

令和 6 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02039

研究課題名（和文）電極電位の変位現象の新理論確立とその能動的制御による蓄電池革新

研究課題名（英文）New theory of electrode potential shift for innovative rechargeable batteries

研究代表者

山田 裕貴（Yamada, Yuki）

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：30598488

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン電池の高エネルギー密度化に向けて、電解液の耐電圧性（電位窓）の範囲外にある高容量負極や高電位正極を可逆的に作動させるためには、電解液の還元・酸化分解を抑制することが必要である。本研究では、電解液設計によって電極電位を自在に変位させることで、電解液の還元・酸化分解の抑制を目指した。その結果、強配位性アニオン種を用いた電極電位のダウンシフト、イオン液体電解液を用いた電極電位のアップシフトを見いだした。また、イオン液体中における電極電位のアップシフトと相関し、高容量負極の充放電効率が上昇することが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で見いだした電極電位の大幅なアップシフト・ダウンシフトを可能にする電解液設計は、リチウムイオン電池において正極・負極材料の選択肢を大きく拡大するものである。高電位正極や高容量負極の採用が可能となることで、高エネルギー密度のリチウムイオン電池の実現が期待される。それにより、リチウムイオン電池を搭載した電気自動車の航続距離は大きく拡大されることになる。

研究成果の概要（英文）：To achieve higher energy density of lithium-ion batteries using high-capacity negative electrodes or high-potential positive electrodes that operate outside the potential window of the electrode, it is necessary to suppress the reduction and oxidation of the electrolyte. In this work, we aimed to suppress the reduction and oxidation of the electrolyte by shifting the electrode potential through electrolyte design. As a result, we found the downshift of the electrode potential using a strongly coordinating anion in lithium salt and the upshift of electrode potential using ionic liquid electrolytes. We also demonstrated that the charge-discharge efficiency of a high-capacity negative electrodes increased with the upshift of the electrode potential in ionic liquid electrolytes.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 電解液 エネルギー密度 電極電位 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

現在、リチウムイオン電池の更なる高エネルギー密度化に向けて、リチウム基準 4.6 V 以上の反応電位を示す高電位正極 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ や $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ など) や容量 $1,000 \text{ mAh g}^{-1}$ 以上の高容量負極 (Li 金属や Si 系など) の研究が活発に行われている。これらの次世代電極は、充電状態において非常に強い酸化力あるいは還元力を有することから、高い酸化・還元耐性を有する (電位窓の広い) 新規電解液の開発が必要となる。理想的には、正極・負極双方の反応電位を内包する電解液電位窓の実現が望まれるが、このような熱力学的電位窓を有する有機溶媒は少なくとも現時点では存在しない。したがって既往の研究では、solid electrolyte interphase (SEI) や cathode electrolyte interphase (CEI) と呼ばれる不働態被膜を電極上に形成することで、電解液の還元・酸化分解を抑制するのが一般的かつ唯一の方策とされてきた。具体的には、(i)犠牲的な還元・酸化分解により電極上に良好な不働態被膜を形成する電解液添加剤の開発、(ii)リチウム塩の高濃度化による不働態被膜の改質、(iii)電極活物質の前処理による人工被膜の形成などが広く検討されてきた。以上の方策は、電解液の分解反応を熱力学的に防止しているわけではなく、不働態被膜によって電極表面の活性サイトを覆い、分解反応速度を低下させるという速度論的な界面安定化戦略である。この戦略は、上記の次世代電極の充放電サイクル特性向上に一定の寄与があるものの、実用化開発への積極的な移行につながる飛躍的な進歩には至っていない。これは、不働態被膜に依拠した速度論的戦略の限界を示唆している。

2. 研究の目的

本研究では、上記の速度論的な電極/電解液界面安定化戦略から大きく転換し、電解液の還元・酸化分解を抑制する熱力学的な新戦略の確立を目的とした。ここで着目したのは、研究代表者らが開拓してきた高濃度電解液やそれに派生した複数の新電解液で見出した各種リチウム系電極の反応電位の大幅な変位現象である。本研究では、電極反応電位に関係するさまざまな要因を精査し、反応電位変位現象のメカニズムを明らかにする。それにより、電極反応電位を能動的に制御し、電解液の電位窓に内包、あるいは近づけることで、電解液の還元・酸化分解の抑制を目指した。

