

安全・安心な高性能蓄電池の 社会実装に向けた材料開発

山田淳夫

東京大学大学院工学系研究科



東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO

電池を大きく分類すると。。。。

一次電池

化学変化の過程が可逆的でないもの。または、可逆的ではあるが、充電してよいようには工夫されていないもの。

二次電池

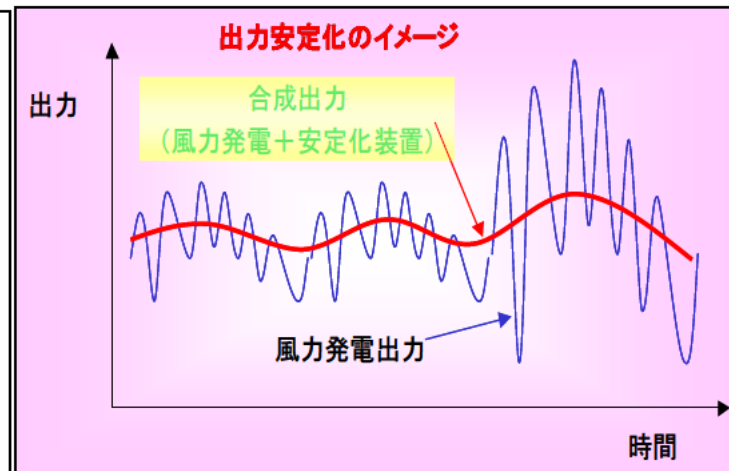
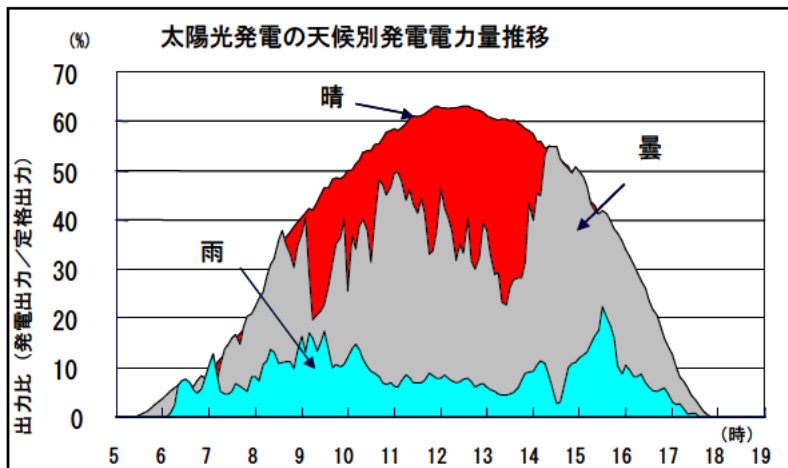
化学変化の過程が可逆的であり、かつ充電してよいように工夫されているもの。

燃料電池

反応に寄与する物質を外部から提供し、反応生成物質を外部に取り出しながら化学反応が進行し、電気エネルギーに変換させる装置

蓄電技術の重要性

- 少資源の我が国において、蓄電技術は電力（エネルギー）の有効利用および品質維持、さらには災害対策という観点から、必要かつ重要な技術である。
- 新エネルギー発電の出力不安定性を解決できる1つのツールであり、新エネルギー導入普及の加速に寄与する。

