

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：34310

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22238

研究課題名（和文）電位窓拡大のための溶媒マジックナンバーの追究

研究課題名（英文）Pursuit of magic number for extension of potential window of electrolyte solutions

研究代表者

土井 貴之（Doi, Takayuki）

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：30404007

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン電池用電解液は環状と鎖状の炭酸エステルにより溶媒系が構成されており、特異的に高い耐酸化性を示す溶媒組成比（マジックナンバー）が存在する。この原因として、本研究では異種溶媒分子間の双極子-双極子相互作用に注目し、これを更なる電位窓拡大の新機軸とするために、耐酸化性電解液の開発およびその溶液構造の解析に取り組んだ。LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.102}など三種類の正極材料に対して、それぞれ良好な充放電サイクル特性を示す電解液系を見出し、溶媒和数やフリー溶媒の濃度を調べて充放電性能との相関を考察した結果、電解液の電位窓拡大を図るための根本的な設計原理として三つの知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低炭素社会の実現に向けてリチウムイオン電池の高容量化や高電圧化が必要不可欠であるが、本研究は、これを実現するための高性能電解液の開発とその設計原理を提示することを目指した点に社会的意義がある。また、これまで、電解液の電位窓拡大には、溶媒および電解質自身の耐酸化還元性向上、および濃厚化によるイオン-双極子相互作用の強化が有効と考えられてきたが、本研究では異種溶媒分子間の双極子-双極子相互作用に注目し、これが電解液の電位窓拡大に与える効果を検証した点に学術的意義がある。本研究で得られた知見は、マグネシウム二次電池やナトリウム二次電池などの次世代蓄電池用電解液の開発に対しても有用と考えられる。

研究成果の概要（英文）：Electrolyte solutions for lithium ion batteries have solvent systems composed of cyclic and chain carbonic acid esters, and have solvent composition ratios (magic number) that specifically exhibit high stability against oxidation. As this cause, we focused on a dipole-dipole interaction between different solvent molecules. Electrolyte solutions with high oxidative stability were developed, and the solution structure was investigated to use the imperceptible interaction as a new design principle for further extension of the potential window. For three types of positive electrode materials such as LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.102}, we found electrolyte systems that showed superior charge/discharge cycle characteristics, and investigated the solvation number and the concentration of free solvents to correlate with charge/discharge performance. Based on the results, three findings were obtained as the fundamental design principle for extending the potential window of electrolyte solutions.

研究分野：工業電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 濃厚電解液 高濃度 溶媒和 正極

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は 4 V 以上で作動する高電圧電気化学デバイスである。これを実現しているのが有機電解液と言われるが、決して電位窓が広い訳ではない。負極側は熱力学的に破綻しており、還元分解生成物による被膜(SEI)によって負極が速度論的に保持されている。一方、正極側の耐酸化性は水と同程度にすぎない。5 V 級蓄電池を実現するためには電解液の電位窓拡大が必要である。電位窓拡大には、溶媒および電解質自身の耐酸化還元性向上と、濃厚化によるイオン-双極子相互作用(溶媒和)の強化が有効であるが、材料開発は飽和に達しつつある。

1990 年代以降、リチウムイオン電池で一般的に用いられる電解液は、体積比 1:1 の炭酸エチレン(EC)と炭酸ジエチル(DEC)の混合溶媒に 1 mol dm^{-3} LiPF_6 を溶解した溶液であり、今でもこの電解液を標準とし、様々な機能性添加剤を加えて使用されている。一方、1997 年頃に体積比 3:7 の電解液が 5 V 級高電位正極に有効であることが報告され、その後、Li 塩や溶媒の種類の変遷はあったが、2002 年以降は 1 mol dm^{-3} $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{炭酸エチルメチル(EMC)}$ (体積比 3:7)電解液が 5 V 級電池の研究で頻用されている。しかし、なぜ 3:7 のマジックナンバーで電位窓が拡大するのか分かっていない。

2. 研究の目的

1 mol dm^{-3} $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$ 電解液が溶媒体積比 EC:EMC=3:7 で特異的に高い耐酸化性を示すのは、3:7 というマジックナンバーにおいて EC と EMC が強く相互作用して互いに安定化されるためと推測されるが、証拠はない。このような異種溶媒分子間の双極子-双極子相互作用は、溶媒和によるイオン-双極子相互作用に比べて微弱であるが、溶媒分子の耐酸化性向上に寄与することが期待される。本研究では電解液の耐酸化性向上を可能とする異種溶媒分子間の双極子-双極子相互作用に注目し、これが電位窓拡大のための新機軸となることを実証し、電解液の設計指針を提示することを目的とした。