3. 研究の方法

まず、さまざまな電解液を用いて電極電位変位現象の系統的調査を行った。具体的には、有機電解液におけるリチウム塩のアニオン種や、イオン液体電解液におけるリチウム塩濃度、カチオン種が電極電位の変位に与える影響を系統的に調べた。加えて、電極電位に与えるエントロピーの影響にも着目した。多様な構成成分を含む高エントロピー電解液を調製し、一般的な組成の電解液に対する電極電位の変位について調査した。

次に、電極電位変位現象の原因を明らかにすることを目的として、電解液の基礎物性や溶液構造、リチウムイオンの局所配位状態について調査し、電極電位変位幅との相関性を調べた。

最後に、調査を行ったさまざまな電解液を用いて二次電池セルを構築し、電池反応の可逆性や効率を調べ、電極電位の変位との相関性について議論した。ここでは、X線光電子分光法などにより電極表面の不働態被膜の組成についても解析し、電極電位以外の要因が電極反応に与える影響についても考慮した。

4. 研究成果

(1) 電極電位に対するアニオン種の影響

これまでの研究により、リチウムイオンと対アニオンの会合状態がリチウムイオンの化学ポテンシャル、つまり電極電位に大きな影響を与えることを明らかにしている。これに基づき、アニオン種を変更することで、電極電位を制御可能であると着想した。

これまで主に使用していた $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI)に加えて、 LiCF_3SO_3 (LiOTf)をリチウム塩として用い、1,2-ジメトキシエタン (DME)に溶解することで、各種濃度の電解液を調製した。フェロセン (Fc)の電極電位を内部標準として、上記電解液中におけるリチウム金属の電極電位を測定した結果を Fig. 1に示す。いずれの電解液の場合もリチウム塩の濃度 (モル分率)の増加とともにリチウム電極電位が上昇する傾向がみられ

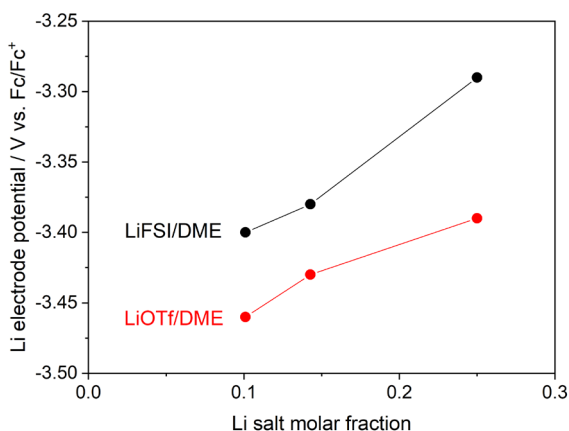


Fig. 1 Li electrode potentials in LiOTf/DME and LiFSI/DME electrolytes evaluated with reference to the redox potential of ferrocene (Fc).

た。一方、各濃度におけるリチウム電極電位はアニオン種によって異なる結果が得られた。LiOTf/DME 電解液中では、LiFSI/DME 電解液と比べて、リチウム電極電位は低くなる傾向がみられた。OTf⁻は、FSI⁻と比べてリチウムイオンとより強く会合すること知られている。これにより、LiOTf/DME 電解液中では、リチウムイオンの化学ポテンシャルが低下し、リチウム電極電位の低下をもたらしたと考えられる。この結果は、電極電位の自在制御に向けて、アニオン種の選択が重要であることを示唆するものである。

(2) イオン液体電解液中における電極電位

LiFSI/有機溶媒電解液では、LiFSI 濃度を上げるほど電極電位が上昇する傾向が観察されている。低濃度ではリチウムイオンが有機溶媒に溶媒和されているのに対し、高濃度ではリチウムイオンが FSI⁻と会合している。この結果は、イオン会合状態でリチウムイオン化学ポテンシャルが上昇することを意味している。ここから、有機溶媒を含まないイオン液体電解液では、リチウム塩濃度を上昇させることなく、電極電位を上昇させることができるかと着想した。

イオン液体として EMIFSI、P13FSI、P14FSI を用い、1.0 M の LiFSI を溶解して電解液を調製した。イオン液体電解液中におけるリチウム電極電位の測定結果を Fig. 2 に示す。比較対象とした有機電解液 (1.0 M LiFSI/DME) と比べて、全てのイオン液体電解液で電極電位の大幅な上昇が確認された。当初の狙い通り、リチウムイオンに強く溶媒和する有機溶媒を排除することで、リチウムイオンをイオン会合状態とすることができ、リチウム塩濃度を上昇させることなく化学ポテンシャルを上昇させることが可能となった。

