

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05309

研究課題名(和文) 非水系溶媒中および電極表面での多価イオンの動的挙動の実測と理論的理解

研究課題名(英文) Experimental and theoretical understanding of dynamic behavior of multivalent ions in non-aqueous solvents

研究代表者

清林 哲 (Kiyobayashi, Tetsu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究主幹

研究者番号：80356906

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)：蓄電池などで重要な非水系電解質溶液の電気伝導度などの輸送特性が、液に含まれるイオンの種類によってどのように決まるかを研究した。理論的研究の結果、電気伝導度は電解液に含まれるイオンの間の相互作用に大して指数関数的に減衰することが示された。マグネシウムやリチウムを含む電解液の伝導度実測結果はこの理論的結果と整合性があることも示された。また、酸化による電解液への金属マグネシウム溶解ならびに還元によるその逆反応の阻礙要因などについて調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蓄電池などの性能を左右する電解液の伝導度が、何によってどのように決まるかについて、個々のイオンや溶媒の種類を捨象して、一般的な理解ができたことが学術的意義の一つとして挙げられる。現在、一価のイオンであるリチウムに替わって二価のマグネシウムを用いた次世代蓄電池が注目されている。マグネシウムの溶解析出に関する知見と併せて、本研究で得られた理論的理解はこの研究開発に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：We examined the grounds how the transport properties like the electric conductivity of the electrolytes are governed by the ions involved in the solution. Theoretical investigation revealed that the conductivity exponentially decays with respect to the interaction between the ions. Experimental measurements of the solutions containing magnesium, lithium etc. are consistent with the theory. We also investigated the reduction and oxidation processes of the electrolyte solutions containing magnesium, through which magnesium deposits and dissolves, to find a clue what impedes the processes.

研究分野：物理化学

キーワード：輸送現象 多価イオン モンテカルロシミュレーション

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高性能二次電池には、1 M 程度の非水 Li 系電解液が用いられている。この濃度でのイオン伝導や粘度といった動的挙動は理論的に未解明である。また最近、電池のさらなる高性能化や低コスト化を目指して、Mg などの多価イオン系の研究が進められている。しかしながら、非水系多価イオン電解液の伝導度や粘度と言った動的挙動の実測値はきわめて乏しい。一方で、その動的挙動を理論的に理解する試みは、1 価イオンに対してさえ覚束ない状態であり、まして多価イオンに対する知見は欠けている。加えて、Mg などの多価金属負極の場合、実測電位が理論値より 0.5 V 程度高くなることが確認されている。この原因は未解明でありさらに、関連する重要な問題として、Mg 系電池の作動電圧が想定ほど高くないという事情がある。本研究に於いて非水系での多価イオンの溶媒中ならびに金属表面での動的挙動が実験的・理論的に明らかとなれば、この問題の解決にも繋がると考えられる。

2. 研究の目的

本研究課題では次の学術的問いに取り組む。

(1) 多価イオン電解液の伝導度や粘度の濃度依存性はどのようになっているのか？ (2) 多価イオンの場合、イオン対や溶媒和の構造はどうなっているのか？ (3) 上記溶液中での多価イオンの状態と金属電極電位との関係は？

したがって、本研究において特に重要な目的は以下のようになる。

(1) Mg などの非水多価イオン電解液の伝導度、粘度など動的挙動の実験値を測定すること。(2) 分光法などを使ってその構造を明らかにすること。(3) 各種非水系多価イオン電解液中での金属負極電位・交換電流密などを実測すること。(4) 主に1価イオンに対して提案した我々の理論が多価イオン系にも適用可能かどうか検証すること。

単に多価イオンのデータを測定するというにとどまらず、多価イオン電解液の挙動を、これまでの1価イオン系の挙動とともに体系化し、電解液・金属電極一般の挙動を実験・理論の両面から同時に追求する。理論は主に計算機を使ったシミュレーションを想定しているが、既存のパッケージをブラックボックスとして用いるのではなく、敢えて自ら理論をプログラム化して研究を進める。

3. 研究の方法

課題を三項目に大別し、説明する。

課題1：非水系多価イオンの動的挙動・溶液構造の実測

Mg(TFSA)₂ や Mg(ClO₄)₂ など多価イオン塩の非水系溶液の伝導度と粘度を測定する (TFSA: bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)。また、分光測定により構造を解析する。この結果を我々が行ってきた1価イオンの場合と比較し、以下の5点について定性的・定量的に議論する。(1) 比伝導度の極大値を与える濃度、(2) 粘度の濃度依存性、(3) 伝導度・粘度の活性化エネルギー、(4) イオン対の形成、(5) 溶媒和の構造。

課題2：電解液の挙動に関する理論的研究(シミュレーション)

これまでに得られた1価イオンの場合の結論から類推して、2価イオンの比伝導度は、イオンの種類にほぼよらず、1価イオンの2/3の数濃度のところに最大値があると予測される。また粘度の濃度依存性に関しても、1価イオンより2価イオンのほうが急激に上昇することが予測される。上記の実測データに基づいてこれらの予測を検証し、電解質溶液の動的挙動についての理解を前進させる。例えば、イオン-イオン間、イオン-溶媒間、溶媒-溶媒間

