

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月24日現在

機関番号：34416

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17974

研究課題名(和文) 特異的電気二重層構造の積極的応用による高性能イオン液体リチウム二次電池の開発

研究課題名(英文) High-performance Lithium-ion Battery Designed by the Specific Structure of Electric Double-layer on the Electrodes

研究代表者

山縣 雅紀 (Yamagata, Masaki)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：80527119

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、イオン液体を利用した高性能リチウムイオン電池(LIB)の実現を、電極上の特異的な電気二重層構造形成の視点から目指す。まず、Li塩を含む種々のイオン液体に対して、電気化学的手法による特異的電気二重層形成条件の検証を行った。特に高いLi塩濃度で、目的の電気二重層が形成されやすく、かつFSIに限らず、他の一般的なアニオンにおいても類似の現象が確認された。この結果を受けて、優れた特性を有するLIBを提供する電解液組成について検討し、高濃度Li塩およびFSIアニオン含有の両条件によって、従来の有機系電解液系LIBの特性を超え、サイクル安定性、熱環境特性を兼ね備えたLIBが実現できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本発明では、難燃性のイオン液体を用いることにより、電池の引火や爆発の危険性を排除することができるのみならず、イオン液体電解液を電極/電解液界面の特異的な電気二重層構造の視点から設計を行うことで、これまで報告されてきたイオン液体電解液系の出力特性や充放電サイクル特性、低温特性といった特性の向上が可能となる。特に、従来の有機電解液を用いたリチウムイオン電池の性能を上回った初めてのイオン液体系電池であり、学术界や産業界に与えるインパクトは非常に大きい。この電解液を含む蓄電デバイスの装着によって、様々なアプリケーションの安全な利用を実現することができ、社会に大いに貢献するといえる。

研究成果の概要(英文)：This research is to construct a high-performance lithium-ion batteries using ionic liquids from the view point of the formation of a specific structure of electric double-layer. First, we investigated the condition necessary for forming the specific structure in several ionic liquids containing a lithium salt by several electrochemical techniques. We revealed that the rigid specific structure can be formed in the presence of high-concentrated Li⁺ regardless of anion species. Next, we clarified the effect of the specific structure on the charge-discharge characteristics of lithium-ion batteries using ionic liquids. The remarkable aspect in this research is that the high concentration more than 2.0 mol dm⁻³ of a lithium salt improves the output performance in comparison with lower-concentrated electrolyte despite the electrolyte possessing a higher viscosity. The high-concentration of the ionic liquid electrolyte also enables stable charge-discharge operation and thermal workability.

研究分野：エネルギー化学

キーワード：イオン液体 リチウムイオン電池 電解液 電気二重層

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

イオン液体は難揮発性・難燃性であることから、高安全性蓄電デバイスの構築が可能なキーマテリアルとして注目を集めてきた。しかしながら、取り扱い容易なイオン液体が見出されて以来20年以上経過しているが、蓄電デバイス分野のみならず電解技術、表面技術、合成化学、環境化学、医療などの分野においても、未だ実用化されていない。

最も長期間に渡って研究されてきた蓄電デバイス分野において、実用化に結びつかない原因は汎用の有機溶媒系電解液と比較して高粘性、低イオン伝導性であることに由来するデバイスの低い性能である。

これまでに、イオン液体利用デバイス、特にリチウムイオン電池の高性能化に早くから取り込んできたが、特定のイオン種あるいはその組み合わせによるイオン液体電解液のデザインによって、有機溶媒電解液系と同等あるいは上回る充放電特性が得られており、電解液の物理化学的特性からは説明が困難あるいは不可能な現象である。この特異的な現象はビス(フルオロスルホニル)イミド (以下、FSI) アニオンと Li^+ が共存することによって発現し、この組み合わせが、リチウムイオン電池負極上において、特異的な界面構造 (電気二重層構造, 図 1) を形成することで、界面抵抗の低減および電極表面の安定化 (具体的には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (以下、EMIm⁺) のような還元安定性の低いイオン液体構成カチオンでも、還元分解が抑制される) が達成されることを見出した。

