



東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO



京都大学
KYOTO UNIVERSITY



“火を消す” 高性能電解液を開発 —絶対に発火しない長寿命電池の実現へ—

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（日本学術振興会特別研究員）

館山佳尚（物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 グループリーダー）

袖山慶太郎（物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 主任研究員）

2. 発表のポイント

- ◆消火機能を備える有機電解液（注1）を開発した。
- ◆この電解液は、既存の可燃性有機電解液と同等以上の高い電圧耐性を有し、リチウムイオン電池（注2）やナトリウムイオン電池（注3）の長期充放電サイクルを可能にする。
- ◆発火・爆発事故の主原因とされてきた有機電解液に消火機能を与えることで、格段に安全かつ高エネルギー密度の新型電池開発の加速が期待される。

3. 発表概要：

現在、二次電池の高エネルギー密度化を目指し、リチウムイオン電池の派生型や次世代型を含むさまざまな二次電池の研究が活発に行われている。一方で、可燃性の有機電解液に起因するリチウムイオン電池の発火・爆発事故が多く報告され、二次電池の市場・用途拡大の大きな阻害要因となっている。更なる高エネルギー密度化や大型化は必然的に発火リスクを高めることになるため、従来技術の延長線上にはない新たな発想による二次電池の安全対策が強く求められている。加えて、電気自動車やスマートグリッド用電池には10年以上の長寿命が要求されるため、数年の製品寿命を前提とした現状の携帯機器用の電池技術では十分に対応できない。

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、袖山慶太郎主任研究員らとの共同研究により、消火機能を備える高性能有機電解液を開発した（図1）。この電解液は、難燃性の有機溶媒と電解質塩のみから構成され、引火点（注4）を持たない。加えて、200℃以上への温度上昇時に発生・拡散する蒸気も消火剤となることから、電池の発火リスクを広範囲にわたって積極的に低減する。一方、従来電解液成分として必須とされてきた可燃性の有機溶媒を一切使用していないにもかかわらず、リチウムイオン電池及びナトリウムイオン電池の長期に渡る極めて安定な繰り返し放電を実現した。

本研究により、これまで二次電池の発火・爆発事故の主原因とされてきた有機電解液が、消火機能を発揮する安全対策の切り札となり得ることが示された。これにより、従来解決不可能なジレンマとされてきた二次電池の高エネルギー密度化・大型化と高

度な安全性の確保の両立が可能となる。加えて、格段の長寿命化の可能性も示されており、電気自動車やスマートグリッド用途に向けて実用に耐え得る新型二次電池開発が加速される。

本研究成果は、2017年11月27日付の英国学術雑誌 *Nature Energy* 電子版に掲載される。なお、本研究の一部は、文部科学省元素戦略プロジェクト〈研究拠点形成型〉「京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点ユニット」（研究代表者：田中庸裕 京都大学大学院工学研究科教授）による支援を受けて行われた。

4. 発表内容：

① 研究の背景

現在最も優れた二次電池とされるリチウムイオン電池を超えるべく、多様な研究開発が行われている。これらは、リチウムイオン電池の基本原理に対して次世代型と派生型に大別される（図2）。主として高エネルギー密度化を志向した次世代型としては、空気電池、硫黄電池、陰イオン移動型電池、多価イオン電池などが挙げられる。一方、低コスト化や安全性確保、形状柔軟性等の付加価値付与に向けた派生型としては、電気の運搬を担うイオンや電解質媒体を変更したナトリウムイオン電池、イオン液体電池、水系電池、ポリマー電池、全固体電池などが検討されている。派生型の中で最もシンプルでありながら、生産性を犠牲にせず総合性能の劇的向上が可能な新しい方向性として、従来よりも電解質塩を多く溶かした高濃度電解液とこれを適用した二次電池開発が急速に注目を集めている。

