

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

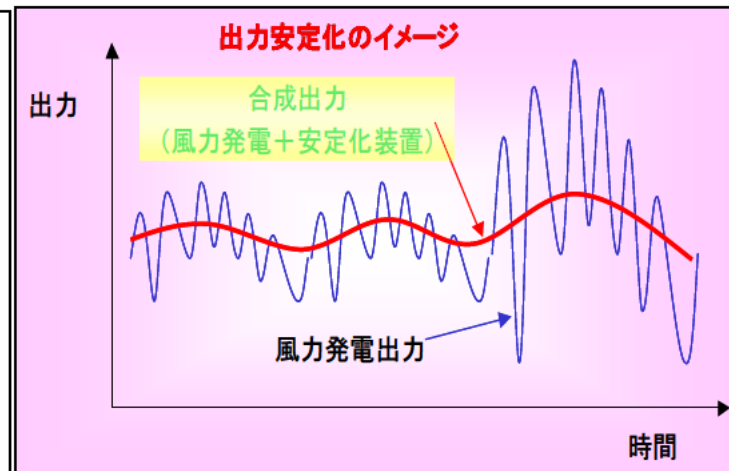
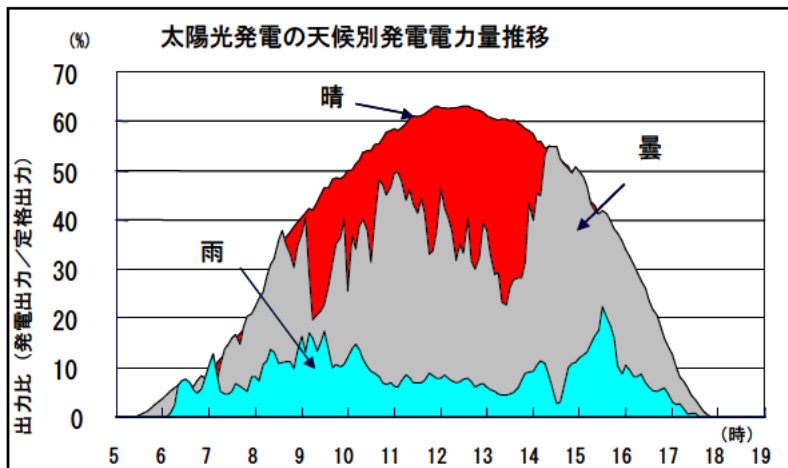
化学変化の過程が可逆的であり、かつ充電してよいように工夫されているもの。