加えて、イオン液体電解液でリチウム塩濃度を上昇させた場合についても検討した。リチウム塩濃度の上昇とともにリチウム電極電位が上昇する傾向がみられた。これは、イオン会合状態の変化に起因するものである。一方、上記のものも含めさまざまなカチオン種から構成されるイオン液体電解液についても調査した。その結果、カチオン種が電極電位に与える影響は小さいことが明らかとなった。

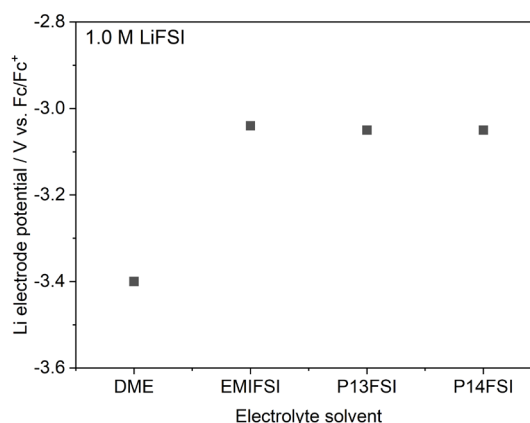


Fig. 2 Li electrode potentials in 1.0 M LiFSI/ionic liquid electrolytes evaluated with reference to the redox potential of ferrocene (Fc).

(3) 電極電位に対するエントロピーの影響

これまで、リチウムイオンとアニオンや溶媒の相互作用、つまり溶媒和エントロピーに着目することで、電極電位の制御が可能であることを明らかにしてきた。一方、電極電位を決定するリチウムイオン化学ポテンシャルに対しては、溶媒和エントロピーも寄与するはずである。ここから、多様な構成成分を添加することで、溶媒和エントロピーを増大させた電解液では、電極電位の変位が起こると着想した。

本研究では、高エントロピー電解液として、5種類の溶媒を含む LiFSI 電解液について検討した。まず、5種類のカーボネート溶媒を混合し、それに 2.0 M の LiFSI を溶解することで電解液とした。比較として、1種類のカーボネート溶媒に 2.0 M LiFSI を溶解した電解液を調製した。これらの電解液中におけるリチウム電極電位の差を調べたところ、室温で数 mV の差しか生じなかった。この結果より、電極電位は主としてエントロピー項により決定され、エントロピー項による寄与は小さいと考えられる。

(4) 電極電位と次世代電極性能との関係

LiFSI/有機溶媒電解液では、リチウム電極電位の値とリチウム金属負極の性能 (リチウム析出溶解効率) の相関があることを既に見いだしている (*Nat. Energy*, 7, 1217 (2022))。それに対し、本研究では、イオン液体電解液を用いることで、リチウム塩濃度を上昇させることなく、リチウム電極電位の大幅な上昇が可能となることを見いだされた。そこで、これらのイオン液体電解液をリチウム金属負極に応用し、リチウム電極電位の上昇がリチウム析出溶解効率に与える影響を調べた。Cu|Li 構成のコインセルを用いて、定電流充放電によって Cu 電極上へのリチウム析出溶解反応を行い、2-20 サイクルにおける平均クーロン効率を評価した。これまで調査したさまざまな電解液におけるリチウム電極電位と平均クーロン効率の関係を Fig. 3 に示す。この図においては、イオン液体電解液の塩濃度 (1.0 M) に合わせ、他の有機溶媒系電解液も低濃度 (<1.5 M) のみに限定している。今回調査した3種類のイオン液体電解液は、他の有機溶媒電解液と比べて高いリチウム電極電位を示し、またそれによってリチウム金属負極の平均クーロン効率も高い値となることを見いだした。したがって、リチウム金属負極の高効率化に向けて、リチウムイオン配位性の強い有機溶媒を排除したイオン液体電解液の使用が有効であることが示

