

濃厚電解液の総合力と将来性
—ネイチャーエナジー誌招待による総説を公表—

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 講師)
Jianhui Wang (日本学術振興会特別研究員)
Seongjae Ko (東京大学 大学院工学系研究科化学システム工学専攻 博士課程学生)
渡部 絵里子 (東京大学 大学院工学系研究科化学システム工学専攻 特任助教)

2. 発表のポイント：

- ◆ネイチャーエナジー (注1) 誌の招待による濃厚電解液 (注2、注3) 技術の総説
- ◆リチウムイオン電池が抱える問題点をほぼすべて解決可能な総合力
- ◆残された課題とその解決にむけての方向性を重点的に記述

3. 発表概要：

再生可能エネルギーの有効利用、車両電動化という世界的潮流に照らし、リチウムイオン電池を中心とする蓄電技術の重要性に対する認識が日々高まっている。電解質塩を通常よりも多量に (概ね2-5倍程度) 溶解した濃厚電解液には、これまでに知られていない多くの超機能・新機能が秘められていることが、ここ数年の東京大学大学院工学系研究科の山田淳夫教授らを中心とする研究グループにより明らかになった。極めてシンプルな施策でありながら、現状のリチウムイオン電池が抱える問題点をほぼすべて解決可能な総合力を有することから、有望技術として昨今急速に脚光を浴びている。関連する研究論文発表が世界的規模で急増している背景を受けて、英国ネイチャーエナジー誌が濃厚電解液技術に関するレビューの掲載を企画し、その依頼を受けて本論文が執筆された。

蓄電池技術についてはその高まる重要性から、研究開発の枠を超え、国家戦略、企業戦略から関連する政策、株式、広報に至るまで、さまざまな立場・視点・意図・思惑を背後に多くの情報発信がなされている。本招待論文は純粋に学術的観点からまとめられており、濃厚電解液の蓄電池技術における位置付け、利点・欠点、将来性などを、恣意性を排して客観的に理解するための指標となることを意図して執筆されている。また、既に認知が進んでいる多くの技術的利点を強調することは最小限に留め、絞られつつある問題点とその解決にむけての具体的方向性の記述に重点がおかれている。以下に全体の構成を示した上で内容を概観する。

総説：濃厚電解液の総合力と将来性

目次

1. 緒言 (1 M (注4) LiPF₆/EC 系に限定されてきた理由と問題点、濃厚系における本質的差別事項)
2. 先進機能
 - 2-1. 急速充放電 (機能性アニオン由来被膜、拡散促進機構)
 - 2-2. 高エネルギー密度 (5V 級耐電圧、集電体腐食抑制、金属負極適合性)
 - 2-3. 安定動作 (溶媒分子不活性化、溶出抑制、超安定高強度 SEI (注5)、広作動温度域)
 - 2-4. 高安全性 (不揮発性、消火機能、水系高電圧電池)
3. 課題と残された問題点
 - 3-1. 実用に向けて (高粘度、注液・エージングプロセス、コスト)
 - 3-2. 科学的理解に向けて (イオン輸送素過程、SEI 生成素過程・組成・構造)
4. 課題解決にむけた方向性
 - 4-1. 塩・溶媒選択 (多様性、広範囲探索、新機能付与)
 - 4-2. 希釈戦略 (局所配位構造保存、導電性向上、粘度抑制)
 - 4-3. ポストリチウムイオン電池 (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Al³⁺系展開時の考え方)
 - 4-4. イオン輸送機構 (超イオン性、ホッピング伝導、輸率(注6) ~ 1)
 - 4-5. 機能性界面 (SEI 組成相関)
 - 4-6. 計算科学の方法論 (先進分子動力学法、時空間多階層解析)
5. まとめ (高い総合力と先進電池への適用)

本総説は、2019年3月11日付の英国学術雑誌 Nature Energy 電子版に掲載される。

基盤となった研究成果の一部は、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、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. 発表雑誌：

雑誌名： *Nature Energy* (2019年3月11日オンライン)

論文タイトル： Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes

著者： Yuki Yamada, Jianhui Wang, Seongjae Ko, Eriko Watanabe, Atsuo Yamada*

DOI 番号： 10.1038/s41560-019-0336-z

5. 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
講師 山田 裕貴 (ヤマダ ユウキ)

6. 用語解説：

(注1) ネイチャーエナジー

2016年1月に創刊された国際的学術雑誌。創刊間もないにもかかわらず、雑誌の影響度の指標であるインパクトファクターが高く、エネルギー分野のトップジャーナルに位置づけられる。エネルギーの生成と貯蔵、供給と管理、さらにはエネルギー政策とその社会的影響まで、次世代の技術とソリューションの発展に新たな知見をもたらす自然科学、行動科学、社会科学における最先端の研究が掲載される。最近、同誌に掲載される蓄電池を扱う論文の多くが濃厚電解液に関連した内容になってきている。

(注2) 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で、電解質塩とこれを溶かす溶媒から構成される。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。さまざまな制約から、現在は電解質塩に六フッ化リン酸リチウム、溶媒にエチレンカーボネートをそれぞれ用いた、濃度1 mol/L (M)程度のもので採用されているが、さまざまな問題を抱え、電池性能を制限している。

