

安全性と電池性能が高いレベルで両立したリチウムイオンゲル電解質の開発

山口大学 大学院創成科学研究科

岡本 浩明

1. はじめに

リチウムイオン電池はモバイル電源や電気自動車用の電源として普及しており、近年では、災害時の非常用電源として大型化・高容量化が急速に進んでいる。ところが、リチウムイオン電池は、可燃性の有機電解液の漏液に伴う発火事故等のトラブルが5年間で2倍以上に急増し、令和5年度中は167件発生し、過去最多となっている¹⁾。このようにリチウムイオン電池の事故がほかの電池よりも多いのは、電圧が高く電気容量が倍以上あって、高いエネルギーが詰め込まれているにもかかわらず、同電池の電解液に有機溶媒が使われていることが一因であり、電解液が漏れた場合に発火の危険性があるとの指摘がある。このようなことから、最近、同電池の漏液防止や安全性の向上を目的として、高分子ゲル電解質や全固体高分子電解質の研究開発が盛んに行われている。今後、電気自動車の需要増大および走行距離を伸ばすために、電池の大容量化が進められるが、電池の大型化とともに安全性の向上がなお一層重要となっている。

2. 電池の安全性と性能の課題

電池性能と安全性に関する課題を解決する方法としては、高分子ゲル電解質が実用化されているが、この高分子ゲル電解質は、高分子を有機電解液で浸潤したものであるが、通常の電解液に比べてイオン伝導度が1/10程度と低いため、携帯機器などのごく一部の電池にしか使用されていない。イオン伝導度を上げるために孔構造・層構造の高分子電解質が研究されているが、本格的な普及拡大までには至っていない。一方、全固体の真性高分子電解質は、機械的強度に優れているがイオン伝導度が通常の電解液に比べて1/100程度とかなり低いため、高イオン伝導度を達成するために層構造を導入する研究がされている。しかし、100°C以上でなければ電解液と同等なイオン伝導度が得られないため、用途が高温使用の電池用に限定されるという課題がある。

最近、低分子量化合物を有機溶媒に添加して加熱・冷却によりゾル・ゲルに相転移する（物理ゲル）の研究が行われている。しかしながら、これらの低分子量化合物の分子構造として、①ゲル化をさせるための複数の水酸基やアミド基などの水素結合性の官能基と②親油性を高めるための炭化水素基、③結晶性を低減するための不斉炭素の導入の3つの要素を兼ね備えた化合物に限定されていた。しかし、水素結合性の官能基の存在は、容易に電気分解して水素を発生するので、水の分解電圧（1.7V程度）以上の作動電圧を印加することは不可能で、3.6V付近で作動させるリチウムイオン電池のゲル電解質には使用できない。

このような状況のもと、水素結合性の官能基を分子内に含まない有機ゲル化剤（化合物1および2）により、リチウムイオン電解液をゲル化したリチウムイオンゲル電解質を構築することで、リチウムイオン電池の安全性と性能を両立できると考えた。

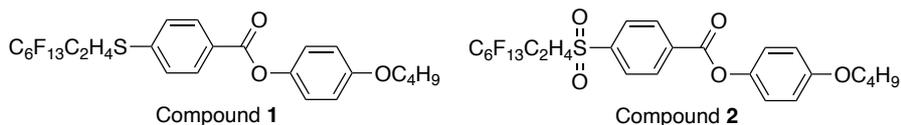
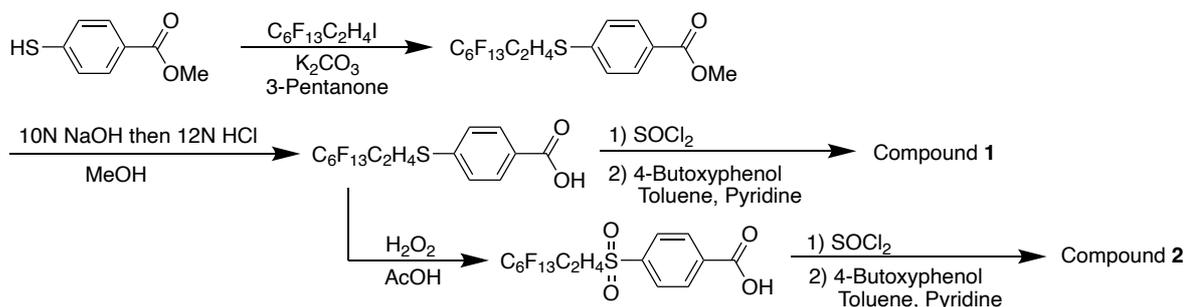


