い”電解液（高濃度電解液）とする必要もない。したがって、既存の電池生産ラインをそのまま使用可能であり、現在研究開発中の次世代型材料を含むほぼ全ての正極・負極材料に対して直ちに実証試験が可能である。

③ 社会的意義・今後の予定

分子の構造的特徴と機能を結びつけた合理的な電解液設計戦略が提示されたことで、二次電池材料の開発は新たな展開を迎える。本研究に端を発した有機合成化学者の本格参画によって、従来の試行錯誤あるいはコンビナトリアル手法に基づく材料探索から、必要とされる機能をターゲットとした合理的分子材料設計が二次電池分野における主要戦略となる。その一例として本研究で開発した新規電解液は、商用電解液と同等のバルク特性を有しているながら、当初の分子設計思想の通り、燃焼性、耐電圧性、及び寿命において顕著な優位性を示している(図6)。特に、高電圧耐性に基づく充電上限電圧の大幅な引き上げや次世代高電位正極材料の採用に加えて、材料レベルで高度な安全性が確保されることで、安全機構の簡素化ひいては撤廃にもつながり、電池システム全体での大幅なエネルギー密度の向上が視野に入る。したがって、リチウムイオン電池の安全性、エネルギー密度及び寿命を同時にかつ劇的に向上させる可能性があり、従来の小型携帯機器用の電池技術では対応できなかった電気自動車やスマートグリッド用途での実用に耐え得る大型二次電池としての大規模展開が期待される。

今後は、本研究で開発した電解液の実用化に向けた課題抽出及び解決を行うとともに、合理的分子設計戦略に基づく更なる高機能電池材料の開発を進めていく予定である。

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 及び No. 19H05459)による支援を受けて行われた。

5. 発表雑誌:

雑誌名: *Nature Energy* (2020年3月2日オンライン)

論文題目: A cyclic phosphate-based battery electrolyte for high-voltage and safe operation

著者: Qifeng Zheng, Yuki Yamada, Rui Shang, Seongjae Ko, Yun-Yang Lee, Kijae Kim, Eiichi Nakamura*, Atsuo Yamada*

DOI 番号: 10.1038/s41560-020-0567-z

アブストラクト URL: <https://www.nature.com/articles/s41560-020-0567-z>

6. 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)

7. 用語解説:

(注1) 電解液

二次電池の正極と負極の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、正極・負極間に高い電圧がかかっても分解しにくい有機電解液が採用されている。具体的には、負極を保護する膜を作ることができる炭酸エステル系の有機溶媒が必須とされているが、燃えやすいという特徴があるため、火災・爆発事故の最大のリスク要因となっている。

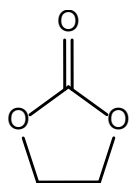
(注2) リチウムイオン電池

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。他の二次電池と比べて高電圧(2.4-3.7V)かつ高エネルギー密度であるため、スマートフォン・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

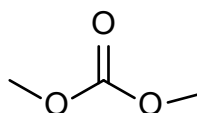
池、更には電力貯蔵用など大型用途としての大規模普及が期待されており、高エネルギー密度、長寿命に加えて、高度な安全性の確保が要求されている。

(注3) 炭酸エステル類

リチウムイオン電池用電解液溶媒。炭酸エチレン (EC) 等の環状構造のものと炭酸ジメチル (DMC) 等の鎖状構造のものがある。このうち、五角形 (五員環) 構造を有する EC は、負極の表面に solid electrolyte interphase (SEI) と呼ばれる保護膜を形成することができるとされている。



炭酸エチレン (EC)



炭酸ジメチル (DMC)

(注4) “濃い” 電解液 (高濃度電解液)

過去に当研究グループが提唱した新たな電解液系。従来の 1 mol/L 程度の電解液と比べて、極めて高い濃度 (概ね 3 mol/L 以上) 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、従来の電解液にはないさまざまな新機能を示す。シンプルでありながら著しい性能向上や問題解決につながる有望技術として、昨今急速に注目を集めている。一方、高濃度化に伴う粘度上昇や高コスト化が実用化に向けた課題となっている。詳細については、下記プレスリリースを参照。

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

2016年6月プレスリリース：<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201606>

2016年8月プレスリリース：<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201608>

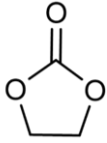
2017年11月プレスリリース：<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201711>

2019年3月プレスリリース：<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201903>

8. 添付資料：

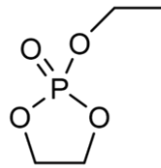
カラー版は URL 参照 <http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/202002>

炭酸エチレン (EC)



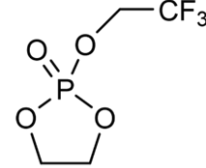
○ SEI形成
× 可燃性

環状リン酸エステル



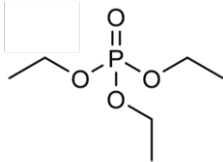
○ SEI形成
○ 難燃性

フッ素化環状リン酸エステル (TFEP)