つまり、既知の電気二重層理論やイオン液体の界面化学では説明が困難な新しい現象であることを指摘したい。さらに、種々のリチウムイオン電池用炭素負極材料や配向性炭素材料を用いて、上述の界面構造について検討を行った結果、 Li^+ と FSI アニオン、さらには炭素材料表面が関係し、電極反応特性を決定していることを見出し、これらの現象が、電極およびイオン液体電解液に由来する特異的な電気二重層挙動の存在を見出した。これによって、イオン液体利用リチウムイオン電池の出力特性や低温特性が電解液バルクの粘度やイオン伝導度と直接的な相関が認められないことを明らかにした。

よって、イオン液体を利用したリチウムイオン電池あるいはその他蓄電デバイス実現のため、イオン液体電解液の利用により発現する特異的な現象を解明し、それに基づいた設計指針に沿ってイオン液体リチウムイオン電池を構築することが重要といえる。

2. 研究の目的

本研究では、上述の電極およびイオン液体電解液に由来する特異的な電気二重層挙動の存在を検証し、安全かつ高性能イオン液体リチウム二次電池の実現を目的とする。その実現のためのイオン液体電解液の最適化を、これまでに見出した電極/電解液界面の新現象と新理論を適用することにより達成する。特に実用使用を想定した電池評価を行うことで、未だ議論されていない学術的課題を明確にし、一方で、イオン液体利用蓄電デバイスの欠点とされている充放電の性能限界にブレークスルーを与える。

3. 研究の方法

イオン液体を含む次世代電池材料を探索する際の強力なツールとなる新しい電気二重層構造と、実際のリチウムイオン電池性能との関連性を明らかにすることが本研究の目的を達成する第一の手法である。具体的には、電気化学的に得られる電気二重層容量の電位依存性をベースに電極/電解液界面構造を推定する方法を採用した。

続いて、得られたイオン液体の電気二重層構造についての結果から、組成最適化されたイオン液体電解液の組成最適化を検討し、それをリチウムイオン電池に適用し、その充放電挙動の解析により、電極/電解液界面構造が電池特性に与える影響を明確にした。

4. 研究成果

4.1 イオン液体電解液による電極上の特異的電気二重層

イオン液体電解液が電極/電解液界面で形成する電気二重層構造の形成条件について検討を行った。

対象とするイオン液体はこれまでに特異的な電気二重層構造が認められた FSI アニオンを有するものに加え、構造的に近い bis(trifluoromethylsufonyl)imide (TFSI) アニオン、およびイオン液体を形成する代表的な tetrafluoroborate (BF_4^-) アニオンから構成されるイオン液体とし、これらのアニオンを含む系内イオンによって形成される電気二重層について、対面する電極材料、 Li 塩濃度等の視点から検討を行った。

まず、電極表面上に形成される電気二重層をよりモデル化するため、対面する電極材料とし

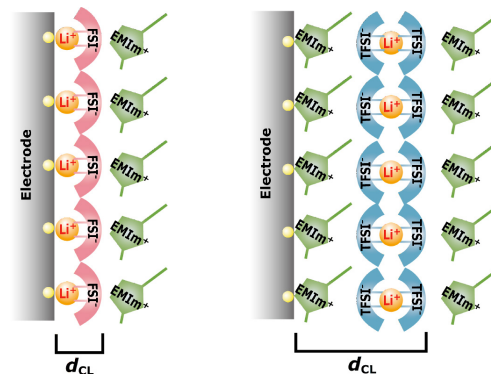


図 1 FSI系(左)およびTFSI系(右)イオン液体電解液が形成する界面構造の違い。

てタングステン電極あるいは炭素のベール面が主である配向性炭素(HOPG)電極を用いた。例えば、 BF_4^- を共通アニオンとする $\text{LiBF}_4/\text{EMImBF}_4$ について、交流インピーダンス法の計測によって得られる電気二重層容量発現とそれから推測される電気二重層構造について検証 (検討方法については、Electrochim. Acta, 110, 181, 2013 に従う) を行った結果を図 2 に示す。HOPG 電極の微分容量は印加電位に依存して変化し、低電位あるいは高電位ほどその容量値が増加している。その増加傾向は、Li 塩の有無によって大きく異なり、特に負電位では Li 塩の存在によって大きく容量値が増加している。また、その増加現象は Li 塩濃度が高いほど顕著であった。この結果は、これまでに確認した FSI 系イオン液体のみならず、他のイオン液体においても、Li 塩が系中に存在することで、 Li^+ を主体とする電極上の特異的な電気二重層が形成され、さらにその形成は Li 塩濃度が高いほど強化されていることを示唆するものである。