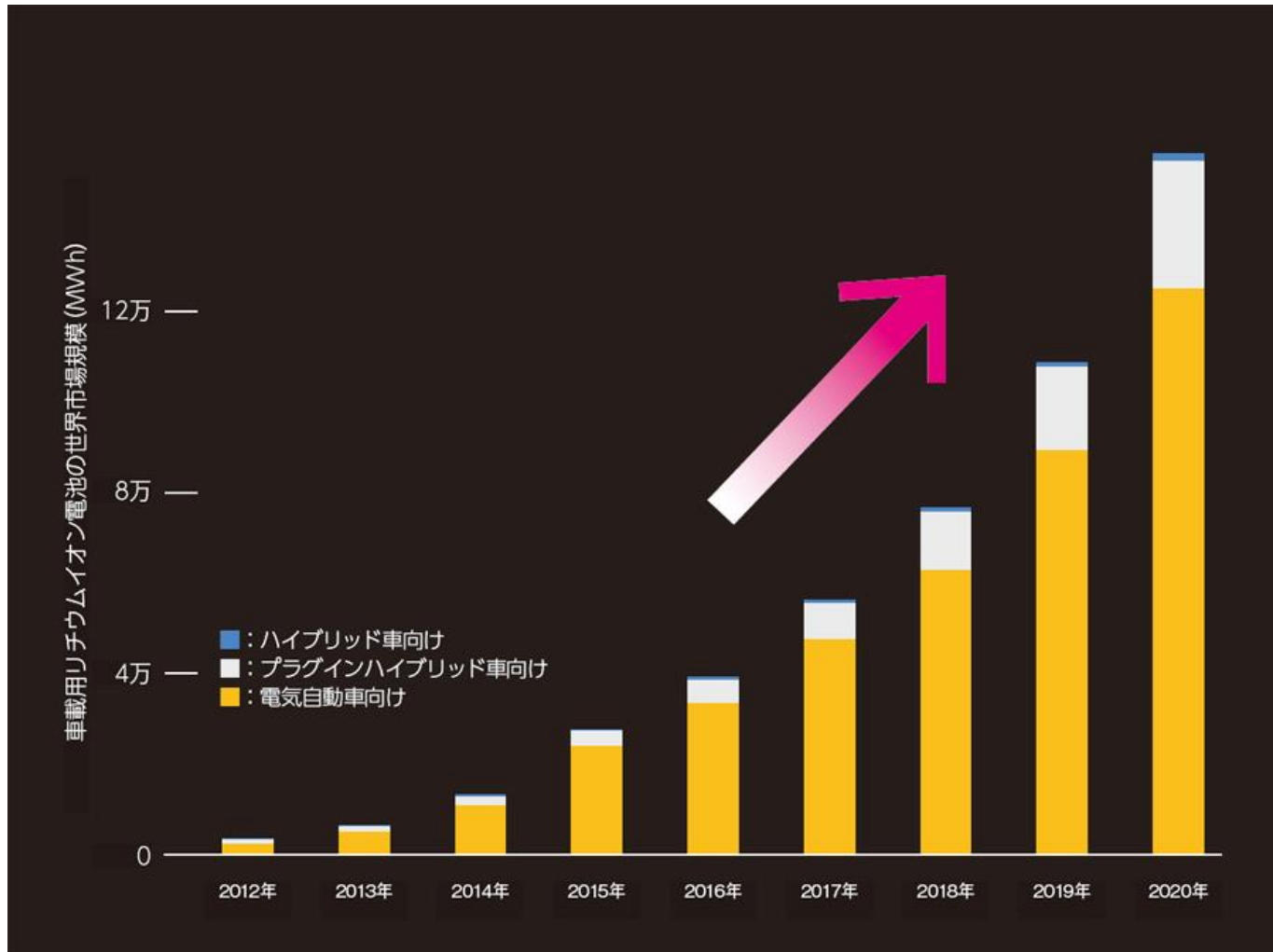


スマートハウス

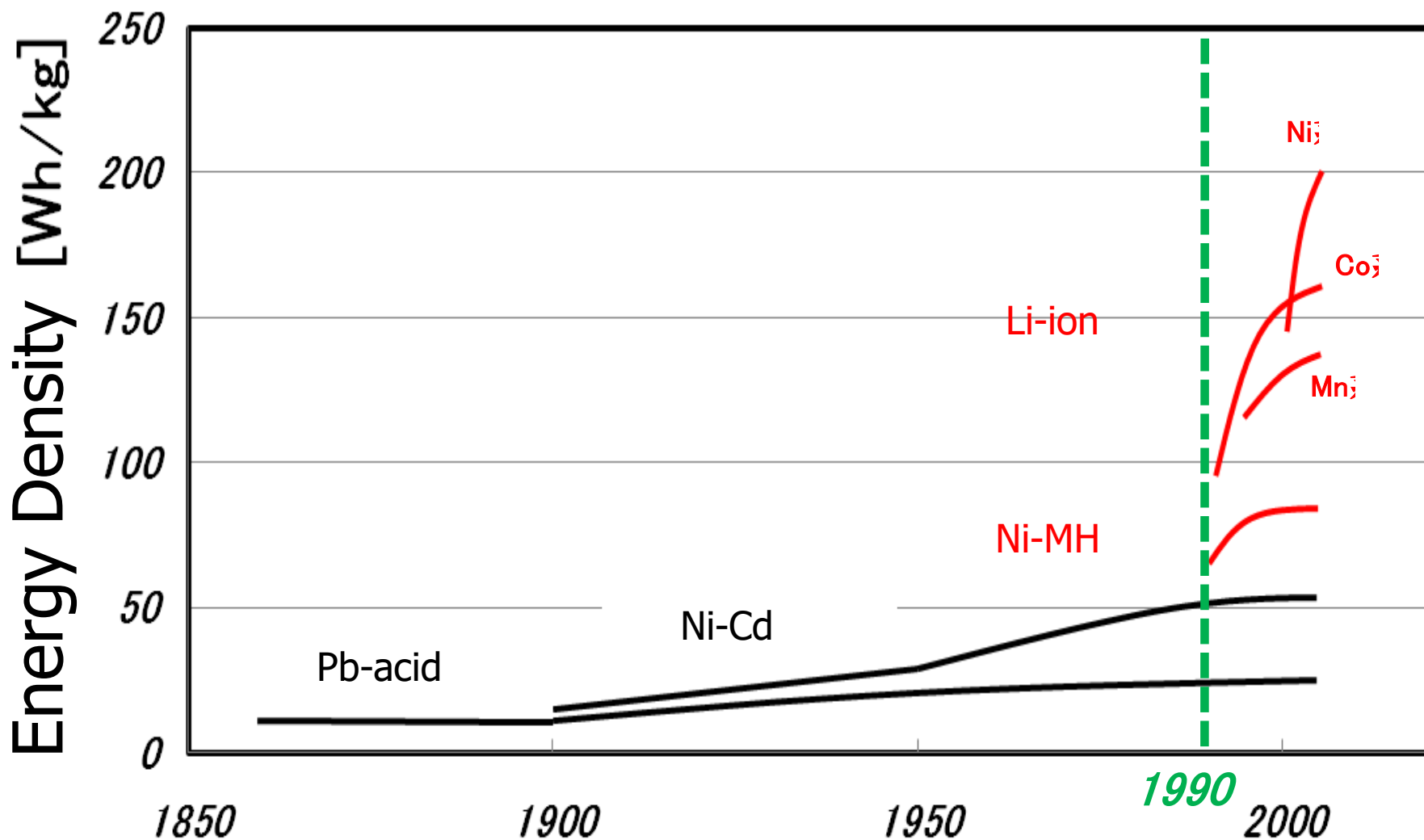


※ 家庭用燃料電池「エネファーム」の発電量とV2Hシステムの充放電量のHEMSでの計測については、一部対応していない場合があります。

EV用電池：今後4年で4倍に！

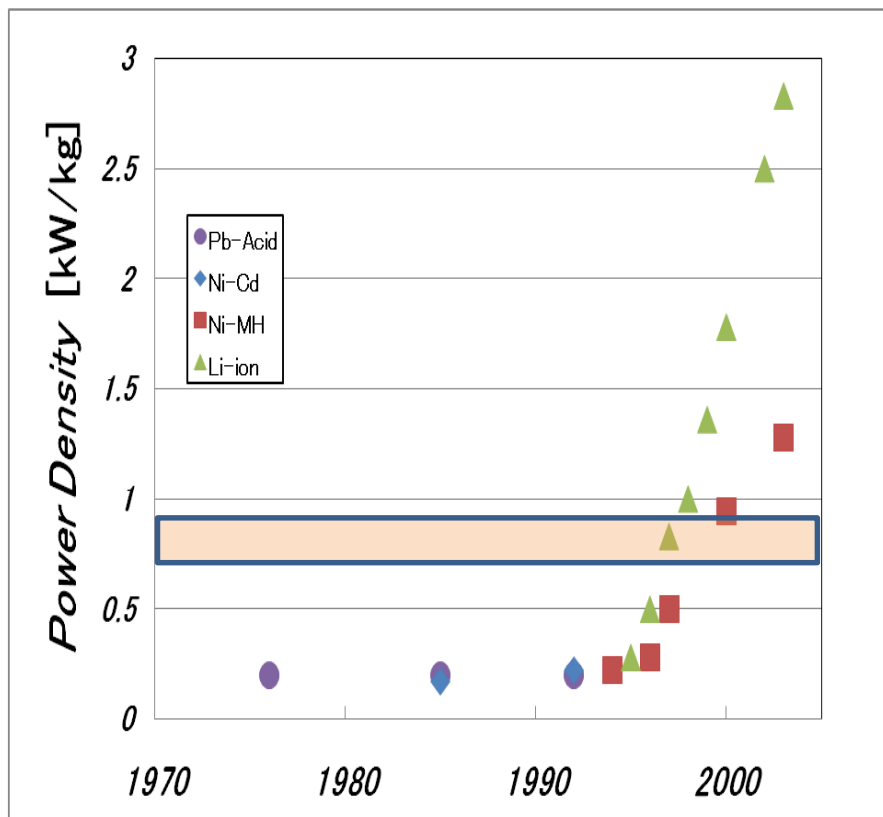