二次電池に採用される有機電解液の電解質塩濃度は、イオン伝導性が最大となる1リットル当たり1モル程度が最適値とされてきた。この前提で選択された特定のリチウム塩と有機溶媒の組み合わせ（ヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 と炭酸エステル系溶媒）が、リチウムイオン電池の商品化以降25年以上にわたって一貫して採用され続けている。このような状況の中、2014年に当研究グループによって、1リットル当たり3モル程度以上に電解質塩を高濃度化することで、(i) イオン・溶媒分子の並び方が全く別物となり基本的な性質が大きく変化すること、(ii) LiPF_6 と炭酸エステル以外の多様な塩と溶媒の組み合わせでも実用的な性能を発揮可能になること、

(iii) 従来の電解液にはないさまざまな電解液機能を発現することが報告された（2014年3月24日プレスリリース：<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201403>）。以降、電位窓拡大による4.6V級電池、急速充放電、副反応防止、輸率向上、超3V動作水系リチウムイオン電池などが次々と達成されてきた（*Nature Energy*, 1, 16129 (2016) ; *Nature Commun.*, 7, 12032 (2016) ; *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 5039 (2014) など参照）。このように、新たに開拓された材料の多様性と、これにより初めて実現される新機能への期待により、電解液開発は数年前とは全く異なる新たな局面を迎えている。

② 研究内容

本研究グループは、高濃度電解液特有の設計多様性を生かすべく更なる材料探索を行い、消火機能を備える高性能有機電解液を開発した。一般的な商用有機電解液は消防法で灯油や軽油と同グループに分類（注5）される引火性の液体（引火点40°C以下）であり、電池の火災・爆発事故の主原因となっているのに対し、本研究で開発した有機電解液は難燃性と消火機能を有するばかりでなく（[Nature Energy ウェブサイト](#)

[Supplementary Video 3 参照](#))、引火点そのものを持たない。加えて、200°C以上への温度上昇時に発生・拡散する蒸気も消火剤となることから ([Nature Energy ウェブサイト Supplementary Video 2 参照](#))、電池の発火リスクを広範囲にわたって積極的に低減する (図3)。この特殊な消火機能は、従来検討されてきた難燃性溶媒の添加だけでは得ることができず ([Nature Energy ウェブサイト Supplementary Video 1 参照](#))、開発した有機電解液が難燃性の有機溶媒と電解質塩のみから構成され、可燃性の炭酸エステル系溶媒を一切含まないことにより初めて実現されたものである。一方、負極の安定作動のためには炭酸エステル系溶媒が必須とされていたが、開発した有機電解液中では、リチウムイオン電池及びナトリウムイオン電池用炭素負極が 1,000 回以上 (時間にして連続 1 年以上) の繰り返し充放電を行ってもほとんど劣化しないことが分かった (図4及び図5)。さらに、正極との適合性も良好であり、商用リチウムイオン電池 (3.8 V) を超える高電圧 4.6 V 級リチウムイオン電池や、元素戦略的に有利な 3.2 V 級ナトリウムイオン電池の安定充放電にも成功し、電圧耐性が十分に高いことも確認されている。従って、現在研究開発中のほぼすべての正極・負極材料に対して直ちに実証試験が可能である。本研究で開発した新規有機電解液は、これまでトレードオフの関係とされてきたエネルギー密度と安全性を両立した新型二次電池の開発を加速させるばかりでなく、電池の格段の長寿命化が前提となる電気自動車やスマートグリッド用途への本格展開へ道を拓くものである。

③ 社会的意義・今後の予定

高度な安全性の確保は、二次電池の市場拡大、用途拡大における最も重要な課題である。特に、可燃性の有機電解液が主原因とされる発火・爆発事故のニュースは後を絶たず、抜本的な対策が望まれている。しかし、貯蔵するエネルギーが増えれば増えるほど発火リスクは必然的に高くなる。したがって、電池の大型化やエネルギー密度増大は安全性確保と相反する方向性であり、同時には実現できないとの前提での開発を強いられてきた。このことは、放熱確保のための電池形状やサイズの制限、熱暴走防止のためのマネジメントシステムへの負担増、何重もの機械的・化学的シャットダウン機構の追加等の必要性に加え、充電カットオフ電圧や最大電流の制限、高エネルギー密度電極材料の採用見送りなど、電池のトータル性能の妥協的抑制にもつながってきた。加えて、電気自動車やスマートグリッド用電池には 10 年以上の長寿命が要求されるため、数年の製品寿命を前提とした現状の携帯機器用の電池技術では十分に対応できない。