この現象については、分子動力学法による検証とも一致していた。

ただし、HOPG での評価において $\text{LiFSI}/\text{EMImFSI}$ については、これまでに確認されていた Li 塩存在下における電極の微分容量の増大がほとんど見られなかった。これは炭素電極におけるエッジの存在の有無に関係し、つまり、特異的な電気二重層形成には Li 塩の存在に加えて、対面する電極表面における各イオンの特異吸着の影響が考えられた。ただし、エッジ配向の炭素電極の評価はイオンの炭素構造への挿入現象などにより評価が困難であったため、その評価手法の検討など今後の検討課題である。

4.2 イオン液体電解液を用いたリチウムイオン電池特性

前項で検証した電気二重層構造からのアプローチを基に、イオン液体電解液を用いたリチウムイオン電池特性について評価を行った。

4.2.1 グラファイト負極の充放電特性

まず、 EMImFSI に LiFSI を種々の濃度 ($0.43, 1.46, 2.00$ および 2.50 mol dm^{-3}) で溶解させた電解液中でのグラファイト負極の挙動について充放電試験を行った。試験は対極をリチウム金属とした二極式の負極ハーフセルを構築し、電圧範囲 $0.005 - 1.5 \text{ V}$ 、 0.1 から 10 C レート ($1.0 \text{ C} = 375 \text{ mA g}^{-1}$) までの定電流での充放電 (充電は C.C.-C.V.、放電は C.C.) を各 C レートで 5 サイクルずつ行った。また、一般的な有機系電解液である $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (EC = エチレンカーボネート, DMC = ジメチルカーボネート) を用いたものを比較とした。

図 3 に、得られたグラファイト負極の放電特性の結果を示す。いずれの電解液系において、電流値が大きくなるにつれて、放電容量が減少しているが、イオン液体電解液系については 0.43 mol dm^{-3} の場合が最も容量値が小さく、 1.46 mol dm^{-3} で向上している。ただし、従来の有機電解液系の放電特性には及ばなかった。一方で、さらに高濃度系である 2.00 および 2.50 mol dm^{-3} では、有機電解液系を上回り、 2.00 mol dm^{-3} で 10 C における放電容量が 326 mAh g^{-1} を示した。一般的に電解液に溶解するリチウム塩濃度が高いほど電解液のイオン伝導性が低下し、かつ、高粘性となるため、特殊な溶存形態でない限り電極性能はリチウム塩濃度の増加とともに低下するが、 $\text{LiFSI}/\text{EMImFSI}$ 系については、 2.00 mol dm^{-3} の高濃度で最も良い特性を示したことから、4.1 で述べた FSI 系イオン液体の特異的な電気二重層構造が高い Li 塩濃度によって強化されたことによる効果が現れたと考えられる。

続いて、高濃度リチウム塩濃度がもたらすグラファイト負極特性の特異性について、TFSI 系においても検証した。TFSI 系イオン液体として MPPyrTFSI を採用し、これに LiFSI を所定の濃度溶解させた電解液を採用して評価したところ、 1.0 C における放電容量値は 2.50 mol dm^{-3} $\text{LiFSI}/\text{MPPyrTFSI}$ が最も高く 415 mAh g^{-1} 、低濃度の 0.43 および 1.46 mol dm^{-3} ではそれよりも低い