蓄電池開発の歴史 (エネルギー密度の変遷)

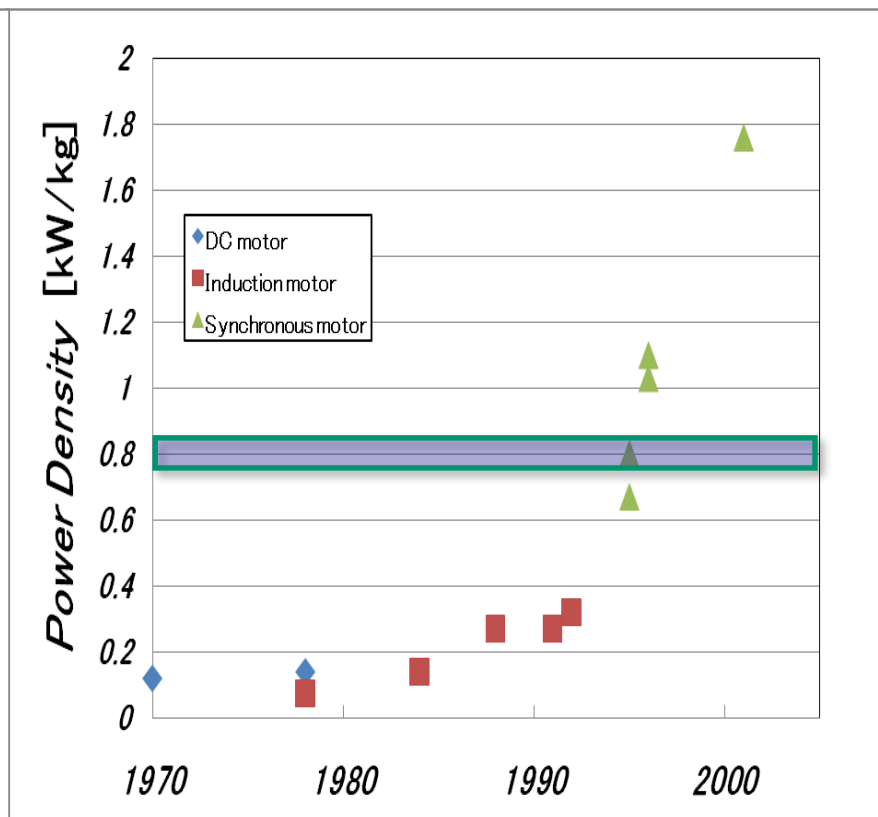


内燃機関をはるかに上回る出力密度

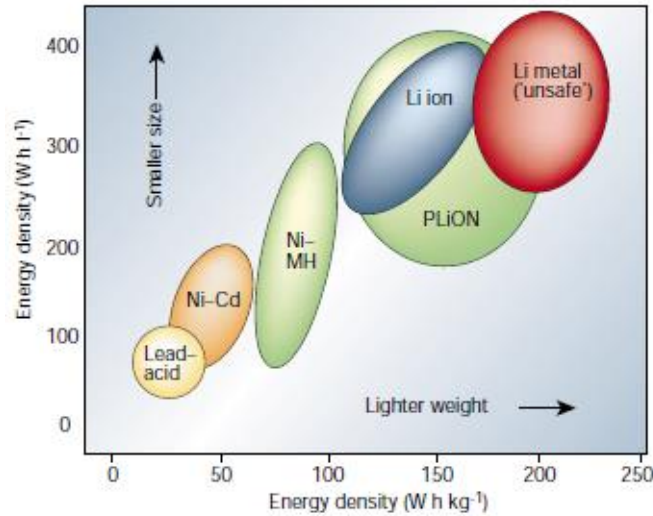
蓄電池



モーター



大型リチウム電池実現への壁



Safety ??
Cost ??
Reliability ??

