

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871188

研究課題名(和文) 低融点アルカリ金属溶融塩のリチウム二次電池用電解液特性の解明

研究課題名(英文) Electrolyte property for lithium secondary battery of low-melting alkali metal molten salt

研究代表者

窪田 啓吾 (KUBOTA, KEIGO)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・主任研究員

研究者番号：40586559

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ金属溶融塩は難燃性、難揮発性と電解液に適した性質を持つが、一般に融点が200以上であり室温域では使用できない。しかしながら非対称アミドアニオンのアルカリ金属塩は融点が100以下と特異的に低く、新規な室温域の溶融塩となる可能性を持つ。本研究ではこの溶融塩を用いた溶融塩リチウム二次電池の構築を目的として、この低融点塩をベースにした溶融塩のリチウム二次電池用電解液特性を検討した。溶融塩のレート特性の特異性について検討した結果、充放電においては電解質や電極固相内ではなくリチウム金属の界面でリチウムイオン移動が律速になっており、それが溶融塩のレート特性の要因である可能性が高いことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Low-melting alkali metal molten salt has possibility of a novel electrolyte of lithium secondary battery due to its specifically low melting point of 100 degree or less. This molten salt shows stable charge-discharge curves and good rate performance in a lithium battery cell. In this study, we discussed about the specific rate performance. In the result, the specific rate performance is caused by charge transfer resistance between the molten salt and electrodes, which dominates the charge transfer of lithium ion in the battery cell.

研究分野：溶融塩化学

キーワード：溶融塩 アルカリ金属塩 リチウム二次電池 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

(1) アルカリ金属溶融塩を電解質に用いた電池としては、ハロゲン化物を用いた熱電池が実用化されている。熱電池は高温溶融塩の高い安全性とイオン伝導率により保存性と放電特性に優れるが、高い作動温度(350 °C以上)のために実用の分野が限定され、研究においても組み合わせる他の電池部材が制限される。低融点化を目的として硝酸塩、過塩素酸塩などの様々な塩が検討されてきたが、耐酸化性や電極材料との反応性が課題となっている。

(2) イオン液体に含まれる耐酸化性の高い f_2N や Tf_2N などのペルフルオロスルフォニルアミド系のアニオン(図 1)を含むアルカリ金属塩は 100~300 °C に融点を持つ。これらは高温溶融塩と同じく混合によって大きく融点が低下し、リチウム二次電池およびナトリウム二次電池において電解質となることが報告されている。

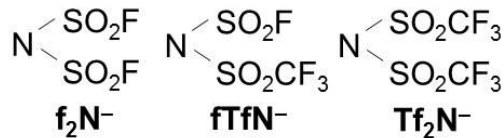


図 1 ペルフルオロスルフォニルアミド系アニオンの構造

(3) 一方でイオン液体においては物性から電解液への応用に渡って詳細な研究がなされている。ペルフルオロスルフォニルアミドアニオンのイオン液体が低融点、耐熱性、電気化学安定性を併せ持ち、特に側鎖が非対称構造の $fTfN^-$ (図 1) が大きな低融点化をもたらすことが報告されている。

(4) $fTfN^-$ はアルカリ金属塩においても同様の低融点化効果を示し、特にこのリチウム塩 $Li[fTfN]$ はと既存のリチウム塩の中で最も低い融点(100 °C)を持つ。 $Li[fTfN]$ は単塩でもリチウム金属やリチウムイオン電池用合剤電極と組み合わせる電池構築が可能である。これは難燃性、低揮発性といった溶融塩一般の特徴に加え、有機溶媒、有機カチオン、他のアルカリ金属の影響を受けないことから既存のリチウム電解液には無い性質を示す。他のアルカリ金属の塩も $Li[fTfN]$ の電解質特性改善のための添加物として、また物性のイオン種依存性を測るための最も単純なサンプルとして非常に興味深い性質を持つ。

2. 研究の目的

(1) 特異的に低融点であるリチウム塩 $Li[fTfN]$ を用いて室温域でもリチウム二次電池用電解質として使用可能なアルカリ金属溶融塩を開発する。第一の目標として室温域までの融点低下を目指す。一般的な高温溶融塩では同アニオンの塩同士を混合するこ