本研究により、これまで発火・爆発事故の諸悪の根源とされてきた有機電解液が、最も有効な安全対策の切り札となり得ることが示された。これにより、安全な高エネルギー密度電池や大型電池開発における考え方の前提が、“受動”から“能動”へと覆ることになる。単なる難燃化に留まらず、発火リスクの高まる高温における消火性蒸気の発生により抜本的・能動的にリスク要因が排除された状況下では、電池形状やサイズの制限解除、マネジメントシステムの簡素化、外付け安全機構の撤廃、最大電流やカットオフ電圧等の制限緩和、高エネルギー密度・高反応性の電極材料の新規採用等、電池セルおよび電池システムのエネルギー密度を大幅に向上させる様々な攻めの施策が可能となる。格段の長寿命化の可能性も合わせて示されており、電気自動車やスマートグリッドへの実用に耐え得る新型二次電池開発が加速される。

これまで、二次電池に適用可能な電圧耐性を有する電解液・電解質に付与される化学的安全機能は“難燃性”が限界であった。それに対し本研究では、有機電解液が消火機能という能動性をまとい、安全性を積極的に付与する新機能部材に変貌し得ることが示された（図6）。いわば電池の中に大量にあった燃料がすべて消火液に置き換えるようなものであり、電池のエネルギー密度やサイズに関わりなく、単純に消火性有機電解液を使用することで安全な電池が実現する可能性がある。これにより、数十年来解决不可能なジレンマとされ、さまざまな古典技術の積み重ねで結局達成できなかった電池の高エネルギー密度化・大型化と高度な安全確保の両立が実現する。また、電解液を変更するだけであるため、現行技術と同等の公平な条件下での特性比較が可能であり、効率的な開発展開が期待される。

今後、機能発現の本質の科学的追究と、そこから導かれる指針に基づくさらなる高機能電解液の探索を継続するとともに、実用化に向けた産業展開を積極的に行っていく。

また、東京大学は、本年6月30日に指定国立大学としての指定を受けたが、その指定にあたっての構想の中で、「個を活かし人類全体が調和的に発展する社会の創造」という目指すべき未来ビジョンを掲げ、また、その推進組織として「未来社会協創推進本部」を発足させたところである。より良い人類社会づくりにおける本技術の意義の大きさを踏まえ、その社会実装に向けた組織的な支援を行っていく。

本研究成果の一部は、文部科学省元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>「京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点ユニット」（研究代表者：田中 庸裕 京都大学大学院工学研究科教授）による支援を受けて行われた。

5. 発表雑誌：

雑誌名： Nature Energy (2017年11月28日オンライン)

論文タイトル： Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries

著者： Jianhui Wang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Eriko Watanabe, Koji Takada, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada*

DOI番号： 10.1038/s41560-017-0033-8

アブストラクト URL： <https://www.nature.com/articles/s41560-017-0033-8>

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)

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)

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、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。有機電解液は可燃性の有機溶媒を大量に含んでいるため、電池の発火・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。他の二次電池と比較して高電圧（2.4-3.8 V程度）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、可燃性の有機電解液に起因する発火・爆発事故が相次いで報告され、更なる高エネルギー密度化と同時に、高度な安全性の確保が強く求められている。

(注3) ナトリウムイオン電池

リチウムイオン電池のリチウムをナトリウムに置き換えた派生型の一つ。ナトリウムはリチウムよりも資源的に豊富で安価であることから、電力貯蔵や電気自動車など大型用途に適した二次電池として近年活発な研究が行われている。リチウムイオン電池と比べると、特に負極側において高度な充放電可逆性を確保することが難しく、適した有機電解液の探索が広く行われている。一方、主として大型用途への応用が期待されているため、リチウムイオン電池と同様に高度な安全性の確保が最重要課題の一つとなっている。