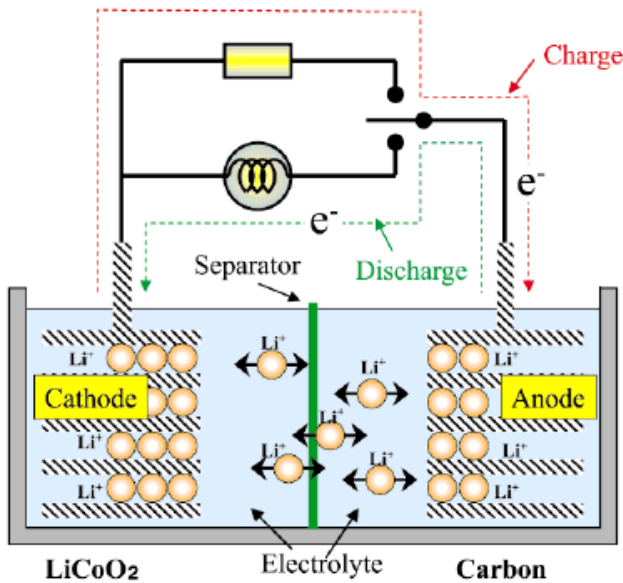
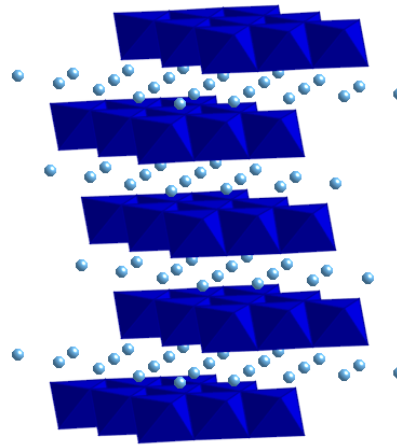
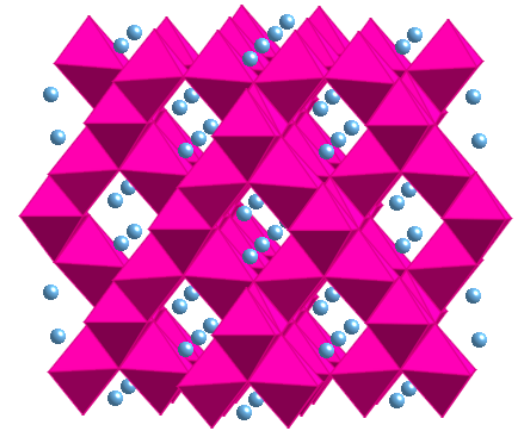


Fig. 1. Schematic of the principle of LIB.



