

二次電池用消火性有機電解液の開発

山田裕貴、山田淳夫：東大院工・京大 ESICB

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。発火リスクの低い難燃性電解質として、固体電解質、イオン液体電解質、水系電解液などの研究が古くから行われてきたが、それぞれ固有の問題により実用化には至っていない。一方、難燃性溶媒の添加も広く検討されてきたが、炭素系負極との適合性が低いため、少量添加でも電池のサイクル寿命を大きく劣化させることが問題となっていた。

本研究では、当グループが開拓してきた高濃度電解液の概念^{1,2}を応用し、消火機能を備える高性能有機電解液を開発した³。この電解液は、難燃性溶媒であるリン酸トリメチル (TMP) と電解質塩 ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSA) or $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (NaFSA)) のみから構成される高濃度電解液であり、自己消火機能を有するとともに少なくとも 200 °C まで引火点を持たない (Fig. 1a)。加えて、200 °C 以上への温度上昇時に発生する蒸気も消火剤となることから、電池の発火リスクを積極的に低減する。一方、従来必須とされてきた炭酸エステル溶媒 (可燃性) 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用黒鉛負極及びナトリウムイオン電池用ハードカーボン負極の長期にわたる安定充放電サイクルが可能であることが分かった (Fig. 1b)。各種分光法及び第一原理分子動力学計算による解析の結果、高濃度特有の配位状態により電解質塩アニオン由来の安定な不働態被膜が形成されることが明らかとなった。本研究で見出された消火性有機電解液は、従来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を両立可能にするものである。

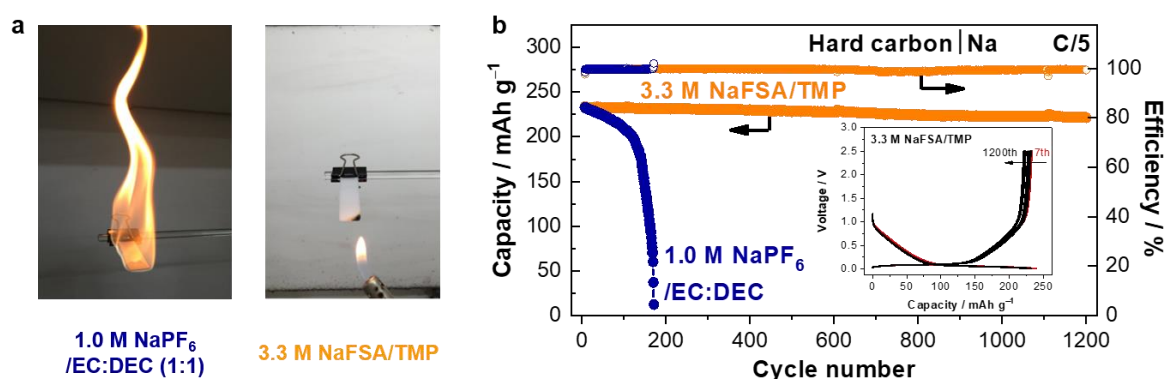


Fig. 1 a, Flame tests of conventional 1.0 M NaPF₆/EC:DEC and fire-extinguishing 3.3 M NaFSA/TMP. b, Charge-discharge cycling performance and Coulombic efficiency of hard carbon/Na metal half cells using the two electrolytes at C/5 rate and 25 °C. The 1,200 cycles correspond to a running time of over 15 months.

参考文献

- [1] Y. Yamada et al., and A. Yamada; *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014).
- [2] Y. Yamada et al., and A. Yamada; *Nat. Energy*, **1**, 16129 (2016).
- [3] J. Wang, Y. Yamada et al. and A. Yamada; *Nat. Energy*, **3**, 22-29 (2018).

関連 web

<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/>

https://www.t.u-tokyo.ac.jp/soe/press/setnws_201711281032490218235794.html