とで大幅に融点が低下することが報告されている。同様に $Li[fTfN]$ に同じ $fTfN^-$ アニオンのリチウム塩以外のアルカリ金属塩を添加して混合塩を調製し、低融点化を試みる。

(2) 得られた低融点のアルカリ金属溶融塩について電解質としての基礎的な物性の知見を得るため、粘度、イオン伝導率、リチウムイオン輸率などの電解液そのものの物性を測定し、既存の有機電解液、イオン液体電解液と比較する。有機溶媒や有機カチオンを含まないことによる溶融塩の特異性を探索する。

(3) 低融点アルカリ金属溶融塩について、既存のリチウムイオン電池用合剤電極と組み合わせる電池セルを作製し、充放電試験を行う。同様の条件で有機電解液、イオン液体電解液で充放電試験を行い、結果を比較する。(2) で得られた電解質の物性と併せて検討し、これまでの電解質では見られなかった溶融塩特有の電池特性が見られればその要因を探索する。

3. 研究の方法

(1) $Li[fTfN]$ および他のアルカリ金属 $fTfN^-$ 塩について、陽イオン交換樹脂を用いたカラム合成法で合成する。十分に水分が少なくなるまで乾燥したそれらの塩を混合した混合塩について示差走査熱量分析(DSC)を用いて融点を測定する。最も融点の低い混合塩を調製するため、網羅的に混合の組み合わせ、混合の比率を変えてDSC測定を行い、組み合わせと組成を最適化する。

(2) (1) で得られたもっとも融点の低いアルカリ金属混合塩について、溶融塩状態の粘度、イオン伝導率、リチウムイオン輸率などの電解液そのものの物性を測定する。粘度は高温測定が可能な粘弾性計で測定し、イオン伝導率とリチウムイオン輸率は電気化学交流インピーダンス法を用いてそくしている。測定環境と温度を同じくして一般的な有機電解液とイオン液体電解液についても同様の測定を行う。

(3) 物性測定を行った低融点アルカリ金属溶融塩、有機電解液、イオン液体電解液それぞれについて、 $LiFePO_4$ 正極とリチウム金属を組み合わせるハーフセルを作製し、充放電試験を行う。またインピーダンス測定により $LiFePO_4$ 正極、リチウム金属それぞれに対するリチウムイオンの電荷移動抵抗を調べる。さらに、サイクリックボルタメトリーにより $LiFePO_4$ 正極固相内のリチウムイオンの拡散係数を調べる。(2) で得られた電解液そのもの、および電極固相内部、そして電解質と電極の界面におけるリチウムイオン移動を検討し、充放電特性と比較する。

4. 研究成果

(1) $\text{Li}[\text{fTfN}]$ および他のアルカリ金属 fTfN 塩を合成し十分に水分の少ない無水塩を得ることができた。 $\text{Li}[\text{fTfN}]$ に対して他のアルカリ金属 fTfN 塩を等モル混合した混合塩の DSC 測定の結果を図 2(b) に示す。セシウム塩との混合がもっとも融点が低下することが分かった。これはアルカリ金属イオンの中ではリチウムイオンとのサイズの差が最も大きいセシウムイオンを混合することで混合エンタルピーの増大が最も大きいと考えられる。

$\text{Li}[\text{fTfN}]-\text{Cs}[\text{fTfN}]$ の混合系について、組成を変えて測定した結果を図 2(b) に示す。モル比で $\text{Li}[\text{fTfN}]$ が 4 割含まれる混合塩 ($\text{Li}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}[\text{fTfN}]$) が 33 と最も融点が低いことが分かった。この混合塩は申請者が調べた限りではこれまで報告されているアルカリ金属溶融塩の中で最も融点が低く、同じ温度で有機電解液やイオン液体電解液と比較することができる。