3. 研究の方法

5 V 級蓄電池の実現に向けて、広い電位窓を有する電解液を開発し、その溶液構造と電位窓の相関を明らかにすることを目指した。溶媒が炭酸ジメチル(DMC)、フッ素化リン酸エステル(TFEP)、フッ素化炭酸エステル(TFEC)の三元系からなる LiBF_4 濃厚電解液が、溶媒モル比 1.35:1.05:2.28 において特異的に 4.6 V の広い電位窓を示すため、この電解液の溶液構造をラマン分光法やパルス磁場勾配 NMR により解析した。また、これら三種類の溶媒が電解液の耐酸化性に与える影響を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正極の充放電測定により調べた。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ および $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ の二種類の正極活性物質を用いて、充放電性能の向上を目指して耐酸化性電解液の開発に取り組み、その溶液構造を解析し、溶媒和数や溶媒和していないフリー溶媒の濃度を調べて充放電特性との相関を考察した。

4. 研究成果

(1) 三元系電解液の耐酸化性向上メカニズム

三元系電解液である 1 mol kg^{-1} $\text{LiBF}_4/\text{DMC}+\text{TFEP}+\text{TFEC}$ (1:2:3 by vol.)および 1 mol kg^{-1} $\text{LiBF}_4/\text{炭酸プロピレン(PC)}+\text{TFEP}+\text{TFEC}$ (1:2:3 by vol.)は、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正極の充電電位を 4.6 V まで引き上げても酸化分解されにくく、約 200 mAh g^{-1} の高容量および良好な充放電サイクル特性を示す。この耐酸化性向上メカニズムを解明するために、 $\text{LiBF}_4/\text{DMC}+\text{TFEP}+\text{TFEC}$ 電解液および $\text{DMC}+\text{TFEP}+\text{TFEC}$ 混合溶媒の自己拡散係数をパルス磁場勾配 NMR により求めた。 LiBF_4 を溶解させることによって全て溶媒(希釈剤)の拡散係数が低下した。特に TFEP が最も低下率が高く、また Li^+ および BF_4^- と同等の約 $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ を示したことから、TFEP が優先的に Li^+ および BF_4^- に溶媒和していることがわかった(Fig.1)。さらに、注目すべき点は、混合溶媒中で異なる拡散係数を示した DMC および TFEC が、電解液中ではほぼ同等の値を示したことである。DMC は LiBF_4 の溶解度が高いため、 Li^+ および / または BF_4^- との間に微弱なイオン-双極子相互作用が働いていると考えられる。一方、TFEC は LiBF_4 をほとんど溶かさない希釈剤であるため、 Li^+ および / または BF_4^- と相互作用した DMC との間に双極子-双極子相互作用が働き、その結果、DMC および TFEC が同等の拡散係数を示したと考えられる。これらの結果は、Li 塩が存在することによって異種溶媒間の双極子-双極子相互作用が顕在化し、これにより溶媒の耐酸化性が向上することを示している。この相互作用は、溶媒や希釈剤の酸化耐性向上に寄与するため、電解液設計を行う上で有用な因子と考えられる。

1 mol kg^{-1} $\text{LiBF}_4/\text{PC}+\text{TFEP}+\text{TFEC}$ については、TFEP または TFEC を含まない電解液を用いて $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正極の充放電特性を測定し、また各電解液に含まれる溶媒和していないフリー溶媒の濃度をラマン分光法により解析することにより検証した。その結果、 1 mol kg^{-1} $\text{LiBF}_4/\text{PC}+\text{TFEP}+\text{TFEC}$ はフリー溶媒の合計濃度が 1.4 mol dm^{-3} であったが、TFEP および TFEC を用いない電解液では、それぞれ合計 2.6 mol dm^{-3} および 3.4 mol dm^{-3} であり、フリー溶媒の濃度が高いことがわかった。つまり、 $\text{LiBF}_4/\text{PC}+\text{TFEP}$ および $\text{LiBF}_4/\text{PC}+\text{TFEC}$ 電解液に、それぞれ TFEC 希釈剤および TFEP 溶媒を導入することによってフリー溶媒の濃度が低減されることを示して

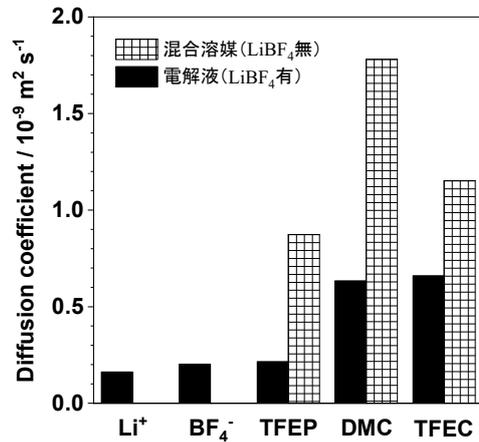


Fig.1 1 mol kg⁻¹ LiBF₄ /DMC+TFEP+TFEC (1:2:3 by vol.)電解液および DMC+TFEP+TFEC (1:2:3 by vol.)混合溶媒の自己拡散係数. 測定温度は 60°C.