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。

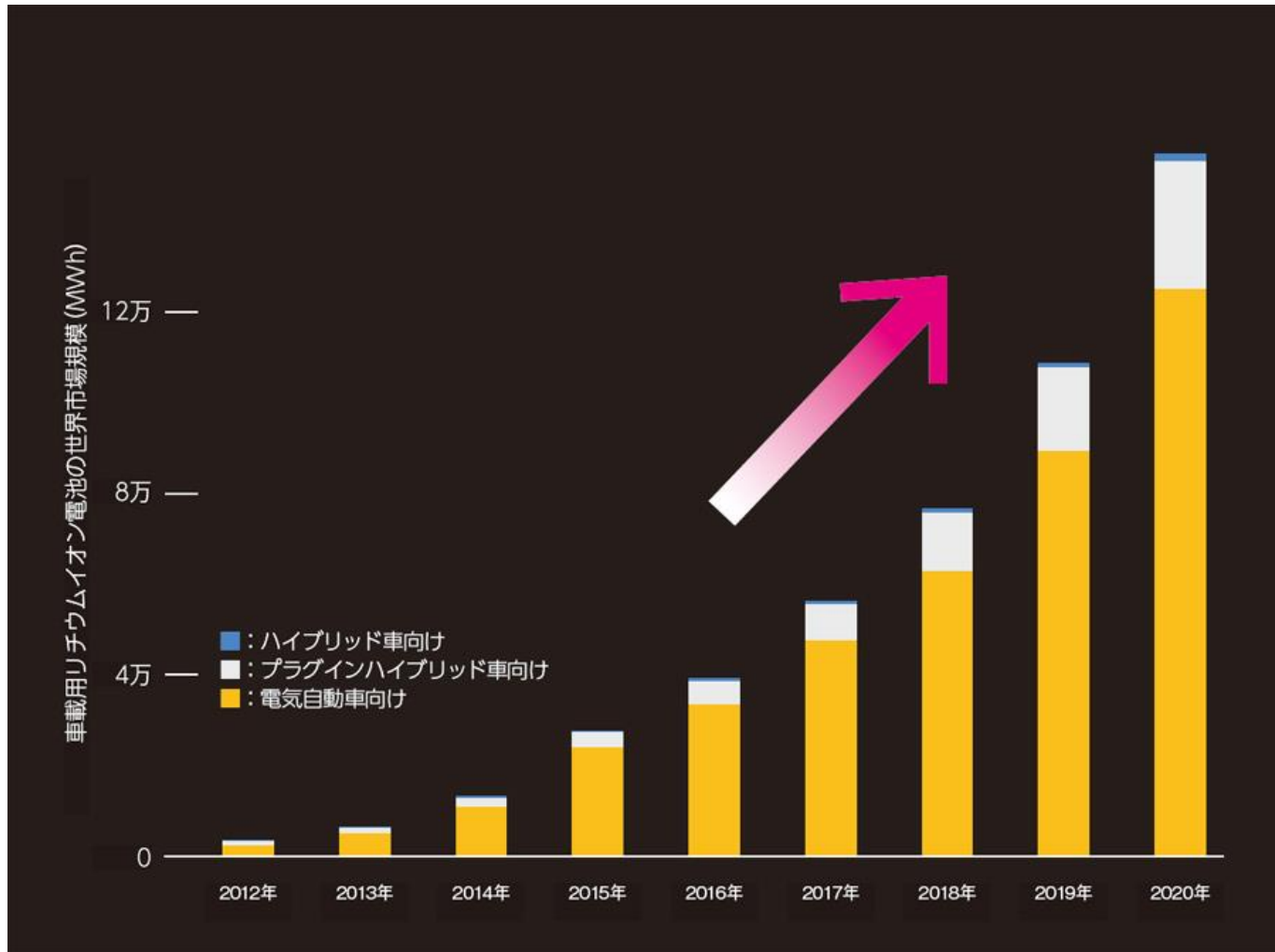


スマートハウス

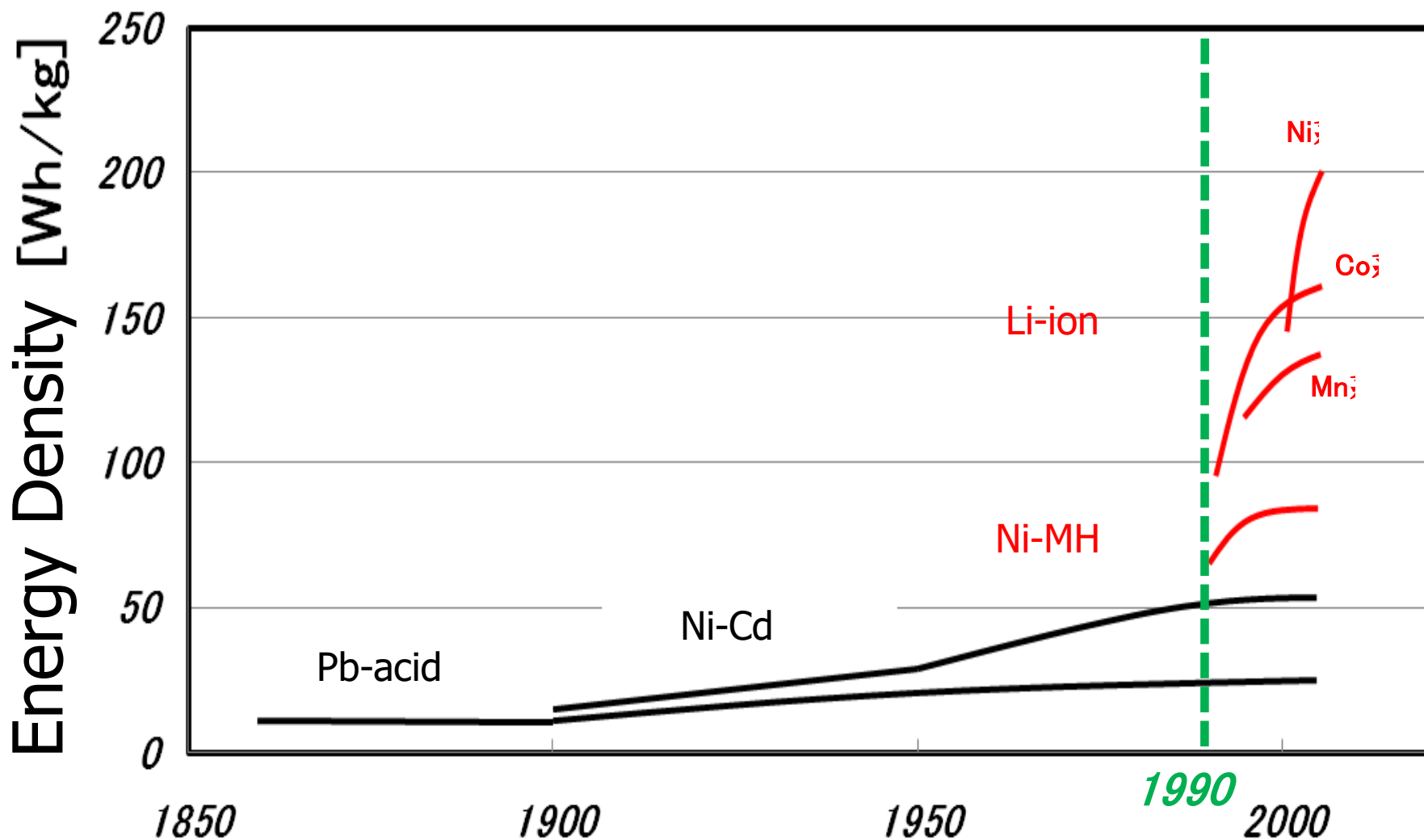


※ 家庭用燃料電池「エネファーム」の発電量とV2Hシステムの充放電量のHEMSでの計測については、一部対応していない場合があります。

EV用電池：今後4年で4倍に！