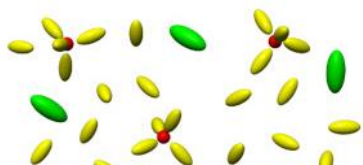
LiCoO₂, LiNiO₂
Layered rocksalt



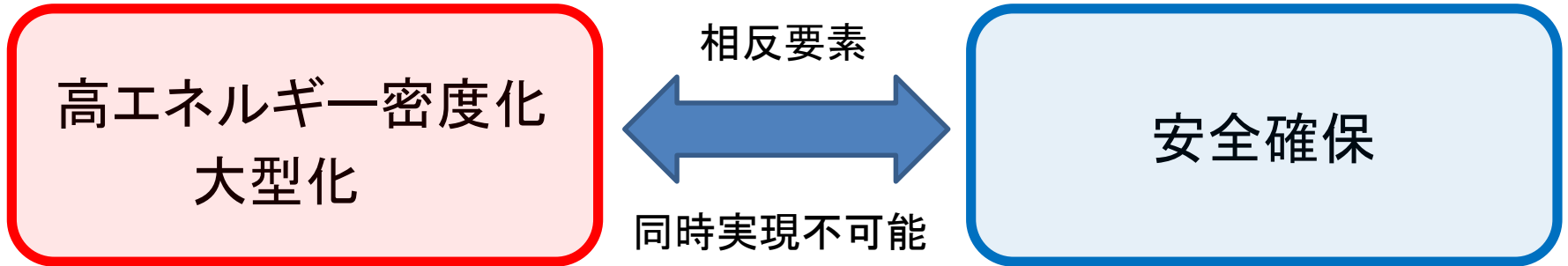
LiMn₂O₄
Spinel



電池の発火事故



電池開発のジレンマ



- ・放熱確保のための電池形状やサイズの制限
- ・暴走防止のためのマネージメントシステム
- ・何重もの機械的・化学的シャットダウン機構

- ・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

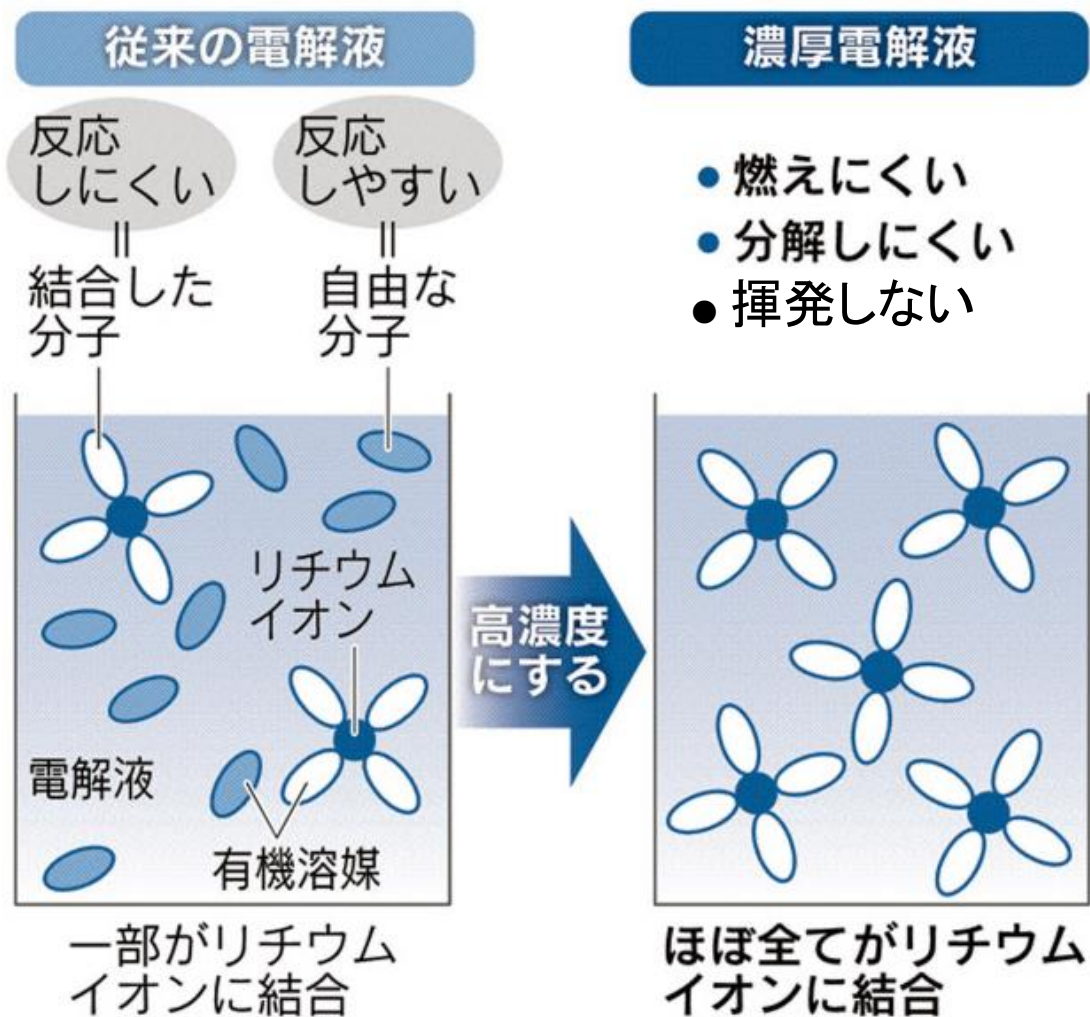


電池のトータル性能の妥協的抑制

燃えない電池を作るには。。。。

濃厚電解液：本来固体がもつ性質を液体で実現

-設備投資不要-



Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries

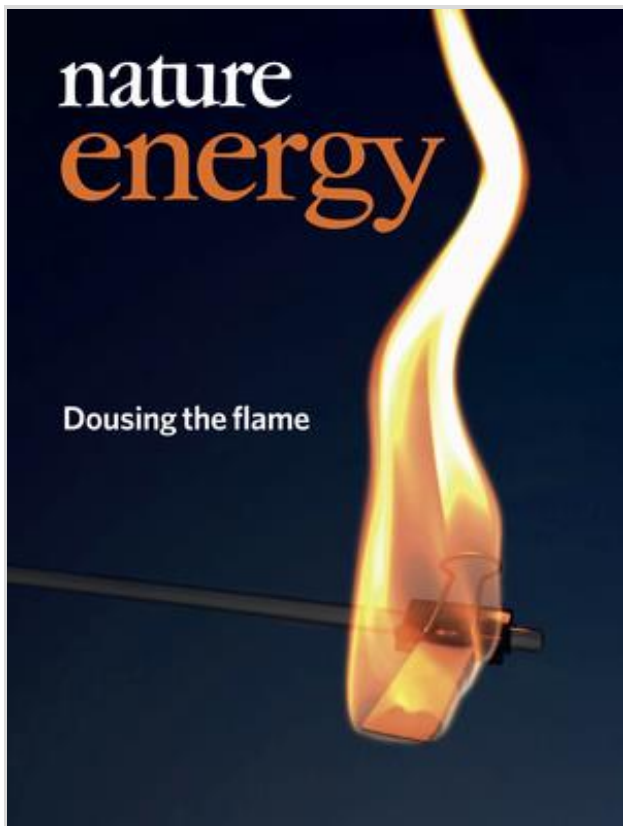
Jianhui Wang¹, Yuki Yamada^{1,2}, Keitaro Sodeyama^{2,3,4}, Eriko Watanabe¹, Koji Takada¹, Yoshitaka Tateyama^{2,3} and Atsuo Yamada^{1,2*}

Nature Energy (2018)



Nature Energy Cover Picture (Jan, 2018)

読売、日経、東京、日刊工業、日経産業その他記事化



次世代電池 革新のパワー

リチウムイオン電池はソ
ニと祖化成などが10
1年に初めて実用した
その後改良で性能は向上
したが、限界も見え始めて
いる。壁を打ち破るに期待
される技術が固体電解液に
近い性質をもつ「濃厚電解
液」だ。電極を改良して性
能を高める研究も進む。

橋本国立大学の渡辺正義
教授は「電解液を濃くする
ことで、固体に近い性質に
なった」と語る。固体のよ
うに燃えせず、燃えにくい
特徴があり、安全な電池に
つながるためだ。渡辺教授
らはこれまで比べてリチ
ウムイオンの濃度を3倍に
した電解液を開発した。

通常の電解液では、一部
の有機溶媒の分子だけがリ
チウムイオンに結合してい
た。結合していない自由な
分子は、電解液を離れて気
体中に飛び出し、揮発しや
すい。充電と放電を繰り返
すうちに電子なども反応し
て、電解液や電極などが
劣化する原因にもなる。