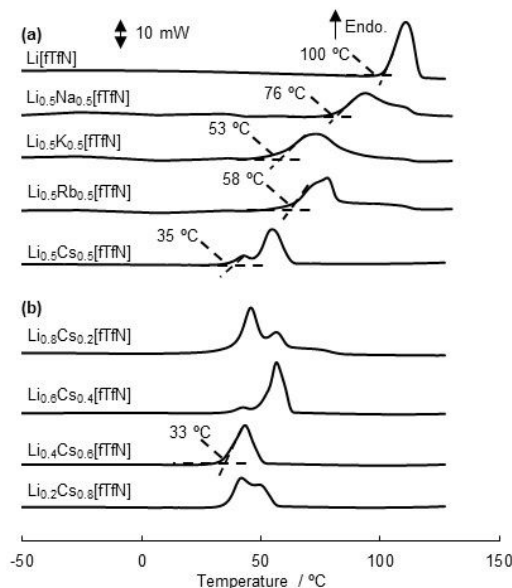


図 2 $\text{Li}[\text{fTfN}]$ と他のアルカリ金属 fTfN の等モル混合塩の DSC 曲線 (a) および $\text{Li}[\text{fTfN}]-\text{Cs}[\text{fTfN}]$ 混合系の組成を変えた混合塩の DSC 曲線

(2) $\text{Li}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}[\text{fTfN}]$ 、および有機電解液の比較例である LiPF_6 を EC-DMC 有機溶媒に溶かしたもの、およびイオン電解液の比較例である $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$ を $\text{EMI}[\text{Tf}_2\text{N}]$ イオン液体に溶かしたものについて、同じ温度 (65) でリチウムイオン濃度、粘度、イオン伝導率、リチウムイオン輸率をした結果を表 1 に示す。リチウムイオン濃度はアルカリ金属溶融塩が最も高いことが分かった。低融点アルカリ金属溶融塩はこれら既存の室温電解液と 65 で比較することができるが、その粘度は有機電解液の 2000 倍、イオン液体電解液の 60 倍である。これは溶融塩中においてアルカリ金属イオ

ン、特にリチウム塩はサイズの小さいイオンであるため fTfN イオンを引き付ける力が強く、有機溶媒や表面電化密度の小さい有機イオンなどでその相互作用が緩和されることもないために粘性が高いものと考えられる。イオン伝導率は粘度とは逆にアルカリ金属溶融塩は有機電解液の 100 分の 1、イオン液体電解液の 20 分の 1 と非常に低い値を示した。これは高い粘性のために電気伝導に必要なイオンの移動が妨げられるためと考えられる。しかしながら、そのイオン伝導の中でリチウムイオン伝導が担う割合であるリチウムイオン輸率はイオン液体電解液よりも高く、有機電解液とほぼ等しい値を示した。これはイオン液体電解液のイオン伝導はその大部分が有機イオンの移動で成り立っており、リチウムイオンの移動によるものは 1 割であることを示す。結果として、リチウム二次電池用電解質として最も重要であり、イオン伝導率とリチウムイオン輸率の積であるリチウムイオンの部分伝導率については、溶融塩は有機電解液の 100 分の 1、イオン液体電解液の 10 分の 1 の値となり、電解質単体としては低融点溶融塩は既存の電解液よりも良い特性は見られなかった。

	$[\text{Li}^+]$ / mol·dm ⁻³	η / mPa·s	σ / mS·cm ⁻¹	t_{Li}
$\text{Li}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}[\text{fTfN}]$	3.1	4600	0.24	0.30
LiPF_6 in EC-DMC	1.0	2.1	20.4	0.32
$\text{Li}_{0.4}[\text{C}_{2\text{min}}]_{0.6}[\text{Tf}_2\text{N}]$	1.6	78	5.1	0.13

表 1 アルカリ金属溶融塩、有機電解液、イオン液体電解液のリチウムイオン濃度 ($[\text{Li}^+]$)、粘度 (η)、イオン伝導率 (σ)、リチウムイオン輸率 (t_{Li})

(3) 図 3 に(2)で物性測定した低融点アルカリ金属溶融塩と LiCoO_2 合剤正極 LiFePO_4 合剤正極、リチウム金属を組み合わせたハーフセルの充放電曲線を示す。それぞれ正極のほぼ理論容量で安定な充放電を示すことから、この低融点アルカリ金属溶融塩は既存のリチウム二次電池用の合剤正極と組み合わせることで電池を構築することが可能であることがわかる。さらに溶融塩の特徴の一つである高い耐熱性により、45 という室温近傍から 100 以上の有機電解液では不可能な高温域まで安定に充放電することが分かった。特に高温で高い性能を示すことが報告されている LiFePO_4 正極について高い容量を示していることが分かった。このことから、溶融塩はこれまで有機電解液の耐熱性の低さから組み合わせることができなかった室温以上で高い性能を示すリチウム二次電池用の電極材料と組み合わせることが可能であり、既存のリチウムイオン電池よりも高い安全性と高温で高い容量を持つ電池の電解質として高い可能性を持つことが分かった。