(注3) 濃厚電解液

電解質塩の濃度を意図的に数倍に増やすことによって付加機能が付与された電解液の総称。強力な機能性保護被膜形成能力が発見された2014年以降、従来使えなかった電解質塩や溶媒の組み合わせによるさまざまな超機能・新機能の報告が相次いでおり、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。

(注4) 1 M

1 リットルの溶媒に対し1モルの電解質塩が溶解していることを意味する。

(注5) SEI

Solid Electrolyte Interphase の略称。固体(solid)である電極と液体電解液(electrolyte)の間に自発的に形成される保護皮膜のこと。

(注6) 輸率

電解液中で動くことができるイオンのうち、電池反応に関わるイオンがどれだけ動いているかの割合を示す値。この値が大きく1に近いほど、電池動作時の抵抗が小さく一様かつ敏速に反応を起こすことができる。現在使用されている電解液の輸率は0.2-0.4程度であるが、濃厚電解液では0.8程度以上にまで一気に上昇する。

(注7) 電位窓

電解液がどれだけの電圧に絶えられるかの指標。値が大きいほど高い電圧の電池を実現できる。

7. 添付資料：

参照 URL： <http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/pr/201903>

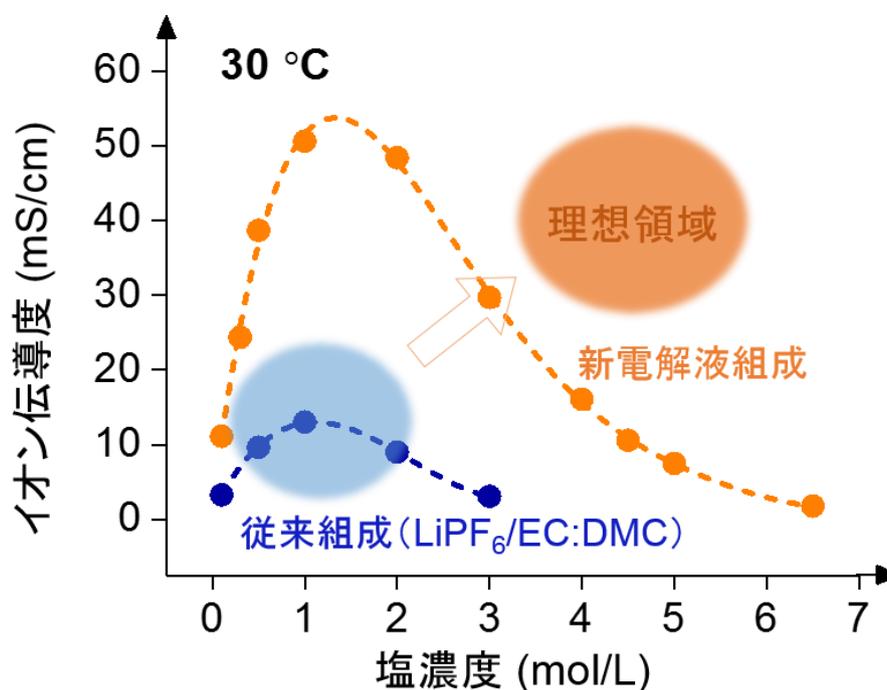


図1 イオン伝導度の塩濃度依存性

塩濃度、ひいては移動種の増加により伝導度は向上するが、粘度の上昇による運動の束縛が支配的になると低下に転ずるため、通常は最大値が得られる 1 mol/L 付近に設定される。例示のように、塩と有機溶媒の組み合わせによりイオン伝導性のみを 50 mS/cm 以上にまで高めることは容易であるが、電極保護被膜の形成能がない等、他の多くの要求事項を同時に満たすことができないため、10 mS/cm 程度の 1 mol/L LiPF₆/EC 系が商用には選択されている。一般的に電解液と呼ばれるのはこの 1 mol/L LiPF₆/EC 系であるが、その性質は本来電解液が有する多様性のごく限定された側面しか反映していない。濃厚電解液は元来の安全性・安定性に加え保護被膜形成能が非常に高く、さまざまな塩・溶媒の組み合わせが可能となるため、図中右上の領域における超機能性・多機能性を実現すべく開発が進められている。