注目したのは「グライム」
と呼ぶ種類の有機溶媒で、
リチウムイオンを取り囲む

壁打ち破る「濃厚電解液」

固体に近い性質をもつ電解液の開発が進む

従来の電解液

反応しにくい
結合した分子

反応しやすい
自由な分子

リチウムイオン
有機溶媒

一部がリチウムイオンに結合

濃厚電解液

燃えにくい
分解しにくい

燃えにくい
分解しにくい

濃厚電解液

すべてがリチウムイオンに結合

東京大学の山田淳夫教授は「2014年、濃厚電解液を使って、電池の充電時間を3分の1以下にする」と成功した。山田教授は「従来の常識では、高濃度にする反応が速くなるたため、電解液に濃くないとき、放電や低温で容量が低下する」と語る。

材料ではない。量産できれば、価格が下がるといわれている。山田教授は「新技術を開発した。山田教授は、高濃度の電解液を開発した。山田教授は、高濃度の電解液を開発した。山田教授は、高濃度の電解液を開発した。」

リチウムの発火リスク抑制

燃えにくい、分解しにくい、という特徴がある。混ぜる割合を工夫することで、グライムのはほとんど分子がリチウムイオンに結合する条件を見つけた。電極などの劣化を抑えて、長寿命の電池ができるという。

山田教授は「特殊な性質がある。混ぜる割合を工夫することで、グライムのはほとんど分子がリチウムイオンに結合する条件を見つけた。電極などの劣化を抑えて、長寿命の電池ができるという。」

17年には、燃えにくいだけでなく、消火剤としても働く濃厚電解液を開発した。リン酸トリメチルと呼ぶ燃えにくい有機溶媒を活用した。火を近づけても引火せず、ヤシ200度まで加熱すると、発火のリスクを抑制する。発火のリスクを抑制する。発火のリスクを抑制する。発火のリスクを抑制する。

別の実験では、充電時の短縮や出力の向上なども確認できたという。

橋本国立大学の山田正義教授が開発したのは、岡山大学の寺西志功教授、リチウムイオンを引き寄せる性質がある金属化合物に注目した。チタンやバリウムなどを含む物質を粒子にして、正極の表面につけた。試作した電池では、通常の約5倍の速さで充電することができた。

電気自動車（EV）は急速充電でも数十分はかかる。船舶すればすぐに走れるガソリン車に劣っていないのが現状だ。寺西教授は新技術を応用できれば、EVの充電時間が短くなる見込みだ」と語る。

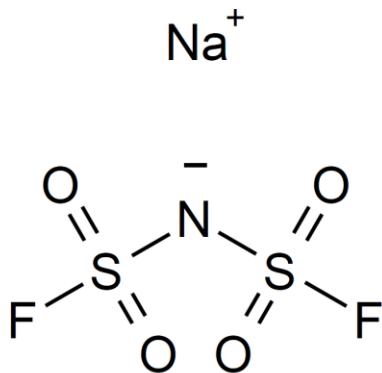
電解液や電極の改良によって、リチウムイオン電池の性能が高まる可能性がみえてきた。これまでの常識を打ち破って開発を進めれば、リチウムイオン電池にも次世代電池と受け合える道が開ける。



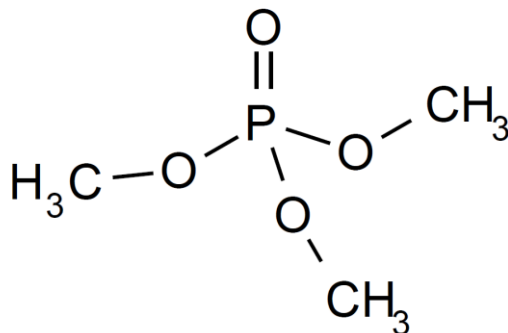
通常の電解液は引火するが、濃厚電解液は引火しない (東京大学山田教授提供)