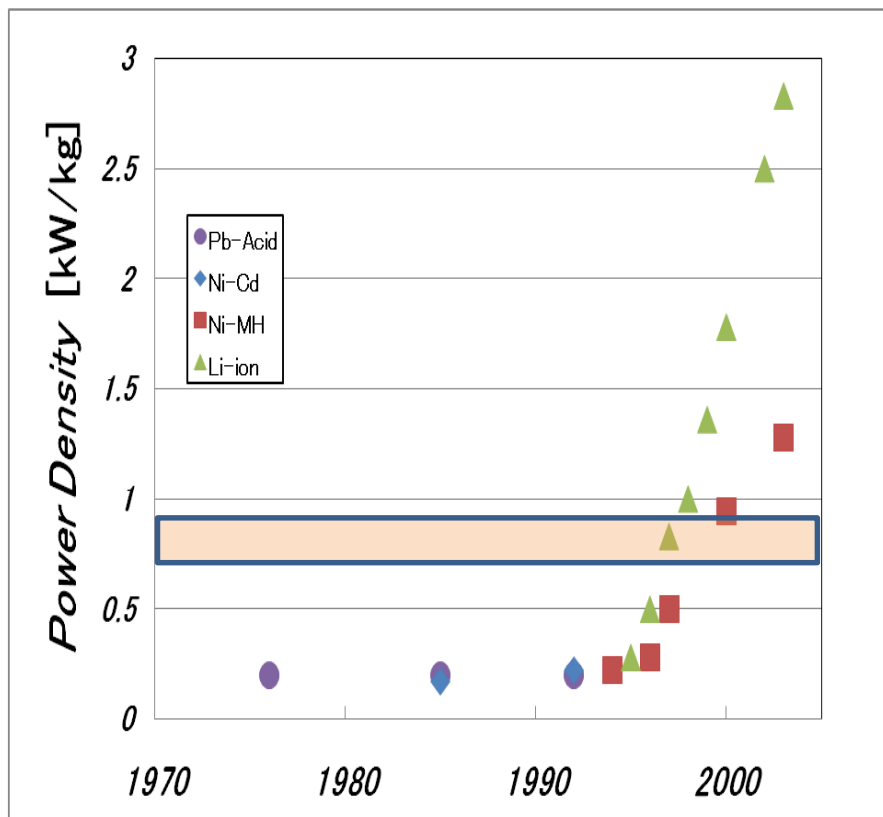


蓄電池開発の歴史 (エネルギー密度の変遷)

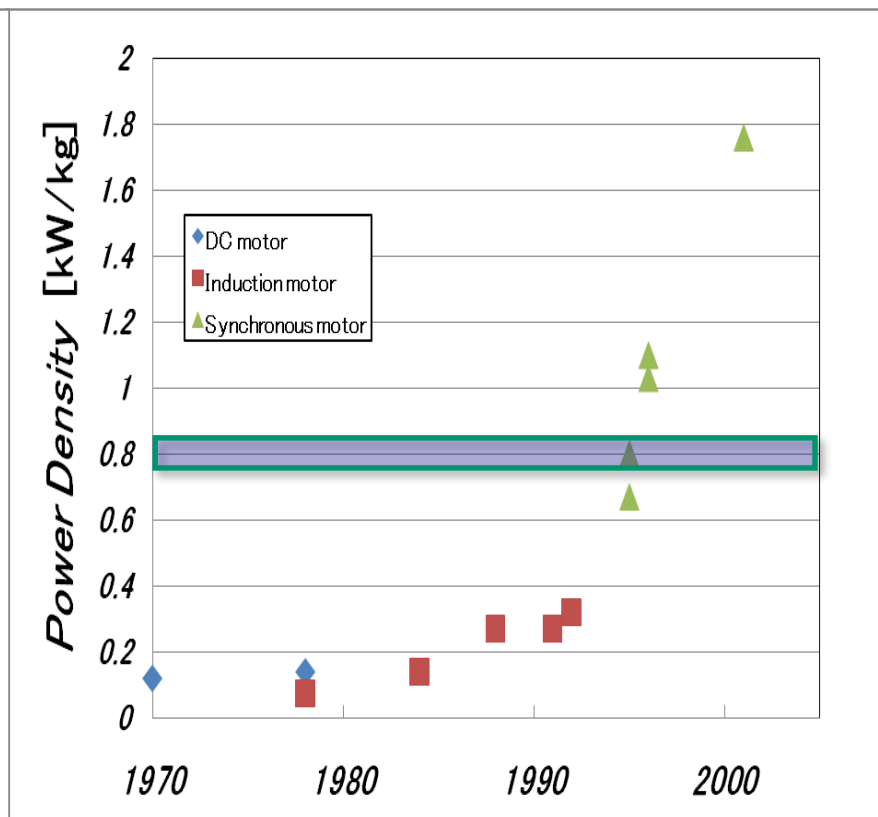


内燃機関をはるかに上回る出力密度

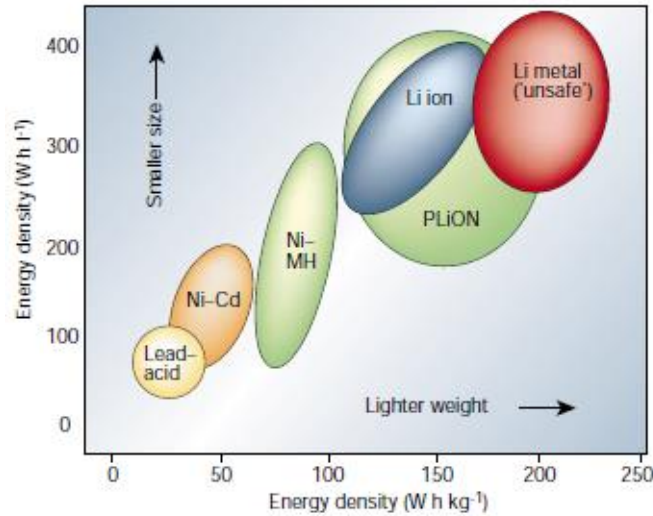
蓄電池



モーター



大型リチウム電池実現への壁



Safety ??
Cost ??
Reliability ??