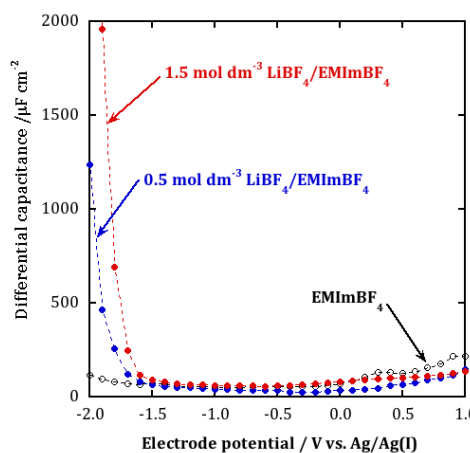


図 2 Li 塩濃度の異なる $\text{LiBF}_4/\text{EMImBF}_4$ 電解液中における HOPG 電極の微分容量とその印加電位依存性。

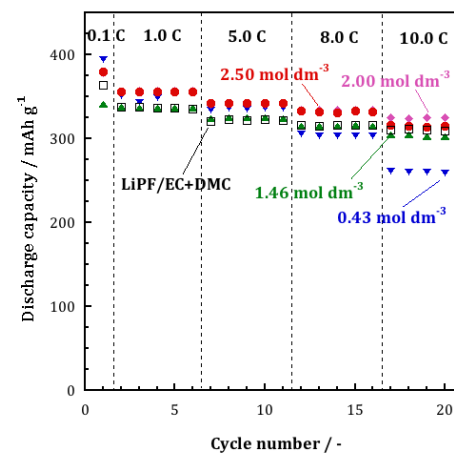


図 3 Li 塩濃度の異なる $\text{LiFSI}/\text{EMImFSI}$ 電解液中におけるグラファイト負極の放電特性。

放電容量 (368 および 397 mAh g⁻¹) であった。よってこの高濃度 Li 塩濃度がもたらす電池特性の特異性は溶解させるイオン液体を限定するものではないといえる。一方で、FSI アニオンがリチウム塩から供給されており、つまり、電解液内にある一定濃度以上の FSI が共存した系であれば、特異的な電池特性が得られるといえる。

FSI アニオンが電解液系内に含まれる必要性について、FSI アニオンを一切含まないイオン液体電解液系 LiTFSI/MPPyrTFSI についても同様の評価を行ったところ、リチウム塩が高濃度に存在していてもグラファイト負極の出力特性は非常に悪く (0.43、1.46 および 2.50 mol dm⁻³ の系で、それぞれ 346、335 および 318 mAh g⁻¹)、FSI 共存系とは異なり、Li 塩濃度が高いほど、放電容量が低下し、通常の電解液が示すイオン伝導性の低下に依存すると考えられる。つまり、FSI が系中に共存しない場合は、電極表面上で特異的な電気二重層構造は形成されないと考えられる。

4.2.2 NMC 正極の充放電特性

グラファイト負極の検証によって見出された高濃度 Li 塩を含むイオン液体電解液について、正極の充放電特性も評価した。

本項目では代表的な層状酸化物正極である LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (以下 NMC) を採用して評価した。EMImFSI に LiFSI を種々の濃度 (0.43、1.46、2.00 および 2.50 mol dm⁻³) で溶解させた電解液と、作用極に NMC、対極をリチウム金属とした二極式の正極ハーフセルを構築し、電圧範囲 3.0–4.5 V、0.1 から 10 C レート (1.0 C = 150 mA g⁻¹) までの定電流での充放電 (充電は C.C.-C.V.、放電は C.C.) を各 C レートで 5 サイクルずつ行った。また、一般的な有機系電解液である LiPF₆/EC+DMC を用いたものを比較とした。

まず、LiFSI/EMImFSI 系について、リチウム塩高濃度電解液系では、正極の出力特性は有機電解液系および他の低濃度イオン液体系を圧倒しており、特に 10 C レートという非常に優れた放電特性を示し、正極の出力特性に対するリチウムイオン濃度の効果が明確に示された。(図 4) さらに、リチウム塩高濃度イオン液体電解液系がもたらす正極特性の特異性について、TFSI 系においても検証し、2.50 mol dm⁻³ LiFSI/MPPyrTFSI 系は 5.0 C で 118 mA g⁻¹ で最も高い放電容量を示し、23.8 および 36.7 mA g⁻¹ であった 0.43 および 1.46 mol dm⁻³ LiFSI/MPPyrTFSI 系と比較して圧倒的に高い放電容量を示した。一方で、FSI アニオンが共存しない LiTFSI/MPPyrTFSI 系では 2.50 mol dm⁻³ の高濃度 Li 塩にもかかわらず低い出力特性 (15.4 mA g⁻¹) となり、FSI アニオンの共存が必要といえる。