Superconcentrated (3.3 M) amide salt with TMP

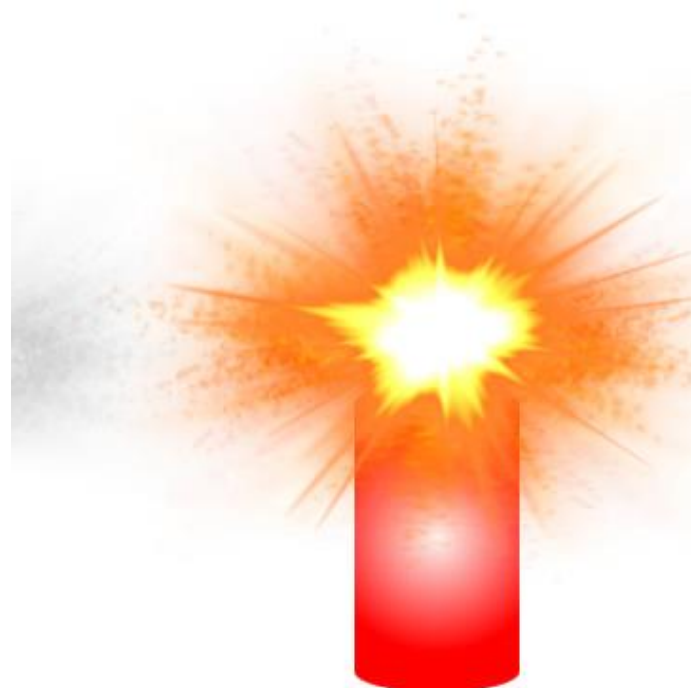
NaFSA



TMP



Anion derived passivation
Fire-extinguishing solvent



J. Wang, Y. Yamada, et al, and A. Yamada, *Nature Energy* (2017)

難燃性

200°Cまで引火点なし

3.3 M NaFSA / TMP



*引火点: 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

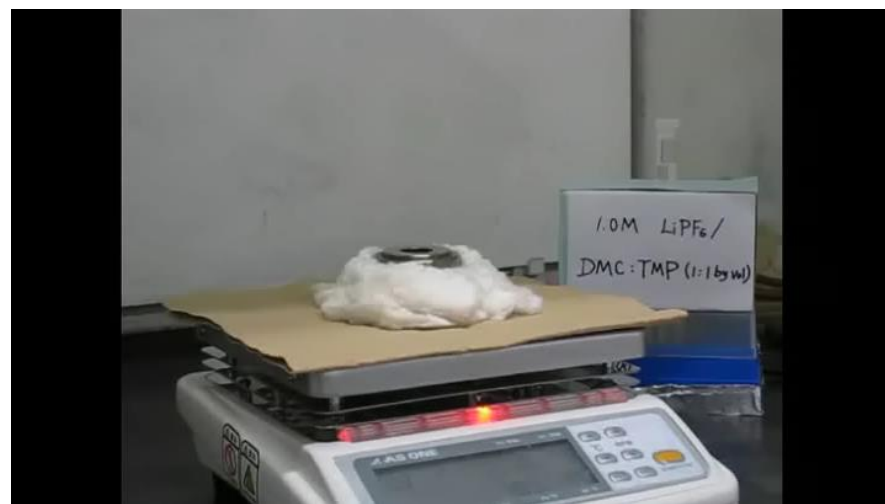
*発火点: 物質を空気中で加熱するとき、火源がなくとも発火する最低温度

引火点・発火点を迎える前に消火性蒸気発生 > 200°

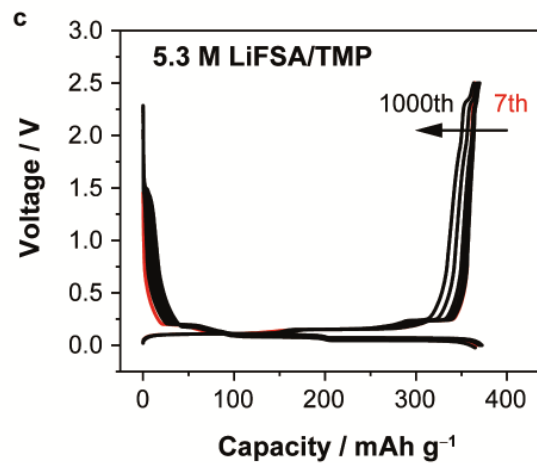
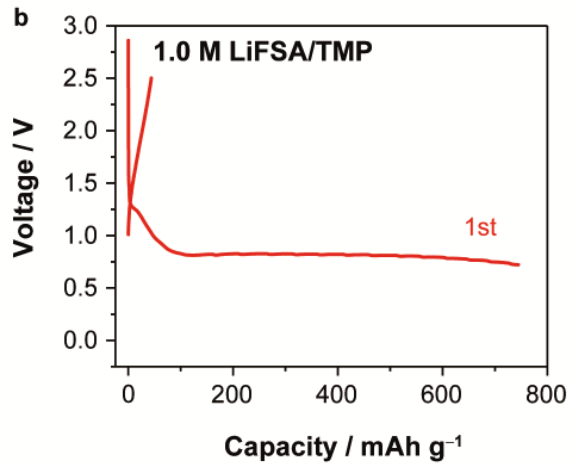
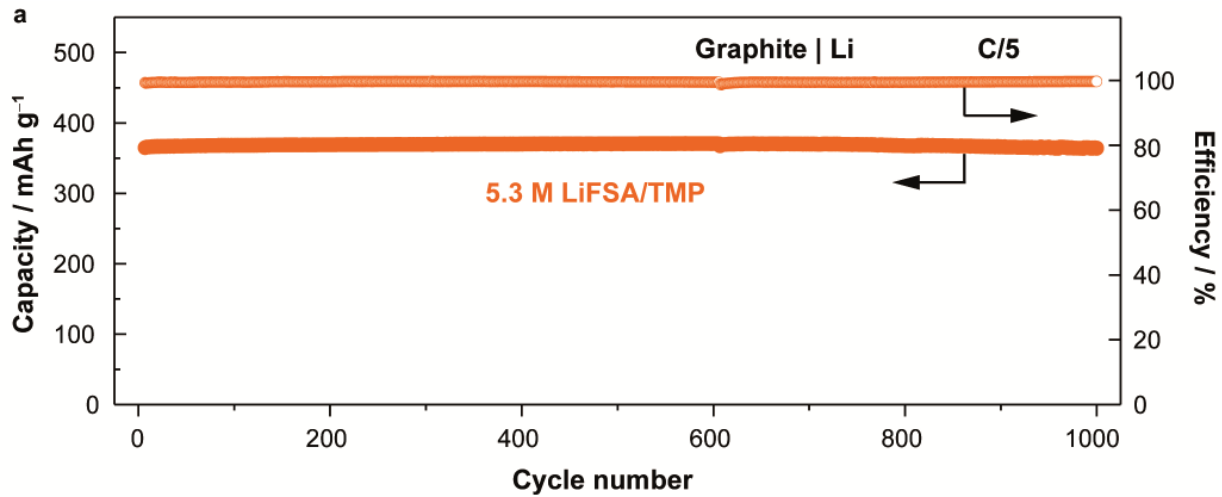
3.3 M NaFSA / TMP