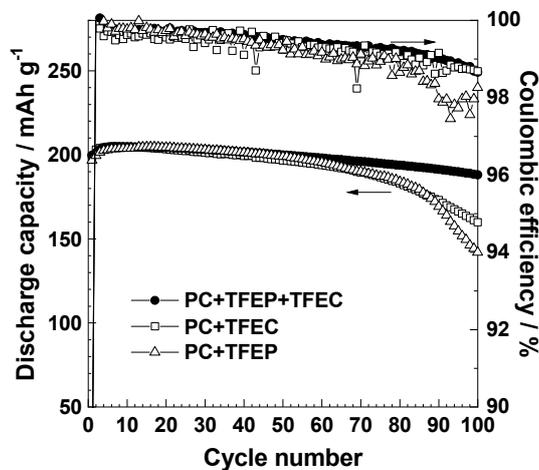


Fig.2 1.0 mol kg⁻¹ LiBF₄ /PC+TFEP+TFEC, 1.8 mol kg⁻¹ LiBF₄ /PC+ TFEC, 2.0 mol kg⁻¹ LiBF₄ /PC+TFEP 電解液を用いた Li|LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ セルの充放電サイクル特性. いずれの電解液も PC+TFEP/LiBF₄ モル比は 2.38.

いる。これら三種類の電解液を用いた場合の LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正極のクーロン効率は 99.0-99.3% であり、ほぼ同等であったが、TFEP および TFEC を用いない場合は充放電サイクルの繰り返しの伴って放電容量が著しく低下した (Fig.2)。これは酸化分解されやすいフリー溶媒が高濃度で含まれることが原因と考えられる。これらの結果は、PC, TFEP, TFEC が LiBF₄ の存在下でイオン-双極子相互作用や双極子-双極子相互作用によってフリーな状態ではなくなり、その結果、耐酸化性が向上することを示している。

(2) 耐酸化性電解液の探索

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ および LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ の二種類の正極活物質を用いて、その充放電性能を向上させることが可能な電解液の開発に取り組んだ。LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正極は充放電電圧が約 4.7 V であり 5.0 V まで充電する必要があるため、電解液には極めて高い耐酸化性が要求される。これまでに、LiBF₄ /PC および LiBF₄ /γ-ブチロラクトン (GBL) 飽和電解液が比較的良好な充放電性能を示すことを実証してきた。LiBF₄ /PC はフリー PC が約 25% 存在するが、溶媒和数が 1.0 と低く、他方、LiBF₄ /GBL は溶媒和数が 2.2 と比較的高いが、フリー GBL が約 12% の低濃度に抑えられている。このように溶媒和数またはフリー溶媒濃度を低減したことによって耐酸化性が向上したと考えられる。

主溶媒に TFEP、希釈剤に 3,3,3-トリフルオロプロピオン酸メチル (FMP) を用いた 1.59 mol kg⁻¹ LiBF₄ /TFEP+FMP (2:1 by vol.) 飽和電解液が、さらに高いクーロン効率および容量維持率を示すことがわかった (Table 1)。パルス磁場勾配 NMR により自己拡散係数を求めた結果、TFEP が Li⁺ および BF₄⁻ に溶媒和しており、また FMP の拡散が相対的に遅かったので、FMP は主に希釈剤として機能していることがわかった。TFEP および FMP の相互作用を検証するために、LiBF₄ /TFEP および LiBF₄ /FMP 電解液を用いて LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正極の充放電性能を調べた (Fig.3)。その

Table 1 LiBF₄系飽和電解液を用いた Li | LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄セルの充放電サイクル特性

溶媒	GBL	PC	TFEP+FMP
溶媒/LiBF ₄ モル比	2.5	1.35	1.3
溶媒和数	2.20	1.02	-
フリー溶媒の割合	11.8 %	25 %	-
充放電サイクル数	50	50	90
平均クーロン効率	96.2%	97.9%	98.2%
容量維持率	97.2%	92.7%	94.1%