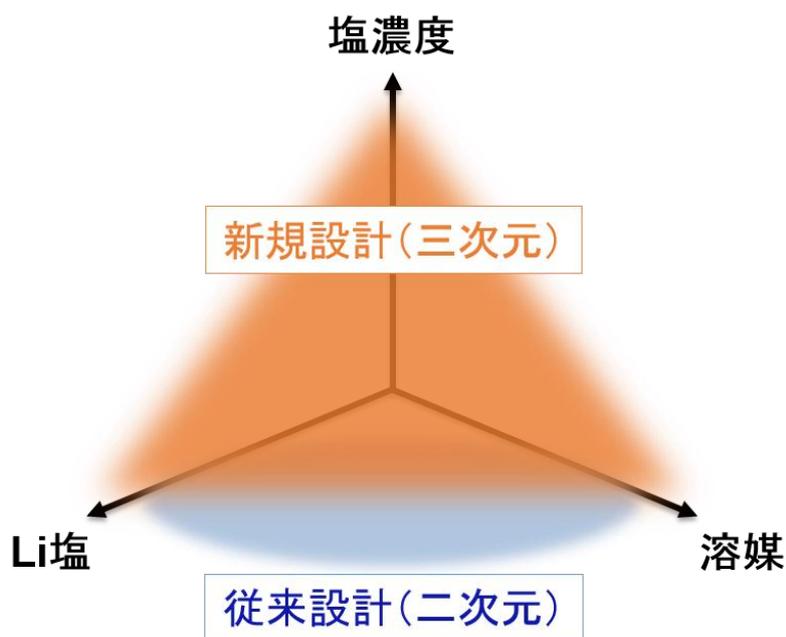


図2 電解液の濃厚化が創出する広大な機能材料探索領域。従来のイオン伝導度を優先した濃度固定での設計変数は塩と溶媒の組み合わせ（2次元探索）に限定され、安定被膜形成能に優れた1 mol/L LiPF₆/EC系に実用電解液が収斂してきた経緯がある。一方、2014年、濃度を設計変数に加える（3次元探索）ことで引き起こされる配位構造の変調が、「溶媒種によらず保護被膜形成能を大幅に高める」ことが見いだされ、これまで盲点となっていた中・高濃度領域における電解液開発が集中的に行われた。これにより、図3に示すように短期間で多くの新機能・超機能が実現され、現在も多くの研究発表が継続的に行われている。



図3 濃厚塩領域における溶液科学は古くから研究されているが、電解液としての新機能・超機能の探索と発見は2014年以降に集中しており、現在も報告が相次いでいる。短期間で実現されてきた機能は多岐に渡り、複数の機能をバランス良く高度に同時実現する系も散見されるようになってきた。特に、超高速充放電、5V級高電圧耐性、消火機能、長期安定動作といった従来得られなかった大きな付加価値は、先進蓄電池の開発と社会実装を加速する原動力になり得ると期待されている。

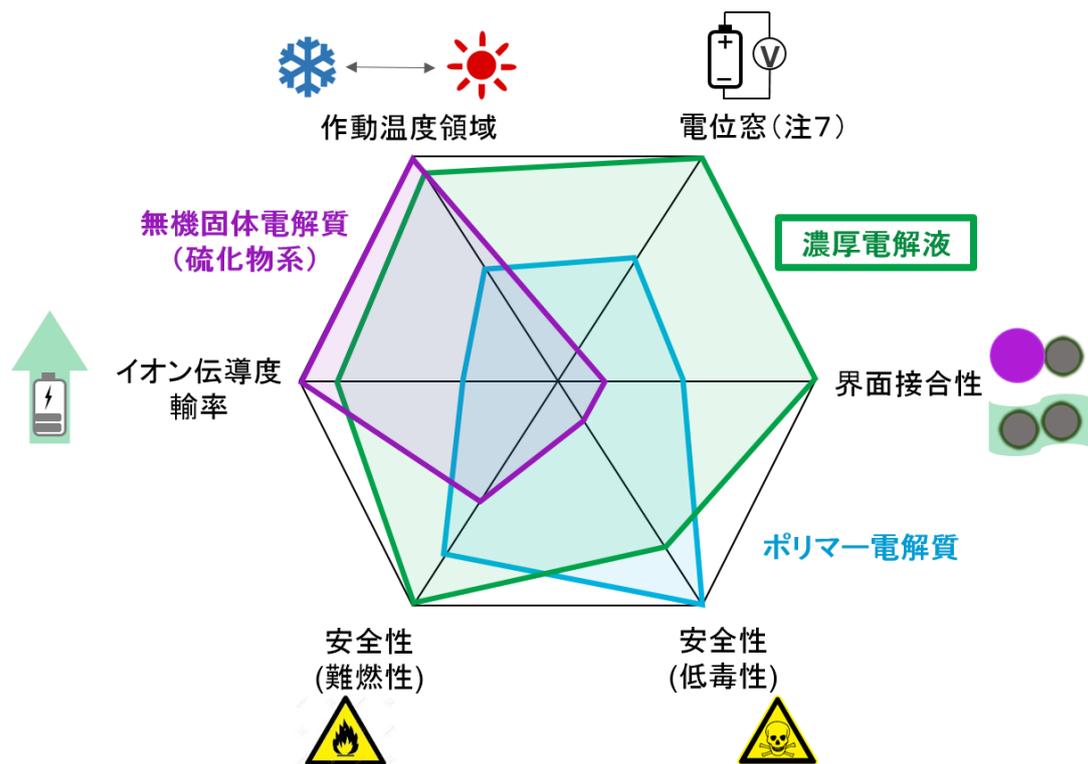


図4 多角的視点に基づく技術俯瞰図

濃厚電解液は多くの要求事項をバランス良く満たすことが可能であり、実用性が高いことがわかる。