(注4) 引火点・発火点

引火点は液体を加熱しその付近に火源を近づけて引火するようになる最低温度。燃料などさまざまな液体の火災危険性を表す代表的な値である。一方発火点は物質を空気中で加熱するとき、火源がなくとも発火する最低温度で、硫黄 232℃、硫化水素 260℃、軽油 250℃、灯油 255℃、ガソリン 300℃、プロパン 432℃等が代表的な値である。今回開発した電解液は引火点や発火点を迎える前に、200℃付近で気化し消火剤となる。

(注5) 消防法による分類

液体の火災危険性はその引火点（火源を近づけて引火する温度）によって分類されている。商用リチウムイオン電池で用いられている有機電解液は引火点が40℃以下であり、第四類引火性液体第二石油類に分類される。これは、灯油や軽油と同類である。

8. 添付資料：

カラー版は URL 参照 <http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201711>



図1 研究成果のイメージ図

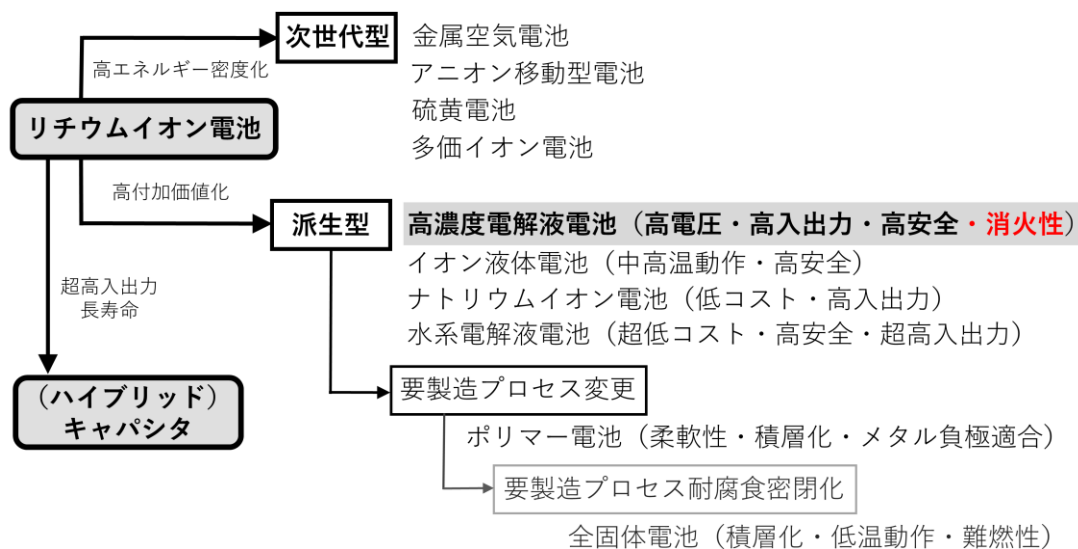


図2 二次電池研究開発の俯瞰図。現在の研究開発の方向性は、主として i) 次世代型と ii) 派生型に分類される。高濃度電解液技術は、派生型の中で最もシンプルでありながら、生産性を大きく損なうことなく総合性能の劇的向上が可能な新たな方向性として注目を集めている。

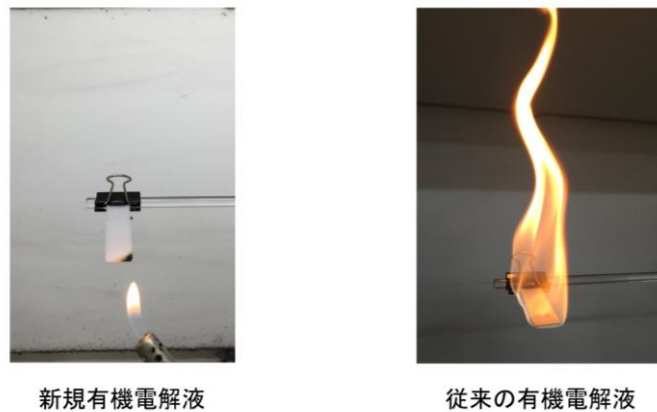


図3 電解液を浸透させたセパレータの燃焼性。従来の有機電解液が激しく燃焼するのに対し、新開発の有機電解液は火源を近づけても引火しない。火源に噴霧することで消火することもできる ([Nature Energy ウェブサイト Video 3](#))。また、電池の発火リスクの高まる高温では消火性の蒸気を発生する ([同ウェブサイト Video 2](#))。