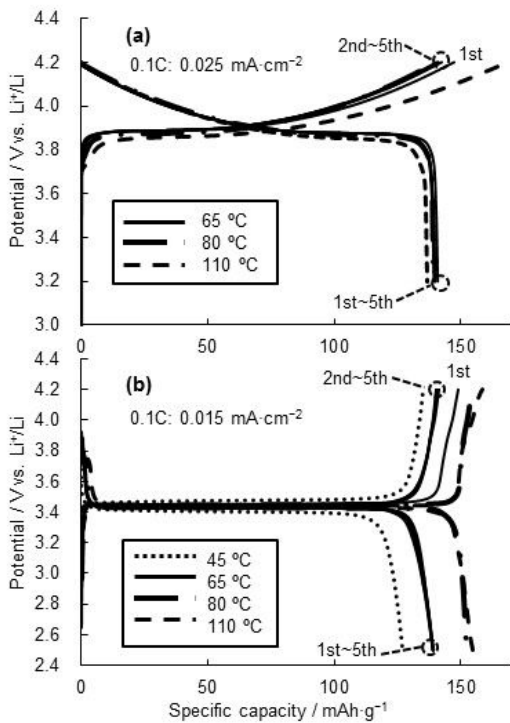


図3 アルカリ金属溶融塩のLiCoO₂ ハーフセル(a)およびLiFePO₄ ハーフセル(b)における45~110 °Cでの充放電曲線

同じLiFePO₄ ハーフセルの構成と同じ温度(65 °C)で有機電解液、イオン液体電解液についても同様に充放電を行い、その充放電速度と放電容量の関係(レート特性)図4に示す。(2)で示したように溶融塩電解液は電解質そのものの特性に既存の電解液よりも優れた性質がないにもかかわらず、レート特性は有機電解液よりも優れており、イオン液体電解液とほぼ同等であった。一般に電解質は低粘度、高イオン伝導率のものが優れた電池特性を示すとされており、今回の結果から、低融点アルカリ金属溶融塩は既存の電解液の指針とは異なる電池特性を向上させる要素を有することが分かった。

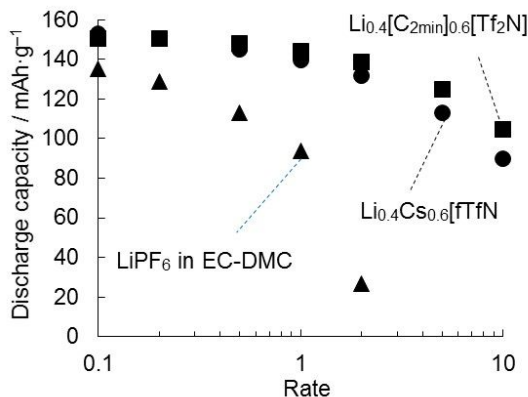


図4 各種電解液のLiFePO₄ ハーフセルにおける充放電のレート特性

表2にこれらの電解液について、インピーダンス測定により求めたリチウム金属に対する界面電荷移動抵抗、LiFePO₄正極に対する界面電荷移動抵抗、およびサイクリックボルタメトリーにより求めたLiFePO₄固相内のリチウムイオンの拡散係数を示す。LiFePO₄固相内のリチウムイオンの拡散係数は有機電解液、イオン液体電解液、アルカリ金属溶融塩の順に低くなり、レート特性の順列とは異なる。従って溶融塩のレート特性の順列とは異なることが分かった。また正極固相内のリチウムイオンの拡散は電解液によらないはずであるが、得られた結果は電解液依存性があることから、この結果は電解液により合剤表面に形成される被膜の影響を受けていると考えられる。また、LiFePO₄正極に対する界面電荷移動抵抗はこの拡散係数と逆の順列で一致しており、同様に正極表面に形成される被膜の影響を受けていると考えられる。どちらも溶融塩のレート特性の要因とは異なると考えられる。一方、リチウム金属に対する界面電荷移動抵抗は溶融塩、有機電解液、イオン液体電解液の順に低くなっており、有機電解液とイオン液体電解液だけを比較すれば、リチウム金属に対して電荷移動がスムーズなために充放電ではイオン液体電解液が優れているという説明が可能である。溶融塩電解液についても電解質そのもの物性と比べると他の電解液との差が小さく、溶融塩の特異なレート特性の要因である可能性が高いと考えられる。

