

令和元年6月11日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04216

研究課題名(和文) 高イオン強度電解質溶液の基礎研究と次世代型蓄電池への展開

研究課題名(英文) Fundamental study on high ionic strength electrolyte solutions for next generation batteries

研究代表者

福塚 友和 (Fukutsuka, Tomokazu)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：90332965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では次世代型蓄電池の電解質として電解質塩を多量に溶解した高イオン強度電解液に関して基礎的な研究を行った。特にリチウムイオン電池の黒鉛負極の反応に注目し、濃厚リチウム塩溶解電解液とリチウム塩に無関係塩を溶解した電解液、イオン液体を用いて種々の特異な反応を見出し、電極/電解液界面の構造との関係を検討した。特にリチウムイオン電池の負極反応に必要な不可欠な表面被膜形成に関して、電解液溶媒の違いによる特異性に関して反応中の溶媒とリチウムイオンの構造との関連を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた結果は高イオン強度電解液の基礎的知見となり得るもので今後の次世代型蓄電池の研究開発に有効となると考える。特に濃厚塩電解液は非水系、水系問わず盛んに研究されており、本結果はこれらの電解液研究への指針となる。また、電気自動車の実用化研究が盛んに行われているが、現状ではリチウムイオン電池の高性能化が必要不可欠であり、本研究でターゲットとした黒鉛電極はリチウムイオン電池の負極であり、リチウムイオン電池の高性能化にも役立つ知見である。

研究成果の概要(英文)：In this study, high-ionic strength electrolyte solutions were fundamentally investigated. Graphite negative electrode reaction in high-ionic strength electrolyte solutions was focused in highly concentrated lithium salt electrolyte solution, lithium salt electrolyte solution containing magnesium and calcium salts, and ionic liquid. Surface film formation that is inevitable for the successful negative electrode reaction was investigated and the relation between solvation structure and determination factor for the successful surface film formation was found.

研究分野：電気化学

キーワード：次世代蓄電池 電解液 界面 溶媒和構造 難燃性 ラマン分光法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの貯蔵電源や電気自動車用電源に期待されているリチウムイオン電池では、電極である活物質自身にイオンが挿入脱離することにより、電気化学反応(充放電反応)が進行する。黒鉛負極は実用化当初から今に至るまで使用されているが、未解明な点が多く残されている。例えば、リチウム塩を炭酸プロピレン(PC)に溶解させた電解液(PC系電解液)においてはリチウムイオンの挿入反応は進行せずに、黒鉛層の剥離のみが進行するが、炭酸エチレン(EC)系電解液では黒鉛表面に電解液の還元生成物が堆積し、固体電解質界面(SEI)と呼ばれる表面被膜として機能し、リチウムイオンの挿入が可能となる。ECとPCでは化学構造の違いはメチル基の有無のみであり、これほど適合性が劇的に異なる理由が明らかとなっていない。しかし、リチウム塩を高濃度に溶解したPC系電解液やPC系電解液にカルシウム塩を添加すると黒鉛へのリチウムイオン挿入脱離が進行することが分かっている。これらはリチウムイオンのバルク電解液での溶媒和構造が変化したことが要因の一つであると考えられるが、反応進行可否との相関は明確になっていない。一般的な電気化学反応では電気二重層内で反応種が電子授受し、電荷交換反応が進行するが、インサクション電極においてはイオンが電気二重層を通過して挿入脱離が進行するため、電気二重層が反応の可否に大きな役割を果たすと考えられる。上記の電解液に共通するパラメータとして高イオン強度が挙げられる。すなわち、個々のイオンの活量が理想状態である希薄状態とは大きく異なる高イオン強度電解液である。ここで形成する電気二重層の解明がこれまで説明できなかった電気化学反応がなぜ起こるのかを解明するために重要であり、高イオン強度電解液をリチウムイオン電池および次世代型蓄電池へ展開する鍵となる。

2. 研究の目的

リチウムイオン電池において、濃厚塩電解液あるいはイオン液体電解液(本研究ではこれらを高イオン強度電解液と呼ぶ)を用いると特異な電気化学反応(インサクション反応)が進行する。この特異なインサクション反応を説明するため、反応場である電極と電解質の界面に形成される電気二重層の構造に注目した。電気二重層の構造は電解液中の溶媒や電解質塩に影響を受ける。本研究では高イオン強度電解液中の電気二重層構造を電気化学手法と分光学的手法により基礎的に明らかにし、特異なインサクション反応との相関を明らかにする。これにより、高イオン強度電解液の電気化学反応という新規分野を開拓し、次世代型蓄電池の構築に取り組むことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 多価イオン添加系電解液に関する研究

リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(LiTFSA)を 1 mol dm^{-3} となるようにPCに溶解した有機電解液にカルシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド($\text{Ca}(\text{TFSA})_2$)あるいはマグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド($\text{Mg}(\text{TFSA})_2$)を種々の割合で加えた有機電解液を調製した。また、PCと難燃性溶媒であるリン酸トリメチル(TMP)との混合溶媒に対してLiTFSAと $\text{Ca}(\text{TFSA})_2$ を溶解した電解液も調製した。これらの電解液を用いた黒鉛負極の充放電測定をリチウム金属を対極としたコインセルで行った。

(2) 高イオン強度電解液の分光学的解析

種々の濃度のLiTFSA/PC、LiTFSA/EC+炭酸ジエチル(DEC)電解液にその場ラマン分光測定を行った。また、イオン液体電解液/金属電極界面でのイオン液体の構造について表面増強赤外分光法を適用して解析した。

(3) 高イオン強度電解液の次世代型蓄電池への適用

マグネシウム金属二次電池の負極反応である金属マグネシウムの析出溶解反応を非水系及び水系の高イオン強度電解液中で評価した。

4. 研究成果

(1) 多価イオン添加系電解液に関する研究

リチウムイオンに対してカルシウムイオンあるいはマグネシウムイオンを0.9、1.0、1.1となるように $\text{Ca}(\text{TFSA})_2$ あるいは $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ を加えた電解液のイオン伝導度は添加前と比べて減少した。この要因は活性化エネルギーと粘度の増大によるものであった。充放電測定の結果、LiTFSA/PCに $\text{Ca}(\text{TFSA})_2$ を添加した場合、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+=1.1$ が黒鉛への電気化学的リチウムイオン挿入脱離反応が進行する閾値であったが、

$\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ を加えた場合はこの閾値が0.9であった。すなわち、 Ca^{2+} と Mg^{2+} ではリチウムイオン挿入脱離反応に及ぼす影響が異なることが明らかとなった。また、図1で示すように初回充

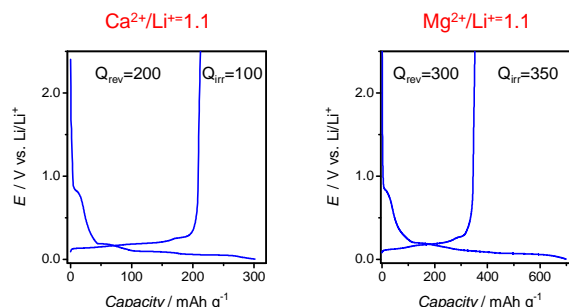


図1 多価カチオン含有電解液での黒鉛負極の初回充放電曲線

放電時の可逆容量と不可逆容量に異なる傾向が見られた。上記で述べたように電解液の物性としては大きな差がなかったことから、これらの違いは電極/電解液界面の構造が影響していると考えた。添加した多価カチオンがSEI形成過程にどのような影響を与えるかを調べるために高配向性熱分解黒鉛(HOPG)を黒鉛のモデル電極として用い、その場原子間力顕微鏡(AFM)観察で調べた。その結果、図2で示すようにカルシウムイオン添加系電解液と濃厚リチウム塩電解液では 1 mol dm^{-3} $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ と同様に溶媒とリチウムイオンの共挿入反応とその後の黒鉛層内での還元分解反応でSEIが形成されることが明らかとなった。一方、マグネシウムイオン添加系電解液では溶媒とリチウムイオンの共挿入反応は進行せず、HOPG表面で電解液が還元分解され、SEIが形成されることが分かった。すなわち、多価カチオンの添加はPC溶媒とリチウムイオンの構造を変化させるだけでなく、電気化学反応にも影響を与えることが明らかとなり、これらの電解液中で形成される電気二重層構造が異なることが予想される。

さらにリチウムイオン電池の電解液の高性能化の一つとして難燃性電解液へ高イオン強度の概念を適用した。TMPを有機電解液に添加すると難燃性が付与できるが、難燃性付与できる量のTMPを加えるとPCの場合と同様に黒鉛層の剥離が進行する。そのため、過剰なTMPの使用はできなかった。そこで過剰にTMPを加えた 1 mol dm^{-3} $\text{LiTFSA}/\text{PC}+\text{TMP}$ を調製し、カルシウム塩を添加した。 1 mol dm^{-3} LiTFSA/PC のLiとPCのモル比が1:12となるため、本実験ではPCとTMPのモル比を2:10とした。図3に種々のカルシウムイオン添加で得られた充放電曲線を示す。カルシウム塩を添加することで黒鉛へのリチウムイオンの挿入が可能であることが明らかとなった。この場合のリチウムイオン挿入脱離が可能なLi/Ca閾値はPC単独の場合よりも小さい値であった。これらの結果から高イオン強度化は従来進行しない反応が進行することが可能になり、電解液のバルク構造を変化させるだけでなく、界面でも影響を与えることが明確となった。

(2) 高イオン強度電解液の分光学的解析

高イオン強度電解液の黒鉛負極に対する特異性はバルクの溶媒と構造の差のみでは説明できない。そこで、電極/電解液界面近傍での溶媒と構造の情報を得ることを目的としたその場ラマン分光手法の開発に取り組んだ。黒鉛合剤電極内にレーザー焦点を合わせることで界面近傍の情報を強く反映した電解液のラマンスペクトルを得ることを目指した。図4に示すように 1 mol dm^{-3} $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ において、フリーのECに対応する 717 cm^{-1} 近傍のラマンバンドがSEI形成電位付近である1V以下で高波数側にシフトし、その後リチウムイオンの挿入が進行する0.2V以下になると元の位置へ戻るといった特異な変化が見られた。また、レーザー焦点を電解液バルクに合わせて同様の測定を行ってもスペクトルに変化は見られなかった、すなわち、本手法はリチウムイオン挿入反応に伴う電極近傍のスペクトルを取得可能な方法であることが明らかとなった。また、 1 mol dm^{-3} $\text{LiTFSA}/\text{EC}+\text{DEC}$ においても同様の変化が認められ、対照実験として種々の濃度の $\text{LiTFSA}/\text{EC}+\text{DEC}$ の電解液バルクのラマン分光測定を行ったところ、 LiTFSA 濃度が増加すると溶媒とECのバンドが大きくなくなるだけでなく、フリーのECのバンドも高波数側にシフトした。すなわち、その場ラマン分光測定で得られた結果は、SEIが形成する電位において濃厚化に対応する現象が生じたことを示唆している。すなわち、SEI形成過程で溶媒とリチウムイオンの

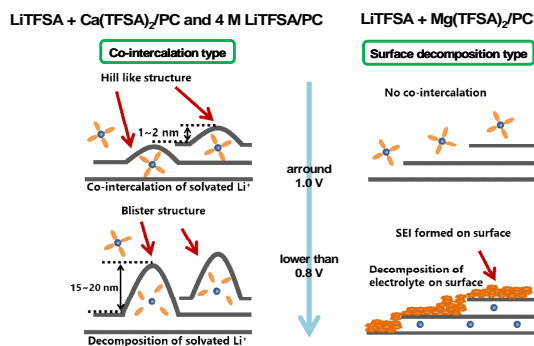


図2 多価カチオン含有電解液でのSEI形成モデル

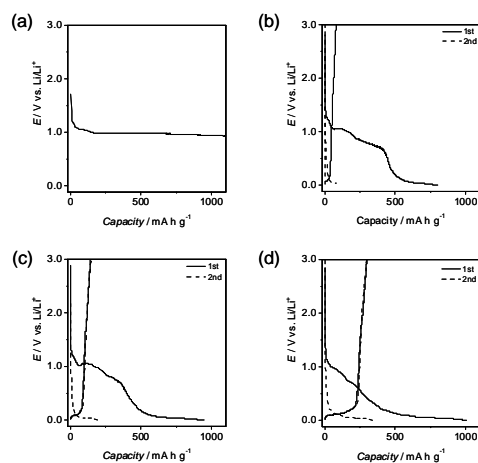


図3 種々のカルシウム塩添加量で得られる黒鉛電極の充放電曲線。モル比:PC:TMP:Li+:Ca²⁺ = 2:10:1:x; x = (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.5, and (d) 0.8

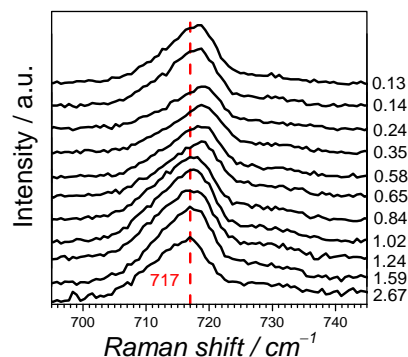


図4 黒鉛合剤電極内部にレーザー焦点を合わせて得られた 1 mol dm^{-3} $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ のECに関するその場ラマンスペクトル。図中の数字はリチウム金属基準での電位を示す。

構造が変化し、界面近傍ではリチウムイオン濃度が増加し、溶媒和数の減少が起こることを示している。これはリチウムイオン挿入反応時に合剤内部の電解液の構造が電解液バルクと異なることを示唆する結果である。この手法を濃厚リチウム塩溶解電解液に適用した。その結果、黒鉛へのリチウムイオン挿入が進行可能な濃厚リチウム塩含有 PC 系電解液では SEI 形成電位付近で溶媒和構造が変化し、溶媒和数が増加することが見出された。すなわち、濃厚塩電解液では低濃度化、低濃度電解液では高濃度化が進行した。この結果を踏まえると SEI 形成が可能な溶媒和リチウムイオン構造が存在し、このような構造をリチウムイオン挿入時にとることのできる電解液が黒鉛へのリチウムイオン挿入が進行可能にすることが分かった。

イオン液体電解液 / 金属電極界面でのイオン液体の構造について表面増強赤外分光法を適用し、電位による界面構造の変化を見出した。さらに界面構造に注目し、イオン液体電解液 / 金属電極界面でのイオン液体の構造について種々の分光法を適用し、界面構造の変化を捉えることができることを明らかにした。

(3) 高イオン強度電解液の次世代型蓄電池への適用

次世代型蓄電池としてマグネシウム二次電池に注目し、負極反応として黒鉛へのマグネシウムイオン挿入反応を高イオン強度電解液で試みた。この系ではイオン液体を用い、リチウム塩とマグネシウム塩を溶解した電解液を調製した。マグネシウム塩の添加なしではリチウムイオンの挿入が起こらず、イオン液体構成カチオンの挿入のみが進行するが、マグネシウム塩を添加するとマグネシウムイオンの挿入は起こらなかったが、リチウムイオンの挿入が進行するという現象が見られた。すなわち、マグネシウムイオンが界面で特異な現象を引き起こす要因であることが示唆される。さらに水系マグネシウム二次電池に注目し、金属マグネシウムの析出溶解反応を濃厚マグネシウム塩溶解水溶液で試みた。その結果、わずかではあるが金属マグネシウムの析出を示唆する結果が認められた。これらの結果から、目的としたマグネシウム二次電池の構築には至っていないが、非水系および水系の両方の電解液に対し、高イオン強度電解液の特異性が示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計19件)

福塚友和、黒鉛負極へ適合可能な炭酸プロピレン系電解液の研究、炭素、査読有、283、2018、pp. 108-117、[dx.doi.org/10.7209/tanso.2018.108](https://doi.org/10.7209/tanso.2018.108)

Yuko Yokoyama、Tomokazu Fukutsuka、Kohei Miyazaki、Takeshi Abe、Origin of the Electrochemical Stability of Aqueous Concentrated Electrolyte Solutions、Journal of The Electrochemical Society、査読有、165、2018、pp. A3299-A3303、<http://dx.doi.org/10.1149/2.0491814jes>

Naoya Nishi、Yoichi Ikeda、Tetsuo Sakka、Electrochemical surface plasmon resonance as a probe of redox reactions at the ionic liquid|gold interface、Journal of Electroanalytical Chemistry、査読有、817、2018、pp. 210-216、<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.03.067>

Saya Takeuchi、Tomokazu Fukutsuka、Kohei Miyazaki、Takeshi Abe、Lithium-Ion Intercalation by Calcium-Ion Addition in Propylene Carbonate-Trimethyl Phosphate Electrolyte Solution、Journal of The Electrochemical Society、査読有、165、2018、pp. A349-A354、<http://dx.doi.org/10.1149/2.1281802jes>

Naoya Nishi、Kazuya Minami、Kenta Motobayashi、Masatoshi Osawa、Tetsuo Sakka、Interfacial Structure at the Quaternary Ammonium-Based Ionic Liquids|Gold Electrode Interface Probed by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy: Anion Dependence of the Cationic Behavior、The Journal of Physical Chemistry C、査読有、121、2017、pp. 1658-1666、<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10826>

Tomokazu Fukutsuka、Ryohei Kokumai、Hee-Youb Song、Saya Takeuchi、Kohei Miyazaki、Takeshi Abe、In Situ AFM Observation of Surface Morphology of Highly Oriented Pyrolytic Graphite in Propylene Carbonate-Based Electrolyte Solutions Containing Lithium and Bivalent Cations、Journal of The Electrochemical Society、査読有、164、2017、pp. A48-A53、<https://doi.org/10.1149/2.0191702jes>

Saya Takeuchi、Ryohei Kokumai、Shingo Nagata、Tomokazu Fukutsuka、Kohei Miyazaki、Takeshi Abe、Effect of the Addition of Bivalent Ions on Electrochemical Lithium-Ion Intercalation at Graphite Electrodes、Journal of The Electrochemical Society、査読有、163、2016、pp. A1693-A1696、<https://doi.org/10.1149/2.1031608jes>

Hee-Youb Song、Tomokazu Fukutsuka、Kohei Miyazaki、Takeshi Abe、Solid electrolyte interphase formation in propylene carbonate-based electrolyte solutions for lithium-ion batteries based on the Lewis basicity of the co-solvent and counter anion、Journal of Applied Electrochemistry、査読有、46、2016、pp. 1099-1107、<https://doi.org/10.1007/s10800-016-0996-3>

Hee-Youb Song、Tomokazu Fukutsuka、Kohei Miyazaki、Takeshi Abe、In situ Raman investigation of electrolyte solutions in the vicinity of graphite negative electrodes、

Physical Chemistry Chemical Physics、査読有、18、2016、pp. 27486-27492、
<https://doi.org/10.1039/c6cp05489g>

〔学会発表〕(計11件)

塩田隆人、福塚友和 他、その場ラマン分光法による黒鉛合剤電極内電解液の解析(3)、
電気化学会第86回大会、2018年

塩田隆人、福塚友和 他、その場ラマン分光法による黒鉛合剤電極内電解液の解析(2)、
電気化学秋季大会、2018年

塩田隆人、福塚友和 他、その場ラマン分光法による黒鉛合剤電極内電解液の解析、電気
化学会第85回大会、2017年

Takeshi Abe, Tomokazu Fukutsuka et al、Electrochemical Properties of Graphite
Electrode in Propylene Carbonate-Based Electrolyte Solution Containing Mg Salt、PRIME2016、
2016年

國米亮平、福塚友和 他、多価カチオン含有有機電解液中におけるリチウムイオン電池黒
鉛負極の in-situ AFM 観察、第43回炭素材料学会年会、2016年

〔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.nuee.nagoya-u.ac.jp/labs/fukutsuka-lab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：西 直哉

ローマ字氏名：Naoya Nishi

所属研究機関名：京都大学

部局名：大学院工学研究科

職名：准教授

研究者番号(8桁)：10372567

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：鄭 淳基

ローマ字氏名：Soon-Ki Jeong

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。