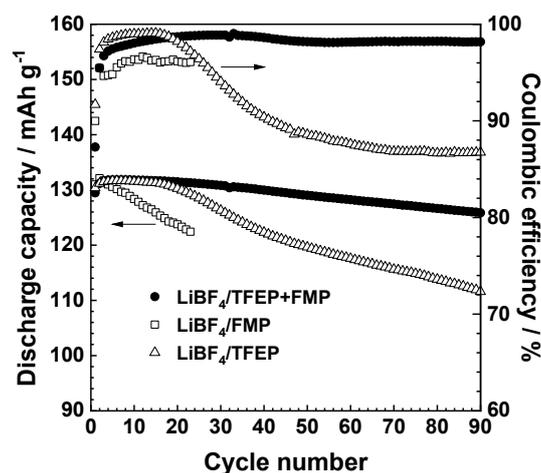


Fig.3 1.59 mol kg⁻¹ LiBF₄/TFEP+FMP (2:1 by vol.), 1.26 mol kg⁻¹ LiBF₄/TFEP, 0.90 mol kg⁻¹ LiBF₄/FMP (FMP/Li molar ratio = 7.8)飽和電解液を用いた Li | LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄セルの充放電サイクル特性。

結果、LiBF₄/TFEP 電解液は LiBF₄ 濃度が高いほど LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正極の充放電性能が低かった。一般的に、電解液の濃厚化によって充放電性能が向上するが、LiBF₄/TFEP 電解液系はこれと逆の挙動を示した。他方、FMP はわずかに LiBF₄ を溶かすが、LiBF₄/FMP 飽和電解液中では充放電サイクル初期から LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正極の容量低下が顕著であった。これらの結果より、TFEP と FMP が共存して双極子-双極子相互作用することによって電解液の耐酸化性が向上することがわかった。

LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 正極は、4.3 V 程度の充電上限電圧で約 200 mAh g⁻¹ の高い比容量が得られる。LiBF₄/DMC 飽和電解液が良好な充放電サイクル特性を示すが、溶媒にフッ素化酢酸エステルである酢酸 2,2,2-トリフルオロエチル (FEA) および酢酸 2,2-ジフルオロエチル (2F-EA) を用いた飽和電解液を用いると、さらに充放電性能が向上した (Table 2)。LiBF₄/FEA はフリー FEA 濃度が 3.9 mol dm⁻³ と高いが、溶媒和数が 1.8 と低い。一方、2F-EA は溶媒和数 (1.4) もフリー 2F-EA 濃度 (1.8 mol dm⁻³) も低い。これらの濃厚電解液は、共溶媒や希釈剤の導入によって溶媒和数やフリー溶媒濃度を低減できる余地があり、さらなる耐酸化性向上の可能性を秘めている。

Table 2 LiBF₄系飽和電解液を用いた Li | LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂セルの充放電サイクル特性

溶媒	DMC	FEA	2F-EA
溶媒/LiBF ₄ モル比	1.28	3.6	1.8
溶媒和数	1.2	1.82	1.38
フリー溶媒の濃度	-	3.9 M	1.8 M
充放電サイクル数	50	100	100
平均クーロン効率	99.7%	99.6%	98.4%
容量維持率	93.3%	93.9%	91.9%

以上の結果より、電解液の電位窓拡大を図るための根本的な設計原理として以下三点の知見が得られた。①溶媒(希釈剤)間の双極子-双極子相互作用は Li 塩存在下で顕在化する。②双極子-双極子相互作用により溶媒および希釈剤の耐酸化性が向上する。③耐酸化性電解液の設計目標

値の目安は、溶媒和数が約 1.8 以下、および／もしくはフリー溶媒濃度が概ね 1.8 mol dm^{-3} 以下である。これらの知見は、リチウムイオン電池の高電圧化や高容量化、およびマグネシウム二次電池やナトリウム二次電池などの次世代蓄電池用電解液の開発に対して有用と考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Doi Takayuki, Taccori Romain Jun, Fujii Ryo, Nagashima Tsuyoshi, Endo Takatsugu, Kimura Yoshifumi, Inaba Minoru	4. 巻 14
2. 論文標題 Non Flammable and Highly Concentrated Carbonate Ester Free Electrolyte Solutions for 5 V Class Positive Electrodes in Lithium Ion Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 2445 ~ 2451
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202100523	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Doi Takayuki, Fujii Ryo, Aoki Yasuhito, Nagashima Tsuyoshi, Takehara Kyosuke, Inaba Minoru	4. 巻 -
2. 論文標題 Physicochemical Features of Fluorinated Ethyl Acetate-Based Highly Concentrated Electrolyte Solutions and Their Effects on Electrochemical Properties of LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.102} Positive Electrodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c03655	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐藤大進、春田正和、土井貴之、稲葉稔
2. 発表標題 高電位LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.302} 正極 / フッ素化リン酸エステル系電解液の界面解析
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井嶺、土井貴之、稲葉稔
2. 発表標題 フッ素化酢酸エステル濃厚電解液を用いた高容量LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.102} 正極の充放電性能向上
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------