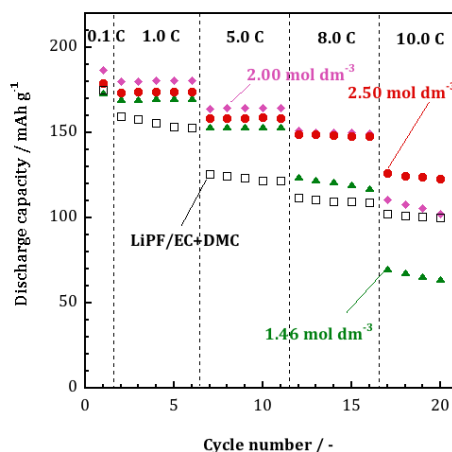


図 4 Li 塩濃度の異なる LiFSI/EMImFSI 電解液中における NCM 負極の放電特性。

4.2.3 リチウムイオン電池の充放電特性

上述のグラファイト負極および NMC 正極の結果を受け、より実用的なリチウムイオン電池としての性能評価を行った。

評価には負極としてグラファイト、正極として NMC、電解液に LiFSI 塩を種々の濃度で EMImFSI に溶解させた LiFSI/EMImFSI 電解液を用いた二極式セルを用いた。このセルに対して、電圧範囲 3.0–4.5 V、0.1 から 10 C レート (1.0 C = 150 mAh g⁻¹[正極基準]) までの定電流での充放電を各 C レートで 5 サイクルずつ行った。また、一般的な有機系電解液である LiPF₆/EC+DMC を用いたものを比較とした。

図 5 に各電池系の出力特性を示す。すべての Li 塩濃度において、安定な出力特性を示したが、1.46 mol dm⁻³ LiFSI/EMImFSI 系は高 C レートにおいて、比較となる LiPF₆/EC+DMC よりも大幅に容量が低下したが、2.00 から 3.00 mol dm⁻³ LiFSI/EMImFSI 系では有機電解液系に匹敵あるいは凌駕する特性が得られた。4.2.1 および 4.2.2 項で見られた各電極の充放電特性が、高濃度 Li 塩系で向上しており、両電極の効果がリチウムイオン電池系で発揮された結果と考えられ、これは各電極表面上での高濃度 Li 塩と FSI アニオンとの共存条件でのみ形成される特異的な電気二重層の効果

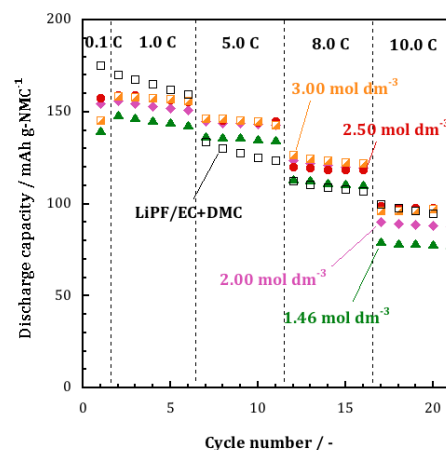


図 5 Li 塩濃度の異なる LiFSI/EMImFSI 電解液を用いたグラファイト/NMC リチウムイオン電池の放電特性。

といえる。

続いて、作製した電池の充放電サイクル特性を評価した。上述の各セルに対して、電圧範囲 3.0–4.5 V、1.0 C レート (初回サイクルのみ 0.1 C) で 100 サイクルの充放電 (充電 C.C.-C.V.、放電 C.C.) を行い、100 サイクル後の放電容量の初回サイクルに対する容量保持率を表 1 にまとめた。

表 3 イオン液体電解液を用いたリチウムイオン電池の充放電 100 サイクル後の容量保持特性 (初回サイクルの容量を 100%とする)

リチウムイオン電池系	100 サイクル後の容量保持率 (初回サイクルの容量に対する百分率)
Graphite / 2.00 mol dm ⁻³ LiFSI/EMImFSI / NMC	83.1
Graphite / 2.50 mol dm ⁻³ LiFSI/EMImFSI / NMC	91.7
Graphite / 1.46 mol dm ⁻³ LiFSI/EMImFSI / NMC	85.2
Graphite / LiPF ₆ /EC+DMC / NMC	81.3

イオン液体を電解液として用いたリチウムイオン電池はいずれの系とも有機電解液系を上回ったが、リチウム塩濃度が 2.50 mol dm⁻³ が最も容量保持率が高い。容量の低下は主としてイオン液体成分 (特に負極表面上での有機カチオンの分解反応) の電気化学的な分解反応と考えているが、高濃度において容量低下が抑制されたのは、主として Li⁺ から構成される特異的な電気二重層が電極表面に形成されることで、イオン液体の副反応が起こりにくい環境を提供できたと推測している。