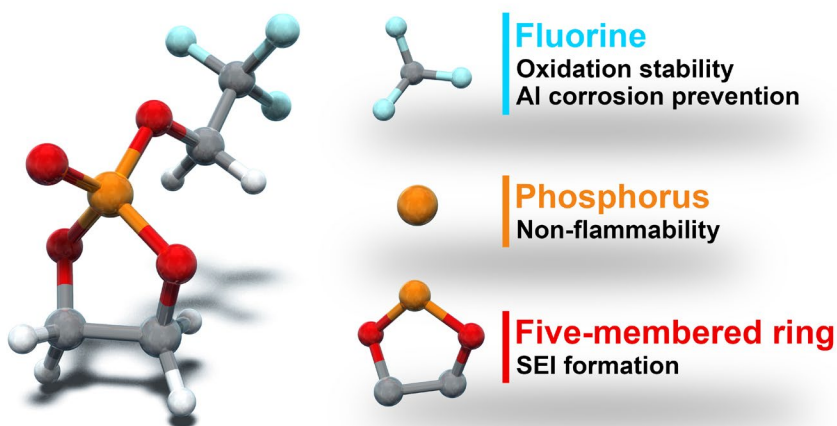
○ SEI形成
○ 難燃性
○ 酸化耐性
○ Al腐食抑制

リン酸エステル

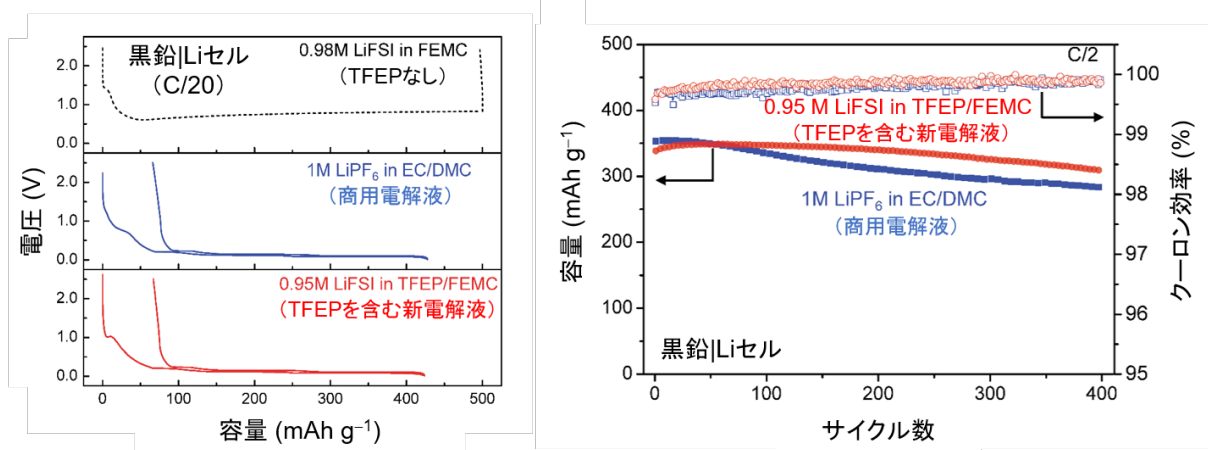


× SEI形成不可
○ 難燃性

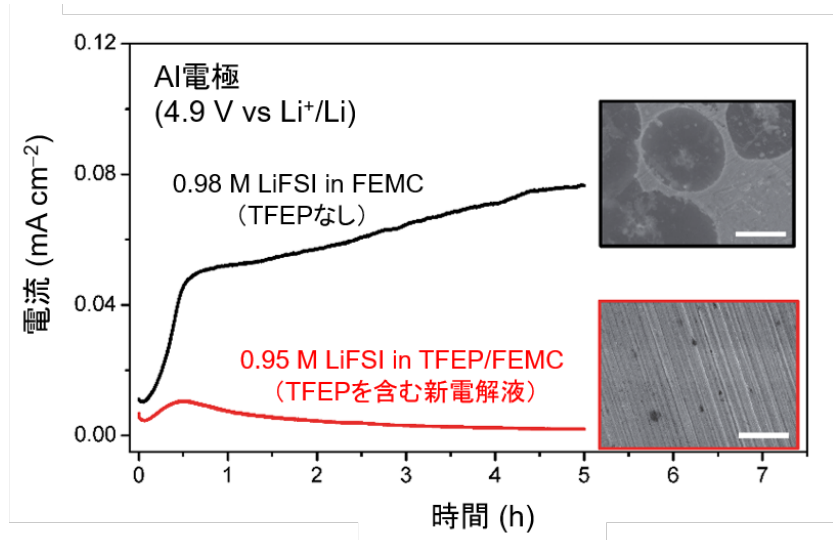
(図1) 溶媒分子の設計。負極への SEI 保護膜形成能力のある EC と難燃剤として使われるリン酸エステルの分子構造を融合することで、両者の機能を兼ね備えた溶媒となる。更にフッ素化することで、酸化耐性及び Al 腐食抑制機能が付与される。



