

4. 外国人特別研究員との共同研究の概要（外国人特別研究員との分担状況を明らかにした上で簡潔に記述してください。）

Summary of the collaborative research (Clarify your role and the Fellow's role in the collaborative research.)

本研究では、電解液革新というアプローチにより、次世代の高機能二次電池の基盤技術創出を目的とした。ホスト研究者が研究テーマ・実験設備の提供、理論科学研究者との共同研究の構築を含め研究全体を統括し、Wang 氏が実験の立案・実行、実験データの解析、論文の執筆を中心的に行った。本研究で着目したのは、既存のリチウムイオン電池用電解液（1 mol/L 濃度）の4倍以上となる極めて高い濃度のリチウムイオンを含む超高濃度有機電解液である。このような高濃度溶液は、低イオン伝導性・高粘度のため二次電池電解液には適さないという固定観念があったために研究の盲点となっていたものである。ホスト研究者らは既に超高濃度電解液について、既存の電解液にはない、高い酸化還元耐性と超高速電極反応特性を見出しており、二次電池革新に資する新領域の電解液として広く認識されつつある (*Journal of the American Chemical Society*, **136**, 5039-5046 (2014))。Wang 氏との共同研究では、高濃度電解液の新たな機能の開拓、その特異物性の起源解明、及び革新的な二次電池への応用を行った。

5. 外国人特別研究員との共同研究の成果とその評価

Results and Evaluation of the collaborative research

Wang 氏との共同研究により、1)高電圧リチウムイオン電池に向けた新規高安定電解液の開発、2)安全かつ高性能な二次電池を可能にする消火性有機電解液の開発、という主として2つの重要な成果が得られた。

1) 高電圧リチウムイオン電池に向けた新規高安定電解液の開発

リチウムイオン電池の更なる高密度エネルギー貯蔵（小型・軽量化）のため、従来の3.7Vから5V級への高電圧化の要請が強まっている。そのため、高い電位を発生する正極材料の研究が活発に行われ、さまざまな材料が提案されてきた。しかし、既存の有機電解液を用いると、高電位ゆえ副反応が継続的に起こることが問題となっている。これまで、添加剤の使用など既存電解液をベースとしたさまざまな改良が行われてきたが、安定な充電・放電反応は実現されていなかった。従って、既存電解液の延長線上にはない、革新的な電解液の開発が急務となっていた。

本研究では、リチウムイオン電池の高電圧作動を可能にする新規有機電解液を開発した。高濃度電解液概念が可能にする多様な電解液設計に基づき、広範なリチウム塩・溶媒の組み合わせを検討した結果、高い電圧耐性を有する新たな高濃度電解液の発見に至った。この新規電解液は、従来行われてきた特殊な溶媒・添加剤を複数種使用するアプローチとは全く異なり、商業的に使用されている溶媒一種に、リチウム塩一種を高濃度に溶解するだけで作ることのできる極めて単純な組成である。理論科学研究者との共同研究により第一原理分子動力学計算を行った結果、全ての溶媒分子、全てのアニオンがリチウムイオンに配位したネットワーク構造を形成していることが明らかとなった。このような特殊な溶液構造により、既存有機電解液で問題となっていた高電圧における副反応（電解液の酸化分解、アルミニウム集電体の腐食、正極からの遷移金属イオンの溶出）が抑制されることが見出された。当該電解液を適用することで、従来の3.7Vを大きく超える4.6Vの平均電圧を発生する高電圧かつ高性能なリチウムイオン電池の安定作動に成功した。

本研究成果は、理論的限界に近付きつつあったリチウムイオン電池の貯蔵エネルギー量に大幅な増加の余地を生み出すものであり、各種電気自動車用二次電池や太陽光など自然エネルギー有効利用のための出

力調整用二次電池としての展開が期待される。本研究成果は、Wang 氏を筆頭著者として Nature Communications 誌に掲載された。

2) 安全かつ高性能な二次電池を可能にする消火性有機電解液の開発

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。

本研究では、高濃度電解液特融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される引火性の液体（引火点 40°C 以下）であるのに対し、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、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、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。この特殊な消火機能は、従来検討されていた難燃性溶媒の添加だけでは得ることができず、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斯特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。加えて、正極との適合性も良好であり、商用リチウムイオン電池（3.7 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、消火機能を發揮する安全対策の切り札となり得ることが示された。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。本研究成果は、Wang 氏を筆頭著者として Nature Energy 誌に掲載された。

以上のように、Wang 氏との共同研究により二次電池の性能や安全性を飛躍的に向上させる新たな電解液系が開拓された。新機能・新物性の発現機構は、溶液内局所配位状態に基づき明確に説明されており、高濃度電解液は電気化学と溶液化学の境界領域における新学術分野として確立されつつある。加えて、産業界においても、最適化が完了したと思われていた有機電解液が再び脚光を浴びるとともに、濃度及び局所配位状態が高機能電解液設計の新たな方向性を与えるものとして認識されている。本研究成果は、3 報の学術論文として Nature Energy, Nature Communications, ACS Applied Materials & Interfaces に掲載され、2 件の特許出願に至っており、学術界・産業界の双方に大きく貢献するものとして高く評価できる。