	$R_{ct}^{Li} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{ct}^{LFP} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$D^{LFP} / 10^{-12} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Li _{0.4} Cs _{0.6} [fTfN]	17	12	9.1
LiPF ₆ in EC-DMC	8.7	3.2	18
Li _{0.4} [C _{2min}] _{0.6} [Tf ₂ N]	4.5	4.2	13

表2 各種電解液のリチウム金属に対する界面電荷移動抵抗(R_{ct}^{Li})、LiFePO₄正極に対する界面電荷移動抵抗(R_{ct}^{LFP})、LiFePO₄固相内のリチウムイオンの拡散係数(DLFP)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

窪田 啓吾、松本 一、Cation Mixtures of Alkali metal (Fluorsulfonyl)(bis(trifluoromethyl)sulfonyl)amide as Electrolyte of Lithium secondary battery、Journal of the Electrochemical Society、査読有、161、2014、A-902-A907
DOI: 10.1149/2.026406jes

窪田 啓吾、松本 一、Electrodeposition of Alkali metal in Low-Melting Alkali Metal Perfluorosulfonylamides、ECS Transaction、査読有、64、2014、319-322
DOI: 10.1149/06404.0309ecst

窪田 啓吾、松本 一、Solvent Free Lithium Molten Salt as Electrolyte of Lithium Secondary Battery、ECS Transaction、査読有、62、2014、231-234
DOI: 10.1149/06201.231ecst

窪田 啓吾、低融点アルカリ金属溶融塩の電気化学デバイスへの応用、溶融塩および高温化学、査読有、58、2015、142-147

〔学会発表〕(計 11 件)

窪田 啓吾、松本 一、中低温アルカリ金属アミド溶融塩の輸送特性、第 45 回溶融塩化学討論会、2013 年 11 月、横浜

窪田 啓吾、松本 一、リチウムアミド溶融塩のシングルイオン伝導特性、第 4 回イオン液体討論会、2013 年 11 月、横浜

窪田 啓吾、松本 一、Solvent Free Lithium Molten Salt as Electrolyte of Lithium Secondary Battery、The 17th International Meeting on Lithium Battery、2014 年 6 月、コモ(イタリア)

窪田 啓吾、松本 一、室温域リチウム溶融塩の物理化学的性質と界面電荷移動抵抗の相関、2014 年電気化学秋季大会、2014 年 9 月、北海道

窪田 啓吾、松本 一、Electrochemical Deposition of Alkali Metal in Low-Melting Alkali Metal Perfluorosulfonylamides、2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting、2014 年 10 月、カンクン(メキシコ)

窪田 啓吾、松本 一、低融点アルカリ金属ペルフルオロスルフォニルアミド溶融塩の輸送特性、第 46 回溶融塩化学討論会、2014 年 11 月、千葉

窪田 啓吾、松本 一、低融点リチウム溶融塩を用いたリチウムイオン電池の構築、第 55 回電池討論会、2014 年 11 月、京都

窪田 啓吾、低融点アルカリ金属溶融塩の電気化学デバイスへの応用、第 186 回溶融塩委員会、2015 年 2 月、京都

窪田 啓吾、松本 一、低融点アルカリ金属溶融塩中におけるアルカリ金属の析出挙動、

2015 年電気化学秋季大会、2015 年 9 月、埼玉

窪田 啓吾、松本 一、イオン液体中におけるナトリウム金属負極の界面抵抗の解析、第 56 回電池討論会、2015 年 11 月、愛知

窪田 啓吾、松本 一、低融点アルカリ金属溶融塩中における合剤電極の界面抵抗、2016 年電気化学会第 83 大会、2016 年 3 月、大阪

〔図書〕

特になし

〔産業財産権〕
出願状況

特になし

取得状況(計 件)

特になし

〔その他〕
ホームページ等

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

窪田 啓吾(KUBOTA, Keigo)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

電池技術研究部門・主任研究員

研究者番号: 40586559

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし