

平成30年 5月31日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26708030

研究課題名（和文）有機溶液の結晶化ギャップにおける異常物性

研究課題名（英文）Unusual electrolyte properties of concentrated organic solutions within a crystallinity gap

研究代表者

山田 裕貴 (Yamada, Yuki)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：30598488

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 15,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、結晶化ギャップを発現するような高濃度リチウム塩有機電解液に着目し、その新物性の探索及び革新的二次電池用電解液としての応用展開を行った。高濃度有機電解液は、イオン伝導度が減少傾向となるため不利とされてきたが、本研究により二次電池電解液として有用な機能が複数見出された。特に重要なアルミニウム集電体（正極側）の酸化腐食抑制については、実験・理論計算の双方から詳細に検討し、溶液内配位状態を軸とした新たな電解液設計指針を提示するに至った。

研究成果の概要（英文）：I focused on highly concentrated electrolytes within crystallinity gap, and studied their unusual functionalities. Concentrated electrolytes, having been outside the research mainstream because of their decreased ionic conductivity, are demonstrated to have various unusual functionalities beneficial for battery application. In particular, the corrosion prevention of aluminum current collectors at high potential was studied in detail from both experimental and theoretical approaches. This work proposes coordination states as a new axis of electrolyte design.

研究分野：電気化学

キーワード：電気化学 リチウムイオン電池 電解液

### 1. 研究開始当初の背景

大型二次電池による電力貯蔵は、電気自動車の大規模普及や変動する自然エネルギーの有効利用を前提とした持続的社会的の実現に向けて、必要不可欠な技術である。大規模普及を可能にする優れた大型二次電池には、現行リチウムイオン電池を凌駕する高エネルギー密度、高速充電特性、高安全性が求められており、大胆な発想の転換による材料レベルでの革新が必要である。二次電池の研究は古くから無機固体化学の専門家を中心に行われてきたため、世界的に見ても研究対象が電極材料に偏重しており、新規電極材料の研究は極めて少ない(研究開始当時)。

大型二次電池用電解液に必要なとされる主な特性は、イオン伝導性、電気化学安定性、安全性である。研究開始当時の研究開発では、安全性の改善が主なテーマとなっており、リチウムイオン電池に使用されている有機電解液と比較して安全性の高いイオン液体電解質、無機固体電解質、ポリマー電解質などの研究が活発に行われていた。しかし、コストや界面接合性、イオン伝導性、輸率など、材料固有の問題が克服されておらず、実用化には至っていないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では、上記の電解質の範疇に属しない全く新たな電解質系として、結晶化ギャップにある高濃度有機電解液を検討した。結晶化ギャップとは、リチウム塩と有機溶媒の組み合わせによる有機溶液において、一定の高濃度領域で特異的に結晶化(固体化)が阻害される現象のことである。リチウムイオン電池に使用される商用有機電解液が、イオン伝導度が最大となる  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  付近の濃度を採用しているのに対し、結晶化ギャップを発現する高濃度電解液は概ね  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  以上の濃度領域となる。このような高濃度有機溶液は、一般に低イオン伝導度・高粘度となるため、電解液としての検討はほとんどされていなかった。本研究では、このような高濃度有機溶液が有する新物性の探索及び二次電池電解液としての応用展開を目的とした。

### 3. 研究の方法

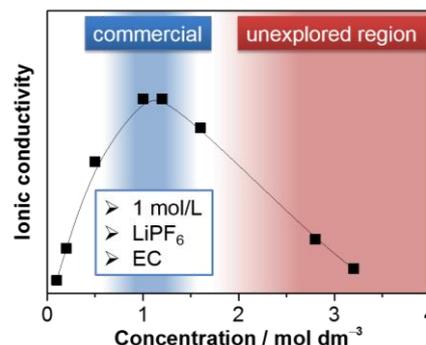
上記の目標を達成するため、本研究では、(1)高濃度の安定液相領域における新物性・新機能探索、(2)新機能の発現機構解明と知識体系構築、(3)革新的二次電池への応用を行った。具体的には、さまざまなリチウム塩・有機溶媒を用いて複数濃度の電解液を調製し、塩濃度をパラメータとして液相範囲や種々の電解液機能を評価した。特異性が認められた電解液組成については、実験(分光法)や理論計算によって電解液の局所配位状態や溶液構造、電子状態、更には電極表面組成の変化等を系統的に調べ、特異性の起源を追究した。また、得られた電解液機能の特異性に基づき、革新的二次電池への応用を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 新物性・新機能探索

さまざまなリチウム塩・有機溶媒の組み合わせの系有機電解液の液相範囲(濃度及び温度)を調べた結果、高濃度領域で結晶化が阻害される現象は主としてリチウム塩(アニオン)の影響を受けることが分かった。特に、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (LiTFSA)や  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  (LiFSA)を用いた場合に、顕著な結晶化阻害効果が認められた。したがって、これらのリチウム塩を中心として新物性・新機能の探索を行った。

LiTFSA や LiFSA 塩とエーテル系、ニトリル系、カーボネート系溶媒を用いて種々の有機電解液を調製し、塩濃度をパラメータとして、イオン輸送特性、酸化還元安定性、アルミニウム腐食性、熱安定性、燃焼性など、電解液としての基礎評価を行った。結果として、高濃度電解液では、i)還元安定性の向上、ii)酸化安定性の向上、iii)輸率の上昇、iv)アルミニウムの酸化腐食抑制、v)高速電極反応などが見出された(図1)。



#### Various unusual functionalities

- High reductive stability
- High oxidative stability
- Al anti-corrosion
- High thermal stability
- Low volatility
- High carrier density
- Fast electrode reaction
- Low polysulfide dissolution, etc.



図1 リチウム系有機電解液の濃度とイオン伝導度の関係。高濃度領域はイオン伝導度が減少傾向となるため不利と考えられてきたが、電解液として有用なさまざまな新機能を示すことが明らかにされた。

さまざまな新機能のうち、二次電池革新に資するものとしてアルミニウムの酸化腐食抑制が挙げられる。アルミニウムは、二次電池の正極集電体として必須の材料であるが、強い酸化雰囲気における腐食(アルミニウムイオンとしての溶出)が電解液設計における重要な課題となっていた。アルミニウム腐食を不動態化により抑制するため、一般に  $\text{LiPF}_6$  などの化学的に不安定な塩(分解してフッ素を含む不動態被膜を形成)が必須とされてきた。しかし、このような不安定塩は、特に高電位を示す正極材料に対して悪影響を与え

ることが指摘されていた。一方、LiTFSA や LiFSA のような安定な塩を採用すると、電極への悪影響は小さいが、アルミニウムの腐食を抑制することができなかった。このような電解液設計のジレンマにより、革新的二次電池に向けた電解液の開発が滞っていた側面がある。以上のような観点から、本研究では、LiFSA 塩を用いた有機電解液中におけるアルミニウムの挙動について、塩濃度をパラメータとして詳細に調べた。

## (2) 発現機構解明と知識体系構築

さまざまな濃度の LiFSA/アセトニトリル (AN) 電解液中でアルミニウム電極の酸化腐食 (リチウム基準 4.5 V) を調べた結果を図 2 及び図 3 に示す。高濃度化により、腐食が抑制される傾向にあることが明らかとなった。特に、 $4.0 \text{ mol dm}^{-3}$  から  $5.0 \text{ mol dm}^{-3}$  の濃度において顕著な腐食抑制効果が認められ、この濃度領域において電解液の物性が大きく変化していることを示唆している。

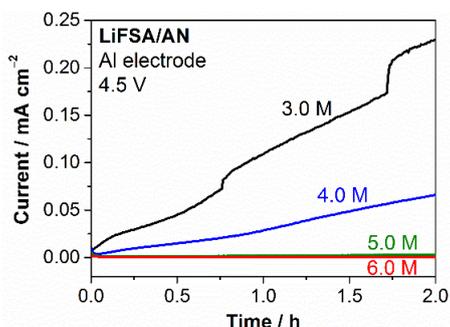


図 2 さまざまな濃度の LiFSA/アセトニトリル (AN) 電解液中においてリチウム基準 4.5 V に保持したアルミニウム電極のクロノアンペログラム。

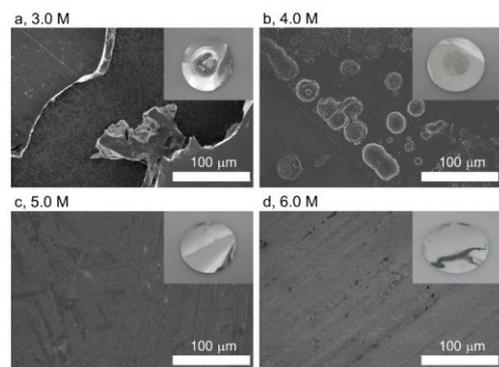


図 3 さまざまな濃度の LiFSA/アセトニトリル (AN) 電解液中においてリチウム基準 4.5 V に 10 時間保持したアルミニウム電極の SEM 像。

濃度に依存した LiFSA/AN 溶液の局所配位状態の変化を調べるため、溶液のラマン分光測定を行った (図 4)。AN 溶媒分子の状態に着目すると、高濃度化に伴って未配位 (フリー) の溶媒分子の割合減少し、リチウムイオンに配位 (溶媒和) した溶媒分子の割合が増

加していく傾向が認められた。アルミニウム腐食抑制効果の発現が確認された  $4.0 \text{ mol dm}^{-3}$  から  $5.0 \text{ mol dm}^{-3}$  の濃度領域に着目すると、そこでフリー溶媒分子が消滅していることが分かる。この濃度領域におけるフリー溶媒分子の消滅は、理論計算によっても裏付けられた。以上の結果より、電解液中のフリー溶媒分子をなくすことで、高電位においてもアルミニウムの酸化腐食を抑制することができるという新たな電解液設計指針を提示した。また、フリー溶媒分子の役割に着目して、アルミニウム腐食抑制メカニズムを詳細に議論した。以上の結果は、LiPF<sub>6</sub> などの不安定塩に依存しない多様な電解液設計の可能性を示唆するものであり、特に高電圧リチウムイオン電池への応用が有望である。

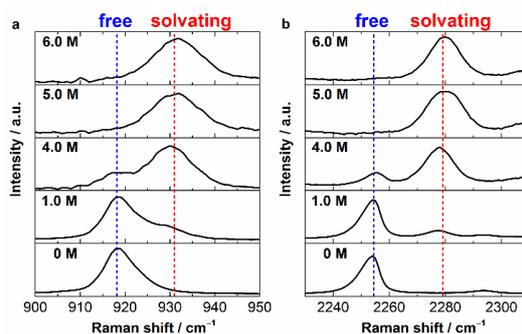


図 4 さまざまな濃度の LiFSA/AN 溶液のラマンスペクトル。AN 溶媒分子の振動に対応する波数領域が示されている。

## (3) 革新的二次電池への応用

見出された新たなアルミニウム集電体腐食抑制機構に基づき、高電圧 (5 V 級) リチウムイオン電池に向けた新たな電解液設計の検討を行った。カチオンへの配位性の低い (弱ルイス塩基性) 有機溶媒 (ジメチルカーボネート、DMC) と LiFSA 塩の組み合わせに着目し、更にそれらを等モルに近い濃度まで高濃度化することで、アルミニウムイオンの溶出に寄与するフリー溶媒分子を極限まで排除した。得られた電解液は、リチウム基準 5 V 以上の電位においてもアルミニウム集電体の腐食を抑制することができた。加えて、同様のメカニズムで、従来の電解液で問題となっていた高電位正極 (スピネル型  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) からの Mn や Ni の溶出も抑制できることを見出した。この電解液を応用することで、アルミニウム集電体に塗布した 4.7 V 級スピネル型  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  電極の可逆的充放電反応に成功した。また、この高電位正極と黒鉛負極を組み合わせたリチウムイオン電池フルセルにおいて、商用電解液を大きく超える高い充放電可逆性を得ることができた (図 5)。

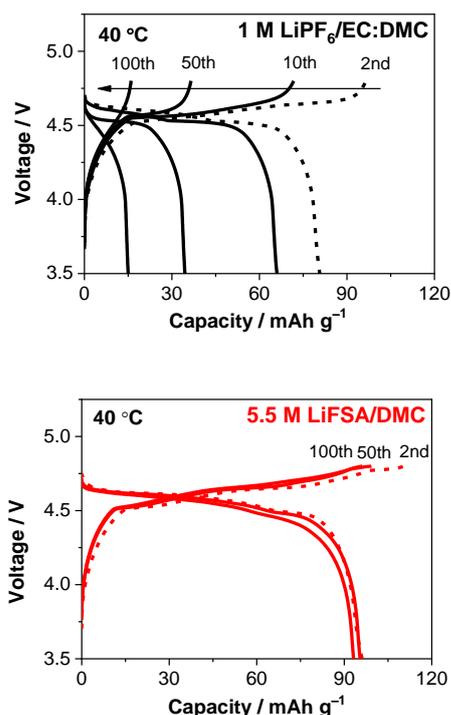


図 5 商用電解液及び開発した高濃度電解液を用いたリチウムイオン電池フルセル (LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 正極/黒鉛負極) の充放電曲線。

従来のリチウムイオン電池用電解液では、一定の還元・酸化安定性及びアルミニウム腐食抑制効果を得るため、特定の溶媒及びリチウム塩を採用するのが前提となっていた。それに対し、本研究では、溶媒やアニオンの配位状態を制御することで高い還元・酸化安定性及びアルミニウム腐食抑制効果が得られることを明らかにした。つまり、溶液内配位状態が電解液の機能・物性を支配する重要因子であることを示した。配位状態に着目した新たな設計により、革新的機能を持つ電解液ひいては次世代二次電池の研究開発が大きく加速すると期待される。

##### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

1. 山田裕貴, 山田淳夫, “高濃度電解液の特異性に基づく二次電池革新の可能性”, *Electrochemistry*, 査読有, 82 (2014) 1085-1090.  
10. 5796/electrochemistry. 82. 1085
2. Yuki Yamada, Ching Hua Chiang, Keitaro Sodeyama, Jianhui Wang, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, *ChemElectroChem*, 査読有, 2 (2015) 1687-1694.  
10. 1002/celec. 201500235
3. Yuki Yamada, Atsuo Yamada, *Review-Superconcentrated electrolytes for lithium batteries*, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, 162 (2015) A2406-A2423.

10. 1149/2. 0041514jes

4. Jianhui Wang, Yuki Yamada (co-first author), Keitaro Sodeyama, Ching Hua Chiang, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, “Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion batteries”, *Nat. Commun.*, 査読有, 7 (2016) 12032.  
10. 1038/ncomms12032
5. Yuki Yamada, Atsuo Yamada, “Superconcentrated electrolytes to create new interfacial chemistry in non-aqueous and aqueous rechargeable batteries”, *Chem. Lett.*, 査読有, 46 (2017) 1065-1073.  
10. 1246/cl.170284
6. Yuki Yamada, “Developing new functionalities of superconcentrated electrolytes for lithium-ion batteries”, *Electrochemistry*, 査読有, 85 (2017) 559-565.  
10. 5796/electrochemistry. 85. 559.
7. Jianhui Wang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Eriko Watanabe, Koji Takada, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, “Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries”, *Nat. Energy*, 査読有, 3 (2018) 22-29.  
10. 1038/s41560-017-0033-8

〔学会発表〕(計 19 件)

1. Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Jianhui Wang, Keizo Furukawa, Keisuke Kikuchi, Makoto Yaegashi, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, “A superconcentrated electrolyte for fast-charging and high-voltage lithium-ion batteries”, 65th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry (2014).
2. Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Jianhui Wang, Keizo Furukawa, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, “EC-free superconcentrated electrolytes for advanced lithium-ion batteries”, 226th Meeting of The Electrochemical Society (2014).
3. 山田裕貴, Jianhui Wang, 杉本裕樹, 川上麗子, 菊池圭輔, 山田淳夫, LiFSA 系高濃度電解液中における高速電極反応”, 第 55 回電池討論会 (2014).
4. Jianhui Wang, 山田裕貴, Ching Hua Chiang, 山田淳夫, “超高濃度電解液を用いた高電圧リチウムイオン電池”, 第 55 回電池討論会 (2014).
5. Yuki Yamada, Atsuo Yamada, “Concentrated electrolytes for advanced lithium-ion batteries”, 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT

- 2015) (2015).
6. 山田裕貴, Ching Hua Chiang, 袖山慶太郎, Jianhui Wang, 館山佳尚, 山田淳夫, “高濃度化によるアルミニウム集電体腐食抑制機構”, 第 56 回電池討論会 (2015).
  7. 杉本裕樹, 山田裕貴, Jianhui Wang, 山田淳夫, “高濃度電解液中における界面反応速度論”, 第 56 回電池討論会 (2015).
  8. Ching Hua Chiang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Jianhui Wang, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, “Suppression of aluminum corrosion in highly concentrated electrolyte”, Pacifichem 2015 (2015).
  9. Yuki Yamada, Atsuo Yamada, “Superconcentrated electrolytes for lithium batteries”, GREEN 2015 (2015).
  10. Ching Hua Chiang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Jianhui Wang, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, “Corrosion prevention mechanism of aluminum metal in superconcentrated electrolytes”, 18th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2016) (2016).
  11. Jianhui Wang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Ching Hua Chiang, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, “Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery”, 18th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2016) (2016).
  12. Jianhui Wang, 山田裕貴, 袖山慶太郎, Ching Hua Chiang, 館山佳尚, 山田淳夫, “高濃度電解液を用いた 5V 級リチウムイオン電池”, 第 57 回電池討論会 (2016).
  13. Yuki Yamada, Atsuo Yamada, “Superconcentrated electrolytes for lithium batteries”, 41st International Conference & Expo on Advanced Ceramics (ICACC 2017) (2017).
  14. Jianhui Wang, Yuki Yamada, Keitaro Sodeyama, Ching Hua Chiang, Yoshitaka Tateyama, Atsuo Yamada, “Superconcentrated electrolytes for a 5 V-class lithium-ion battery”, International Battery Association 2017 (IBA 2017) (2017).
  15. 山田裕貴, “高濃度電解液の新機能開拓と蓄電池応用”, 電気化学会第 84 回大会 (2017).
  16. Yuki Yamada, Atsuo Yamada, “Superconcentrated electrolytes for non-aqueous and aqueous batteries”, Workshop on lithium ion battery and

next generation batteries among three important countries (2017).

17. 山田裕貴, “高濃度電解液の特徴と非水系及び水系二次電池への応用”, 2017 年度第 2 回関西電気化学研究会 (2017).
18. 山田裕貴, 山田淳夫, “非水系及び水系高濃度電解液の特異性と二次電池応用”, 電池技術委員会 第 100 回新電池構想部会記念講演会 (2017).
19. 山田裕貴, 山田淳夫, “溶媒和・イオン会合状態と SEI 形成反応の関係”, 分子研研究会「電池の分子科学: 理論と実験のインタープレイ最前線」 (2018).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山田 裕貴 (YAMADA, Yuki)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 30598488