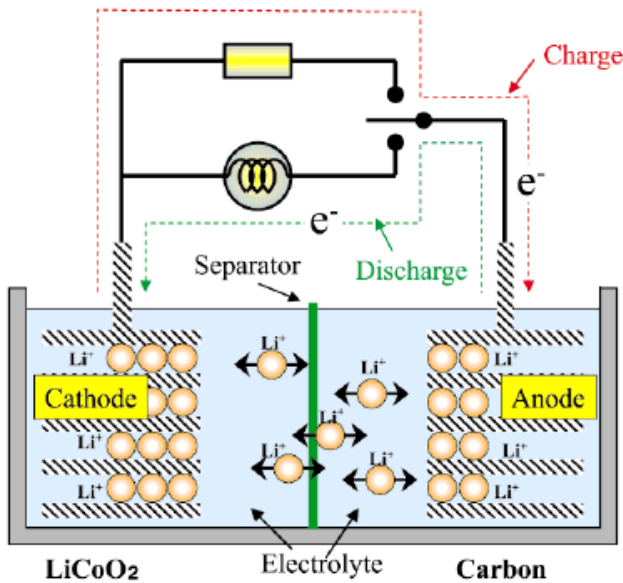
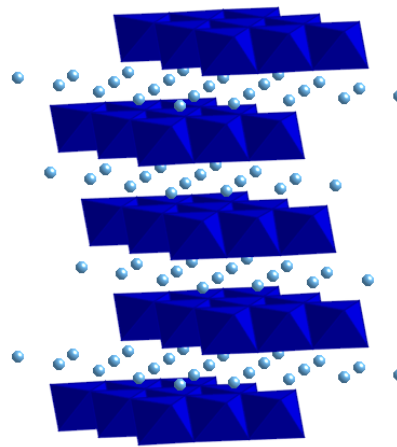
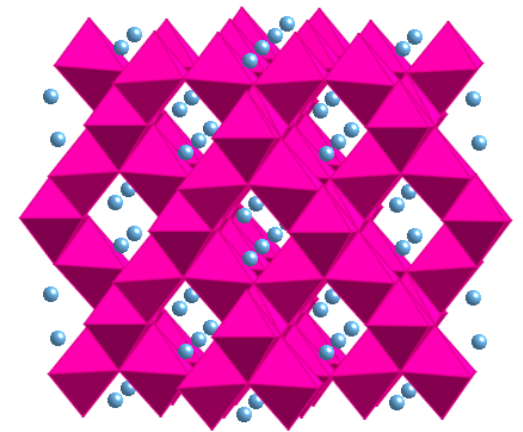


Fig. 1. Schematic of the principle of LIB.



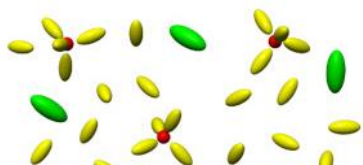
LiCoO₂, LiNiO₂
Layered rocksalt



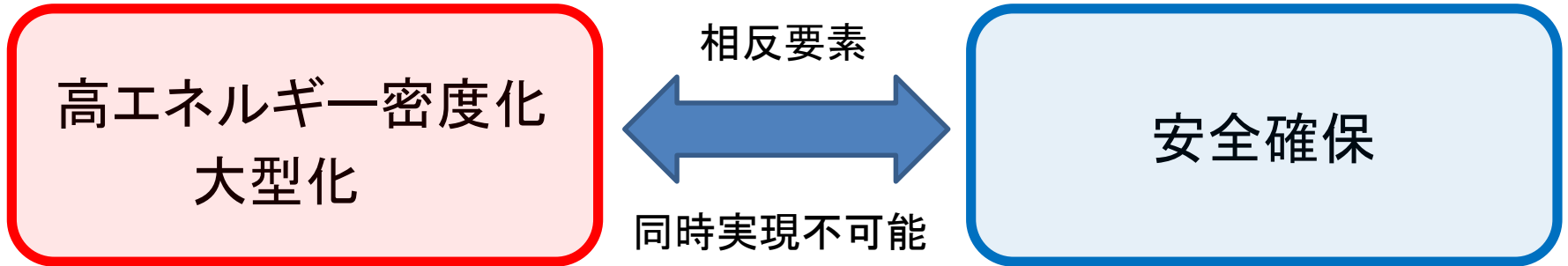
LiMn₂O₄
Spinel



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

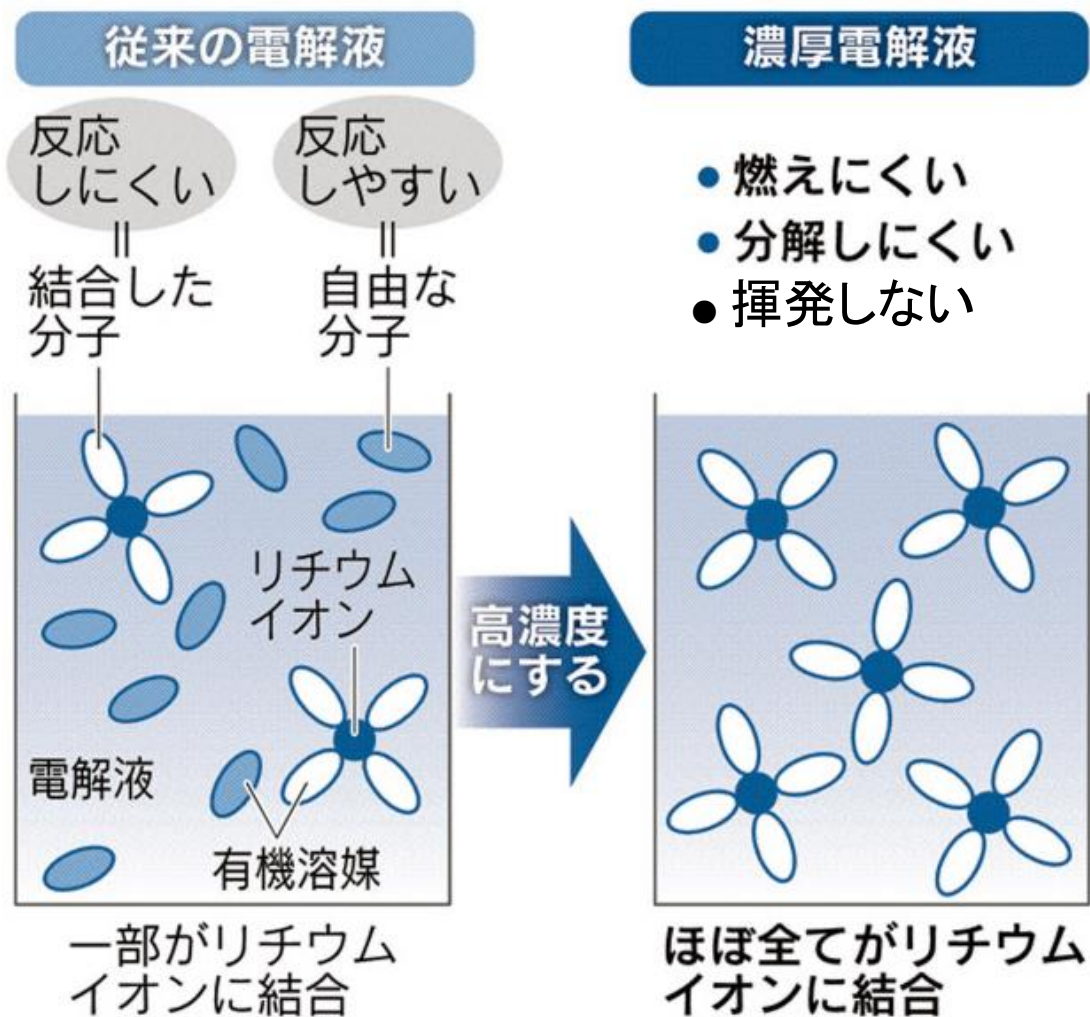


電池のトータル性能の妥協的抑制

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

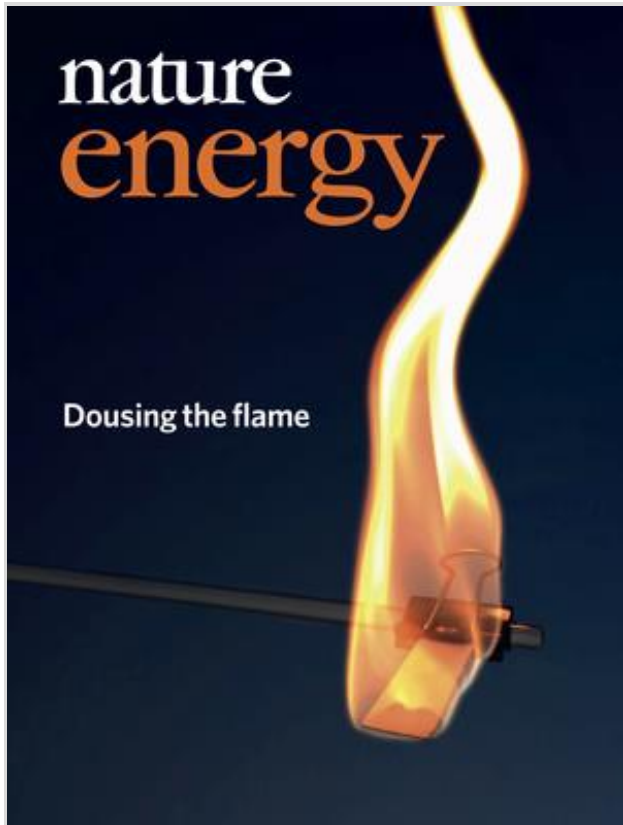
Jianhui Wang¹, Yuki Yamada^{1,2}, Keitaro Sodeyama^{2,3,4}, Eriko Watanabe¹, Koji Takada¹, Yoshitaka Tateyama^{2,3} and Atsuo Yamada^{1,2*}

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2011年に商用化されたが、9月に初めて実用化された。その後の改良で性能は向上したが、限界も見え始めていた。壁を打ち破るに期待される技術が固体電解質に近づく。電極を改良して性能を高める研究も進む。

横国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へ飛び出し、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。注目したのはグラファイトと呼ばれる種類の有機溶媒で、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	濃厚電解液
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	濃厚電解液
一部がリチウムイオンに結合	ほぼ全てがリチウムイオンに結合

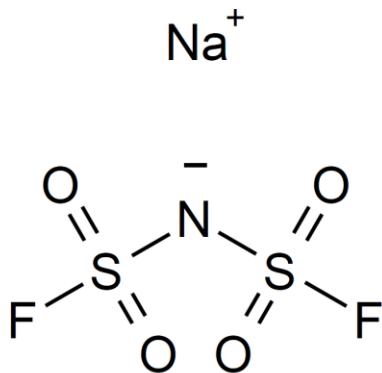
東京大学の山田淳夫教授は2014年、濃厚電解液を使って、電池の充電時間を3分の1以下にすることに成功した。山田教授は「従来の常識では、高濃度にする反応が遅くなる。ガラスのオハラは急速に電解液に溶けない」と語る。放電や低温で容量が低下するのを抑える添加剤を開発した。独自に開発した「LICG」と呼ぶガラスの材料で、正極に溶けて使う。試作した電池では、充電の3倍の速さで急速に放電させた。従来の電池に比べて容量が約1.5倍増えた。セ氏零下20度では約20%増えた。寒い場所でも安定して動く電池の開発につながると期待されている。

リチウムの発火リスク抑制

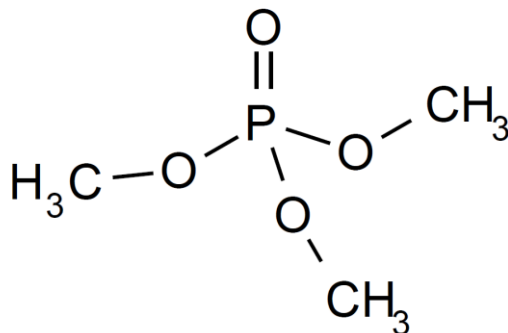
材料ではない。量産できれば、価格が下がるといわれている。リチウムイオン電池は、価格が高まる可能性がある。これまでの常識を打ち破って開発を進めれば、リチウムイオン電池にも次世代電池と受け替える道が開ける。

Superconcentrated (3.3 M) amide salt with TMP

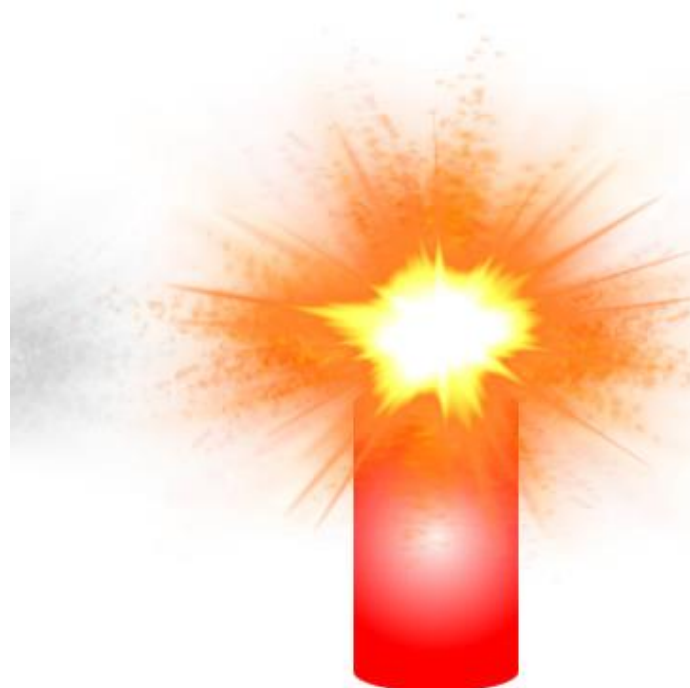
NaFSA



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

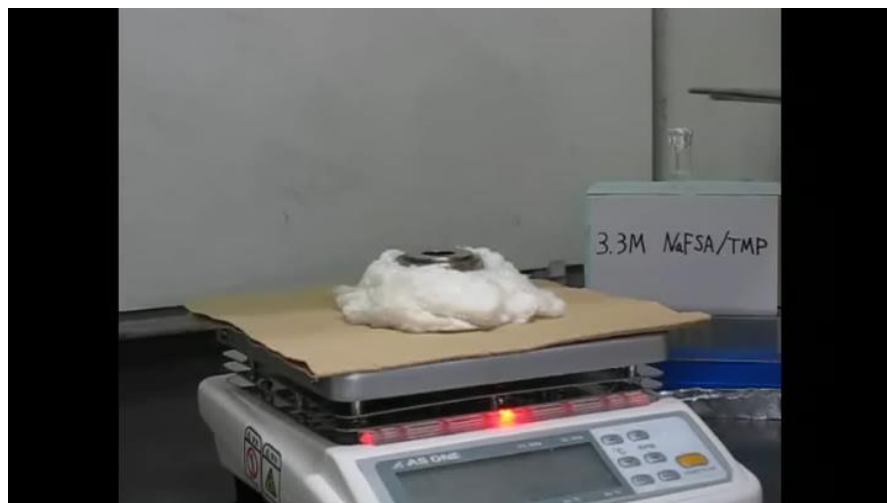


*引火点: 液体を加熱しその付近に火源を近づけて引火するようになる最低温度

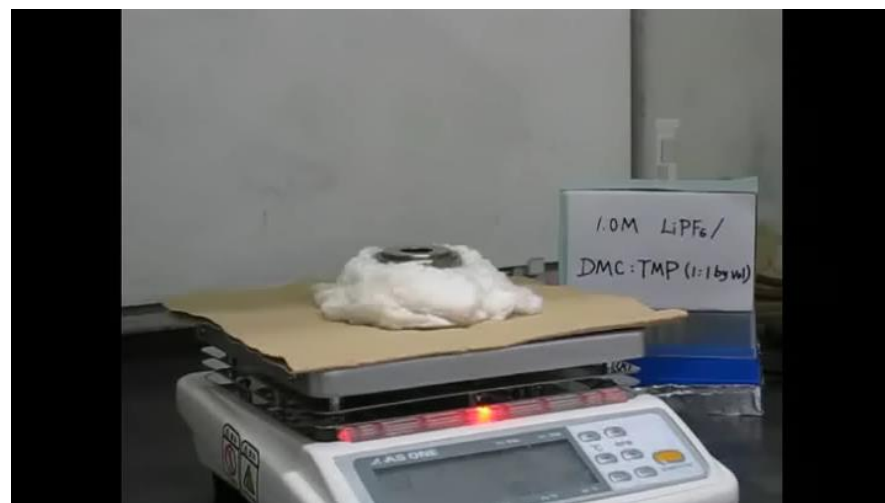
*発火点: 物質を空気中で加熱するとき、火源がなくとも発火する最低温度

引火点・発火点を迎える前に消火性蒸気発生 > 200°

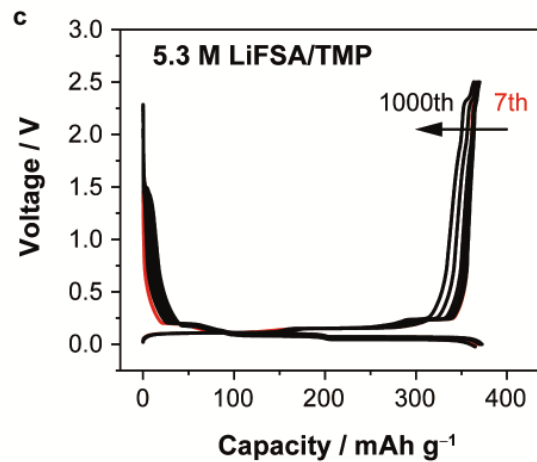
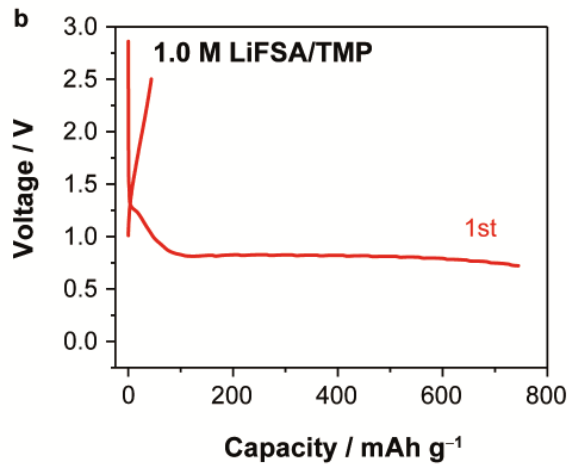
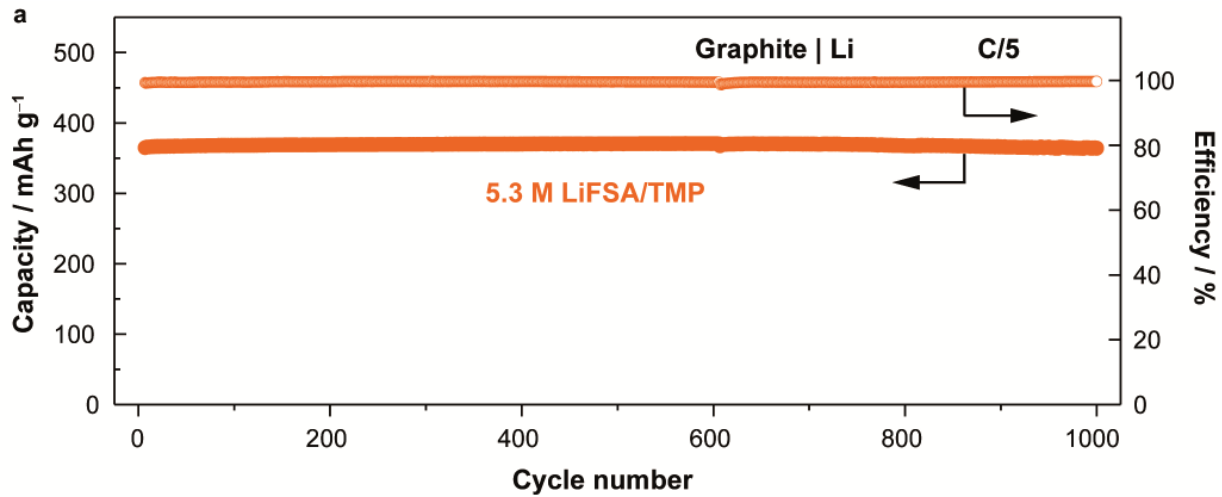
3.3 M NaFSA / TMP



1.0 M NaPF₆ / DMC:TMP 1:1



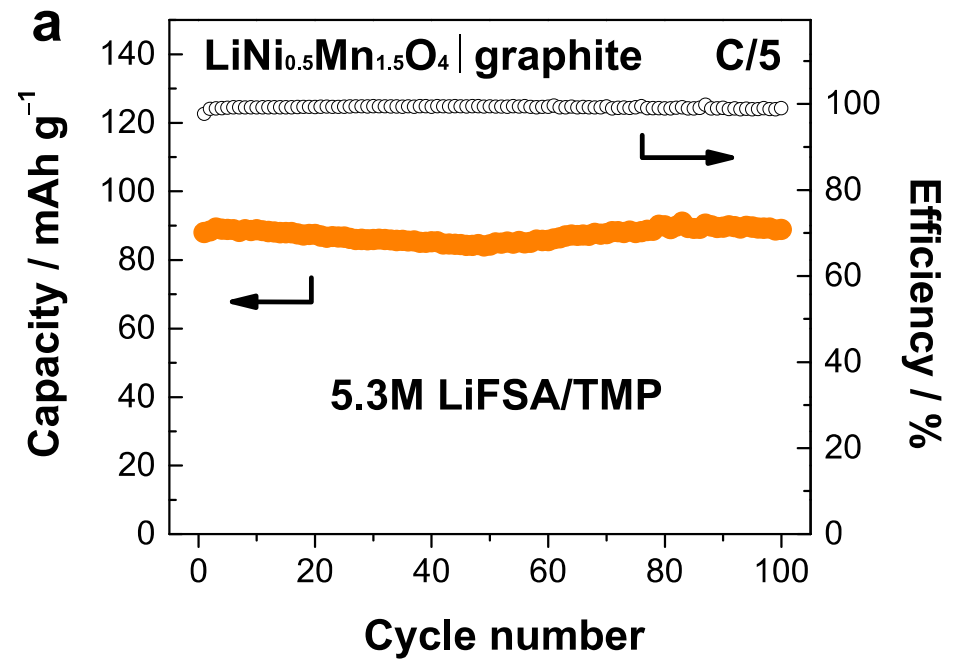
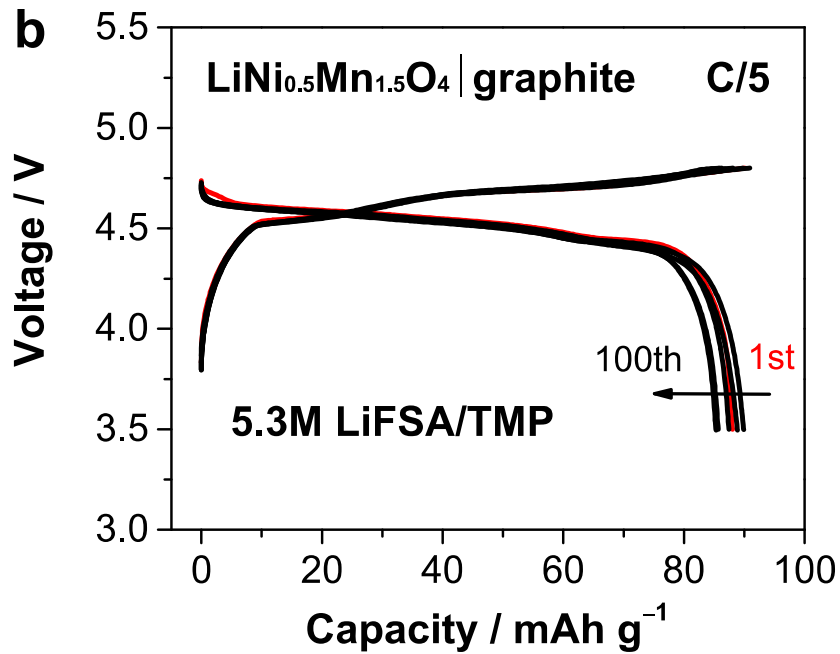
驚異的な繰り返し特性



ポイント: 1000サイクル以上(1年以上)劣化なし: 長寿命

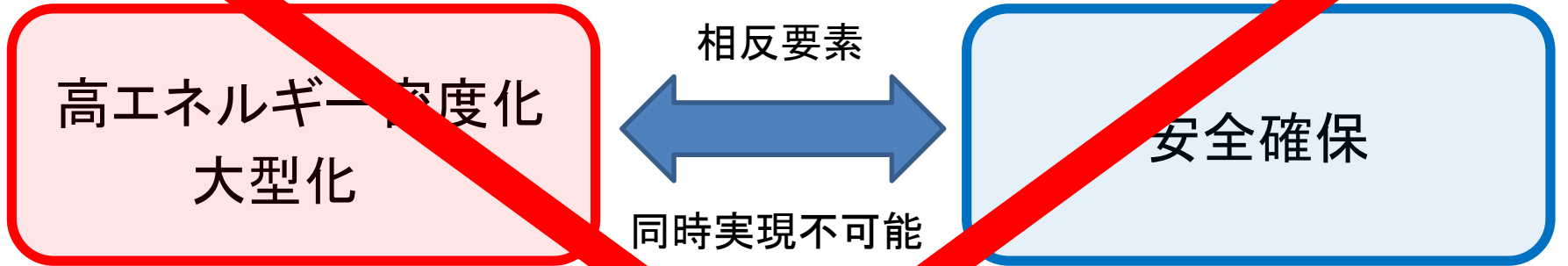
4.6Vリチウムイオン電池の安定動作

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 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

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

**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

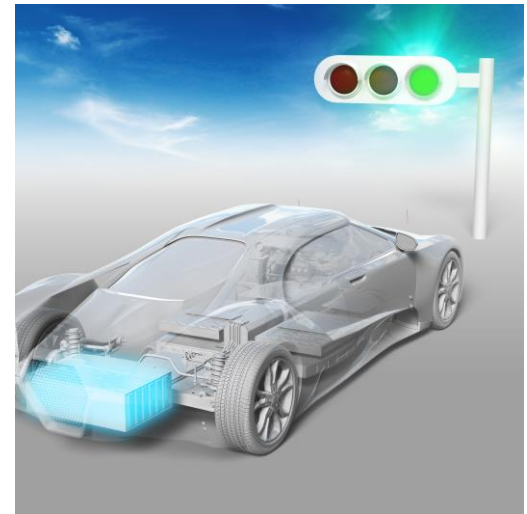
可燃性



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