Figure 1 Chemical structures for compounds **1** and **2**

3. 化合物1および2の合成と形成したリチウムイオンゲル電解質の熱物性

本研究では、リチウムイオン電池材料として応用するために、Figure 1に示した有機ゲル化剤（化合物**1**及び**2**）をScheme1に示す合成経路により合成した。



具体的には、市販の4-メルカプト安息香酸メチルに2-ペルフルオロヘキシルエチルヨージドを作用させた後に、加水分解することで4-(2-ペルフルオロヘキシルエチルチオ)安息香酸とした。この4-(2-ペルフルオロヘキシルエチルチオ)安息香酸を市販の4-ブトキシフェノールとのエステル化することで、化合物**1**を得た。一方、4-(2-ペルフルオロヘキシルエチルチオ)安息香酸を酸化することで、4-(2-ペルフルオロヘキシルエチルスルホニル)安息香酸とした。この4-(2-ペルフルオロヘキシルエチルスルホニル)安息香酸と4-ブトキシフェノールとのエステル化により化合物**2**を得た。

合成した化合物**1**及び**2**の最低ゲル化濃度（室温で溶媒をゲル化できる化合物の最小添加量）を表1に示した。ゲル化を検討した溶媒は、リチウムイオン電解液として汎用的なエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）の混合液とし、さらに、支持電解質としてのリチウム塩は、リチウムイオン電池材料として一般的なヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）とした。

Table 1 Gelation tests and critical gel concentration (wt%)

Compound s	Solutions ^{1, 2)}	
	EC-EMC	1M LiPF ₆ /EC-EMC
1	4.0	1.0
2	4.0	0.5

1) Additive amount (compound, wt%), respectively.

2) EC: Ethylene carbonate, EMC: Ethyl methyl carbonate. EC-EMC =1:2 (vol/vol)

化合物 1 および 2 はいずれもリチウムイオン電解液を 1 重量%程度でゲル化することができた。さらに、Figure 2 に、化合物 1 及び 2 の添加量に対して形成したリチウムイオンゲル電解質のゾル-ゲル転移温度をプロットした。

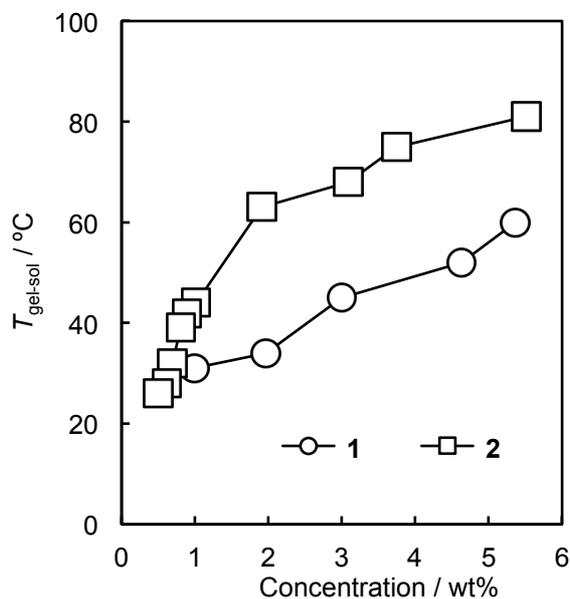


Figure 2 Gel-sol transition temperatures

有機ゲル化剤（化合物 1 及び 2）の添加量の増加とともにゾル-ゲル転移温度も増加し、5 重量%程度の化合物 1 及び 2 を添加した際のリチウムイオンゲル電解質のゾル-ゲル転移温度は、化合物 1 の場合には 60 °C程度で、化合物 2 の場合には 80 °Cであった。

3. リチウムイオンゲル電解質の電気化学物性

有機ゲル化剤（化合物 1 及び化合物 2）から形成したリチウムイオンゲル電解質及びリチウムイオン電解液のイオン伝導度を温度の逆数に対してプロットした（Figure 3）。

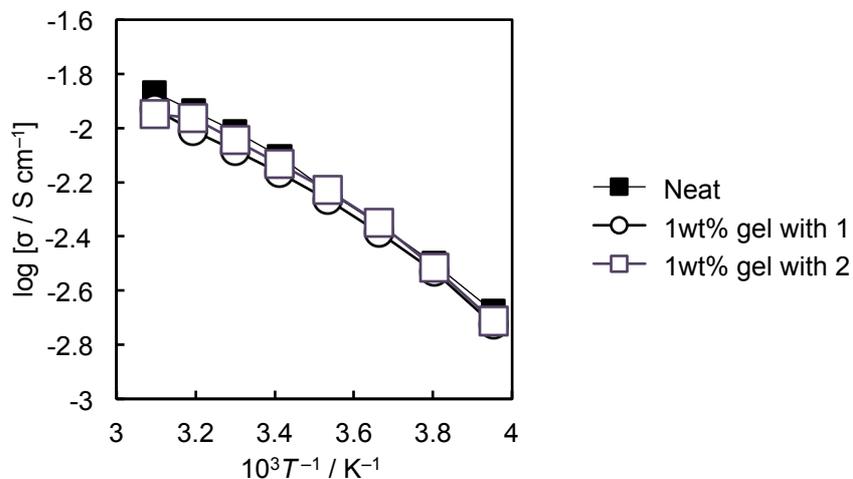


Figure 3. Arrhenius plots for ionic conductivity of 1wt% gels of 1M LiPF₆ / EC-EMC (vol/vol=1:2).

測定した全温度範囲（-20～50℃）において、リチウムイオンゲル電解質のイオン伝導度は電解液とほぼ同じ程度のイオン伝導度を示めした。一般に、イオン伝導度は電解液の粘度に依存すると言われており、ゲル化により固体化しているにも関わらず、液体と同程度のイオン伝導度を示すことは、大変興味深い結果と言える。

さらに、実際に有機ゲル化剤を添加した有機ゲル電解質を用いてコイン型リチウムイオン電池で充電放電サイクル試験を行った結果、50回サイクル後の放電容量と容量維持率は現行電解液を用いた通常のリチウムイオン電池と同等であった（Table 2）。このことから電解液を固めたリチウムイオンゲル電解質は極めて良好な電池性能を示すことが明らかになった。

Table 2 Charge-discharge cycle tests on coin-type lithium-ion batteries

Compounds (concentration)	Lithium ion electrolyte	Lithium ion gel electrolyte	
		1	2
discharge capacity (mAh)	1.78	1.59	1.46
Capacity retention ratio (%)	84	81	79

3. まとめ

本研究では、リチウムイオン電池の高い電池性能と安全性が両立したリチウムイオン電解液を目的として、可燃性の有機電解液のゲル化する有機ゲル化剤を開発した。その結果極めて少ない添加量でリチウムイオン電解液をゲル化することができた。さらに、形成したリチウムイオンゲル電解質のイオン伝導度や放電容量などの電気物性は電解液とほとんど変わらないことが分かった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) 東京消防庁「リチウムイオン電池搭載製品の出火危険」
https://www.tfd.metro.tokyo.lg.jp/lfe/topics/lithium_bt/index.html