された。この結果は、リチウム金属負極を用いた各種次世代二次電池の高効率化に向けた新たな電解液設計指針を与えるものである。

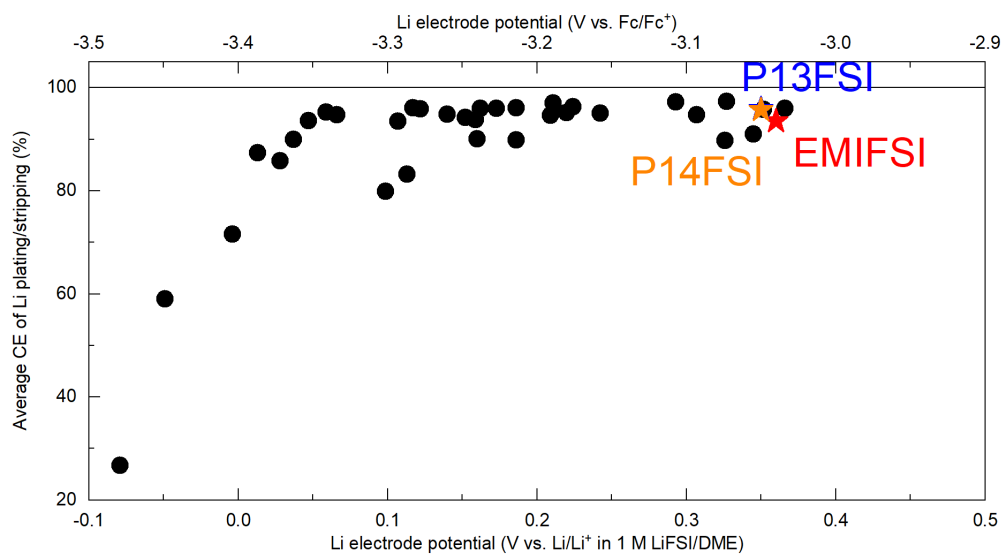


Fig. 3 Correlation between Li electrode potentials and average Coulombic efficiencies (CE) of Li plating/stripping reactions in various electrolyte solutions. Three ionic liquid electrolytes (EMIFSI, P13FSI, and P14FSI) contain 1.0 M LiFSI. The plots are limited to <1.5 M electrolytes. The plots in black are reproduced from our previous publication (*Nat. Energy*, 7, 1217 (2022)).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 12件 / うち国際学会 7件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Yuki Yamada |
| 2. 発表標題 Concentrated electrolytes: underlying science and battery applications |
| 3. 学会等名 9th Congress on Ionic Liquids (COIL-9) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Yuki Yamada |
| 2. 発表標題 Rational design of lithium-metal battery electrolytes based on electrode potentials |
| 3. 学会等名 Battery International Symposium 2023 “Human Resources Development for the Battery Industry Strategy” (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山田裕貴 |
| 2. 発表標題 Li+の化学ポテンシャルに着目した電解液設計 |
| 3. 学会等名 化学電池材料研究会 第50回講演会・夏の学校2023 (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 山田裕貴 |
| 2. 発表標題 電極電位シフトに着目した電解液設計 |
| 3. 学会等名 2023年電気化学会秋季大会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 山田裕貴 |
| 2. 発表標題 LIBの長寿命化に向けた電解液設計 |
| 3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ2023 (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山田裕貴 |
| 2. 発表標題 LIB電解液の研究開発と今後の展望 |
| 3. 学会等名 第16回国際二次電池展 (バッテリージャパン) (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山田裕貴 |
| 2. 発表標題 二次電池革新に向けた電解液材料設計 |
| 3. 学会等名 第116回ニューフロンティア材料部会例会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Yuki Yamada |
| 2. 発表標題 Design of lithium metal battery electrolytes based on lithium-ion chemical potential |
| 3. 学会等名 International Battery Association 2022 (IBA 2022) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yuki Yamada |
| 2. 発表標題 Rational electrolyte design for lithium metal batteries |
| 3. 学会等名 Asian Conference on Electrochemical Power Sources 11 (ACEPS 11) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yuki Yamada |
| 2. 発表標題 Electrolyte design strategies to high-energy-density and safe batteries |
| 3. 学会等名 International Battery Association 2021 (IBA 2021) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yuki Yamada |
| 2. 発表標題 Concentrated liquid electrolytes: unique functions and battery applications |
| 3. 学会等名 The 3rd International Symposium of 5-star Alliance, CEFMS-NCTU, RCAS-AS (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yuki Yamada and Atsuo Yamada |
| 2. 発表標題 Designing electrolyte and interphase for high-voltage and safe batteries |
| 3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山田研究室ウェブサイト
<https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/eem/researchmap>
https://researchmap.jp/yuki_yamada
Google Scholar
https://scholar.google.co.jp/citations?hl=ja&user=c2e3ligAAAAJ&view_op=list_works
publons
<https://publons.com/researcher/1686764/yuki-yamada/>

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|