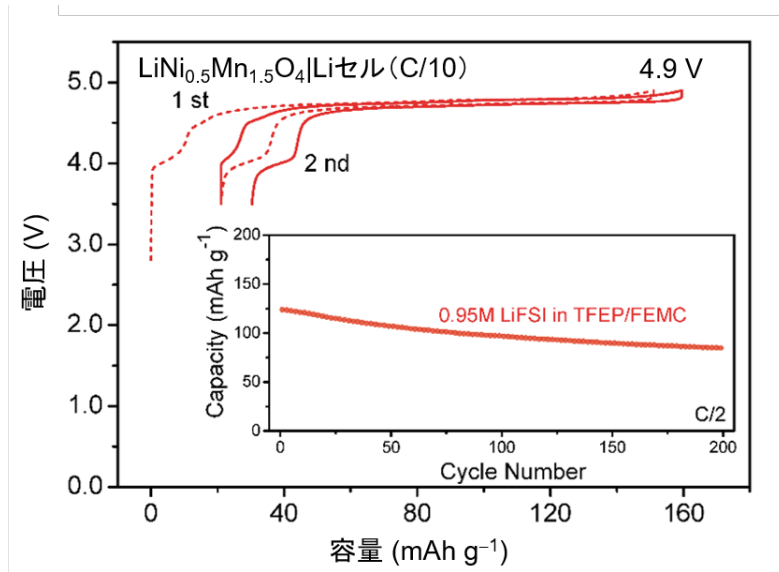
(図2) 溶媒の分子構造と機能。五角形（五員環）構造による負極 SEI 保護膜形成、リン元素による難燃性、フッ素化部位による高酸化耐性及びアルミニウム腐食抑制の各機能を有する合理的な分子構造である。



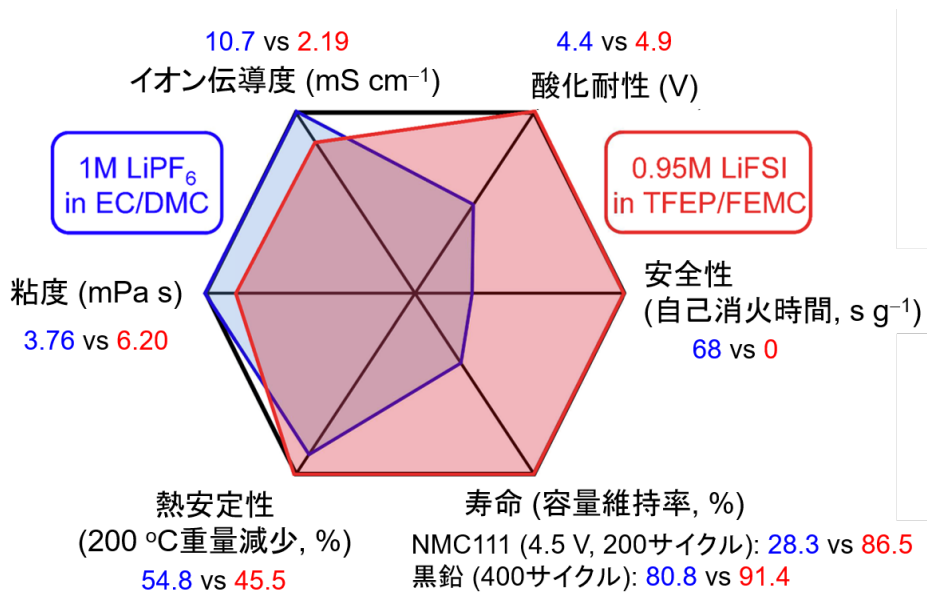
(図3) 黒鉛負極の充放電曲線(左)及びサイクル特性(右)。共溶媒として用いたフッ素化鎖状炭酸エステル(FEMC)のみからなる電解液(左図上、TFEPなし)の場合、充電ができないのに対し、設計したTFEP溶媒を含む新電解液(左図下)とすると、商用電解液(左図真ん中)と同様に可逆的な充放電が可能となる。また、繰り返し充放電試験(右図)においては、商用電解液を上回るクーロン効率及び容量維持率を示す。黒鉛負極上には、TFEP由来のSEI被膜が形成されることが確認されている。



(図4) 正極アルミニウム集電体の高電位(4.9 V)における酸化挙動及び走査型電子顕微鏡写真(挿入図)。共溶媒として用いたFEMCのみからなる電解液(図中上段、TFEPなし)の場合、時間とともに電流値が増加し、アルミニウムの酸化腐食が起こる。これは、リチウム塩としてリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)を採用した場合に一般的に観察されるものである。一方、設計したTFEP溶媒を含む新電解液(図中下段)では、アルミニウムの不働態化反応が起こり、腐食が抑制される。



(図5) 次世代高電位正極 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の充放電曲線及びサイクル特性 (挿入図)。設計した TFEP 溶媒分子の高い酸化耐性及びアルミニウム集電体腐食抑制効果により、良好な繰り返し充放電特性が得られる。



(図6) 設計した TFEP を含む新電解液 (右) と商用電解液 (左) の各種性能の比較。新規電解液は、商用電解液と同等のイオン伝導度、粘度、及び熱安定性を保ちつつ、酸化耐性、安全性、及び寿命で顕著な優位性を示す。