さて、この充放電サイクルの安定性が異なる温度環境で達成できるか、を確認するため、同じリチウムイオン電池系で 60°C の高温環境下、あるいは 0°C の低温環境下でのサイクル特性評価を行った。(図 6) 最初の 10 サイクルを常温環境での予備サイクルを実施し、その後、60°C 環境下で 1.0/1.0C の充放電を行ったところ、Li 塩の高濃度系は非常に安定した充放電サイクルが可能となり、一方で低濃度系のは容量の大幅な減少が見られた。さらに、同じ電池を用いて、0°C 環境下での充放電を行ったところ、1.46 mol dm⁻³ では徐々に容量を失っていくが、2.5 および 2.0 mol dm⁻³ のものは非常に安定かつ高容量を維持していることが分かる。以上から、Li 塩高濃度系のサイクル安定性は、高温/低温環境でも実現でき、つまりサイクル安定性を提供している特異的な電気二重層が評価した温度範囲でも安定に形成されていることを意味する。

4.3 本研究の成果

以上の成果より、イオン液体を用いたリチウムイオン電池について、イオン液体電解液の持つ潜在的な能力を発揮するための、電解液組成について検討し、特異的な電気二重層形成の視点から高濃度 Li 塩および FSI アニオン含有の両条件によって、従来の有機系電解液を用いたリチウムイオン電池の特性を超え、かつ、実用的なサイクル安定性、熱環境特性を兼ね備えたリチウムイオン電池が実現できることを示すことができた。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

- 1) 杉山侑弥, 清原健司, 内田悟史, 山縣雅紀 他, 電気化学および分子動力学によるリチウム

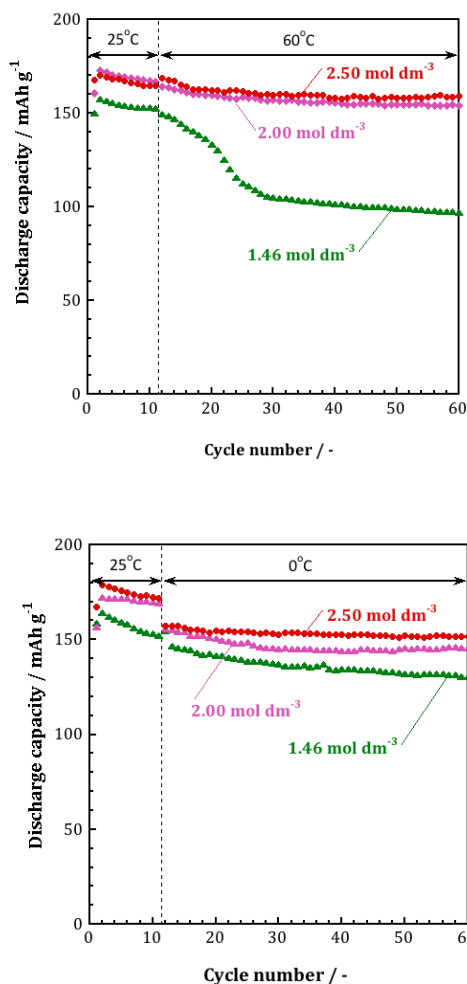


図 6 Li 塩濃度の異なる LiFSI/EMImFSI 電解液を用いたグラファイト//NMC リチウムイオン電池の 60°C および 0°C における充放電サイクル特性。

- 塩添加イオン液体の電極界面相構造の解析, 電気化学会第 84 回大会, 2017 年.
- 2) 杉山侑弥, 内田悟史, 山縣雅紀 他, リチウム塩含有イオン液体の耐還元性に対する電解液組成への効果, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, 2016 年.
 - 3) M. Yamagata, Y. Matsui, M. Ishikawa: The importance of Electrolyte Composition to the Charge-discharge Performance of Lithium-ion Batteries Using Ionic Liquids, 18th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2016), 1P-0682, Chicago, Illinois, USA (2016).
 - 4) Y. Sugiyama, M. Yamagata and M. Ishikawa: Enhancing Cathodic Stability of Ionic Liquid Electrolytes for Electrochemical Capacitors by Coexistence with Lithium Salts, 2016 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2016), 1P-09, Otsu Prince Hotel, Otsu, Shiga, Japan (2016).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 電解液および当該電解液を用いた蓄電デバイス

発明者: 山縣雅紀, 石川正司

権利者: 学校法人関西大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-171369 / 特開 2019-046746

出願年: 2017 年

国内外の別: 国内

※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。