1.0 M NaPF₆ / DMC:TMP 1:1



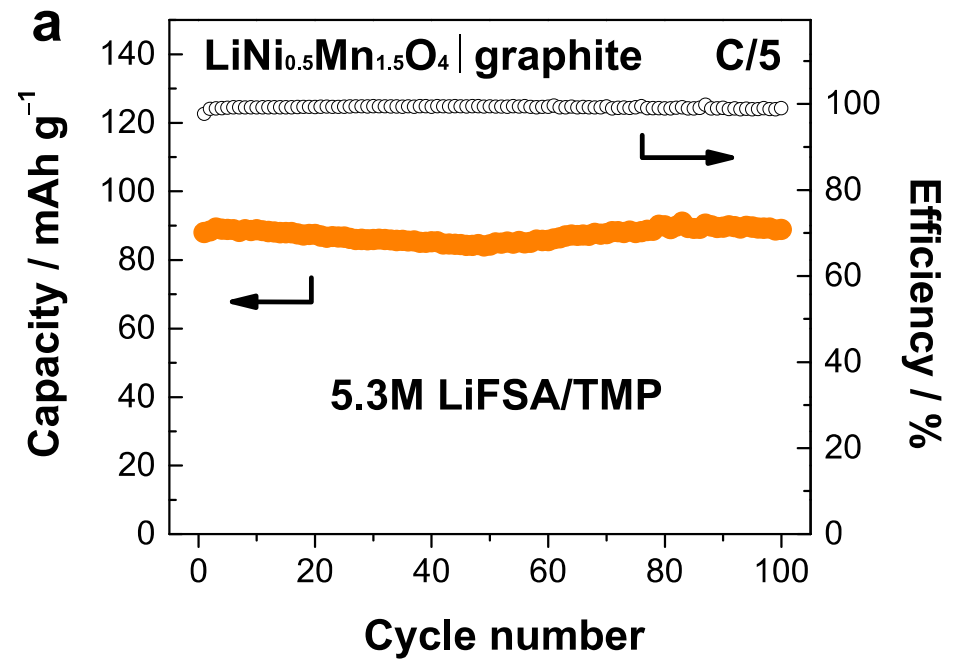
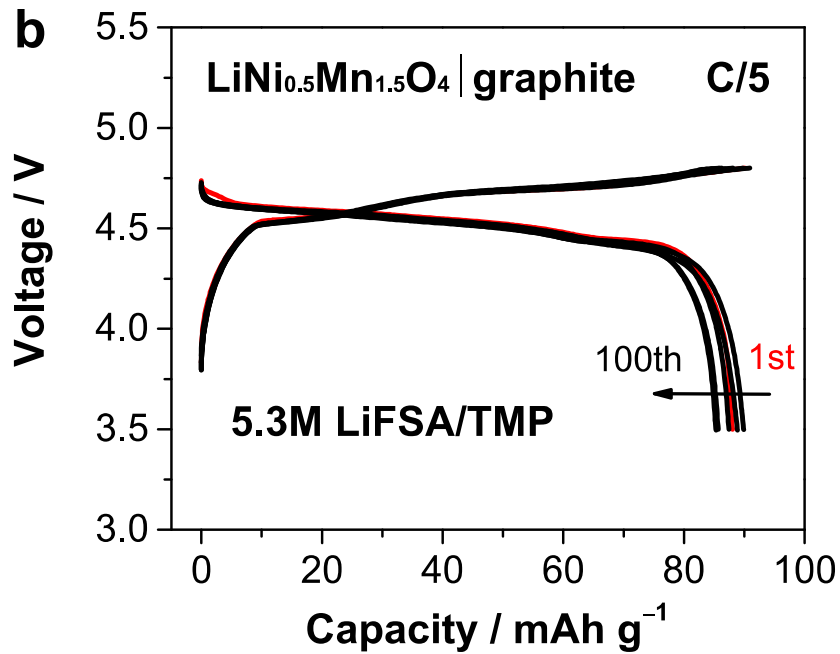
驚異的な繰り返し特性



ポイント: 1000サイクル以上(1年以上)劣化なし: 長寿命

4.6Vリチウムイオン電池の安定動作

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極/グラファイト負極



ポイント: 高電圧・高容量電極材料の採用が
電解液を変えるだけで可能に

**リスク要因の根本的排除
”妥協受動設計”から”攻めの能動設計”へ**

本研究の意義

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

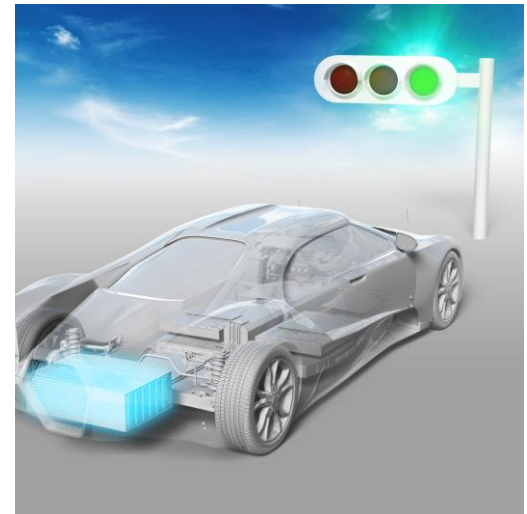
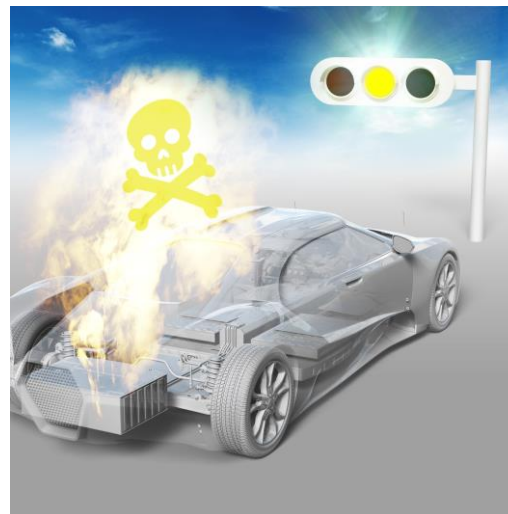
可燃性



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

濃厚電解液が実現した(する)こと

—従来の電解液の課題をほぼすべて克服—

- ・あらゆる副反応を防止(分解、溶解、腐食など)
- ・動作温度拡大(不揮発性、凝固点降下)、冷却不要
- ・10年以上の長寿命
- ・5V付近、0V付近までの超安定動作
- ・種々の高容量電極の採用
- ・2倍以上のエネルギー密度
- ・数分以下の超高速充電(グラファイト負極実測！)
- ・超3V動作水系電解液電池
- ・絶対的安全性、消火性(基本的にすべて難燃性)