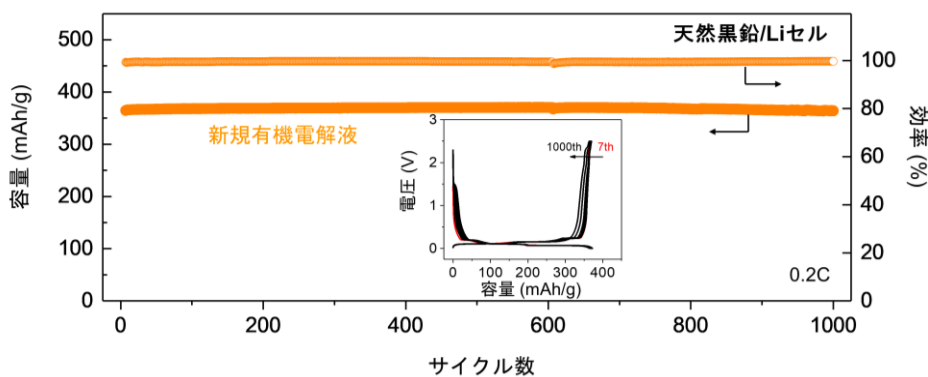


図4 リチウムイオン電池の黒鉛負極の充放電サイクル特性。新開発の消火性有機電解液を使用すると 1,000 回以上 (連続 13 ヶ月以上) の繰り返し充放電を行ってもほとんど容量が劣化しない。

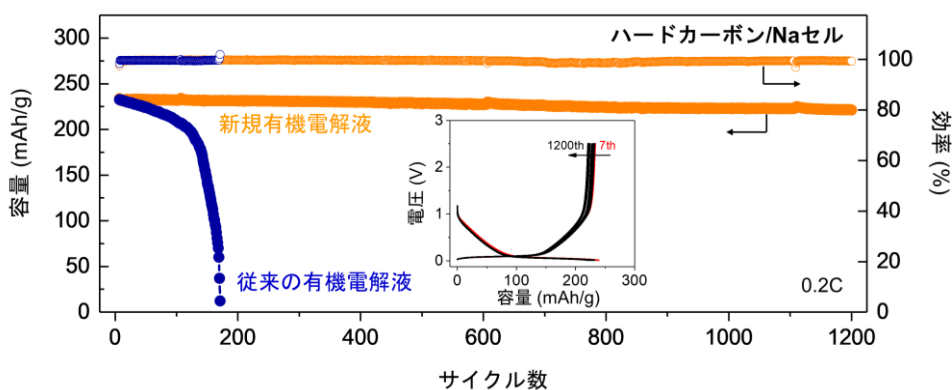


図5 ナトリウムイオン電池のハードカーボン負極の充放電サイクル特性。従来の炭酸エステル系有機電解液では 100 回以上の繰り返し充放電で容量が大きく劣化するのに対し、新開発の消火性有機電解液を使用すると 1,200 回以上 (連続 15 ヶ月以上) の繰り返し充放電を行ってもほとんど容量が劣化しない。

有機電解液

諸悪の根源から一気に安全確保の切り札へ

従来の有機電解液 固体電解質 イオン液体 **先進有機電解液**

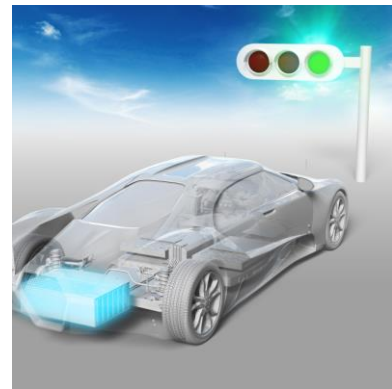
可燃性



難燃性



消火性



リチウムイオン電池の限界性能大幅引き上げ

図6 本研究の意義。これまで発火事故の諸悪の根源とされてきた有機電解液が安全確保の切り札に変貌する。これにより、これまで断念せざるを得なかった高エネルギー密度化に向けたさまざまな施策が可能になる。