相互作用の大小と、伝導度・粘度との関係や、伝導度、粘度に対する溶媒誘電率の効果、などを明らかにする。シミュレーションとしてモンテカルロ法を用いており、ここでは分子間相互作用がパラメータとしてのみ与えられている。本研究に於いては、これら相互作用などのパラメータを実在分子のそれとするために、第一原理計算や分子動力学法の取り込みも検討する。

課題3：非水系多価電解液中での金属電極の挙動実測

各種非水電解液中で得られる電極電位を測定し、どのような系でどの程度、理論と実測の間にずれがあるかの概観をつかむ。電解液の塩としては、一般的な $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ 等だけでなく、金属 Mg 電極との界面反応性が高いといわれるグリニャール試薬 (EtMgBr など; Et: ethyl group) も比較として用いる。グリニャール試薬を塩として用いた場合には、電極表面に微量に生成した酸化膜の還元反応が、継続的に起こっている可能性があり、その点についても詳細を調べる。

4. 研究成果

「方法」に示した3課題に沿って説明する。

4.1 非水系多価イオンの動的挙動・溶液構造の実測

4.1.1 イオン伝導度

よく知られているように、比伝導度は濃度が低い間は電荷担体数の増加により増加するが、ある一定の濃度に達するとイオン間の相互作用にイオンの運動が妨げられて頭打ちとなりその後減少する。ここでは比伝導度の最大値を σ_m 、そのときのイオン数密度を x^* と記す。本研究の目的の一つは、 σ_m や x^* がイオン間の相互作用などの観点からどのように変化するかを、モンテカルロシミュレーションとの対照により明らかにすることである。TFSA系に置いても ClO_4 系に置いても、PC 溶媒より GBL 溶媒の方が伝導度が高いことが確認される。また、Na系がLi系やMg系より高く、特にMg系は陽イオンが2価であるにもかかわらず、Li系と同等かそれ以下の伝導度であることも確認される。イオン数密度 x で表すと、 σ_m が低いほど x^* は左に(低い数濃度に)位置する傾向が見られる。後にシミュレーションで明らかになるように、Mg が二価であることの一価系に対する伝導度の優位性は、 x の低い領域だけに僅かに見られるのみである。

4.1.2 粘度

粘度は濃度に対して超指数関数的に急激に増大することが判った。特にMg系では一価系のLi系やNa系と比べて一桁以上の粘度増大を示す。これは明らかに二価である Mg^{2+} の強い静電ポテンシャルが関係している。本研究の目的として、伝導度と同様に粘度もシミュレーションとの対比で定量的な理論評価を企図していたが、現時点ではシミュレーションとの対比は上手く行っていない。我々のシミュレーション枠組みを修正する必要があると思われる。

4.1.3 Walden 積について

電解液のモル濃度 $A = \sigma/C$ (ここで C はモル濃度) と粘度 η の積 (Walden 積) $A\eta$ が電解液濃度によらず概ね一定である、ということが主張されることがある。モル伝導度は濃度と

共に減少し、粘度は逆に増大するので、積をとるとそれらが相殺する可能性がある。しかし、この「 $\Delta\eta = \text{一定}$ 」という関係の理論的背景には、塩濃度が十分に低く、イオン間の創刊が無視できる、ということが前提されている。ところが、実際には塩の濃度が比較的叩く、イオン館の創刊が明らかに無視できないような場合でも Walden 積が一定に保たれることがある。本研究で測定した Mg 系では結論として、一価系では Walden 積が概ね成立しているのに対し、Mg 系では成立していないことがわかった。

4.1.4 ラマン分光による陽イオンの溶媒和状態

予想されるように同じ一価の陽イオンでは、イオン半径の大きい Na^+ が半径の小さい Li^+ より、ラマン波数差が小さくなる。一方、 Li^+ と同程度の半径を持つ二価の Mg^{2+} では、その強い静電ポテンシャルを反映して、波数移動が最も大きい。本研究で詳しく解析すると、更に二つの信号) に区別できることがわかった。高波数側は Mg^{2+} に強く溶媒和している GBL であると考えられ、これに加えてそれほど強くはないが一定程度の相互作用をしている GBL が存在することがわかった。

信号強度から溶媒和数を算出すると、よく言われているように、 Li^+ の溶媒和数が 4 程度であることが確認された。 Na^+ においては、上述のように溶媒との相互作用という点においては Li^+ よりも弱いものの、溶媒和の数という点においてはイオン半径の大きさを反映して Li^+ よりも大きい溶媒和数を示した。また、塩の濃度増加と共に、溶媒和できる分子の数が減少して溶媒和数が減る傾向になるのも理解できる。興味深いのは Mg 系で、強く溶媒和した GBL に加えてそれよりは弱く相互作用していると GBL も合わせると溶媒和数は 6-8 前後となる。 Mg^{2+} の強い静電ポテンシャルは、 Mg^{2+} より少し離れた位置にある GBL にも影響している可能性がある。

4.2 電解液の挙動に関する理論的研究(シミュレーション)

我々のモンテカルロシミュレーションの詳細は文献[*,†]に譲り、ここでは上述の Mg 系などに対する伝導度の実測値との対照に関する議論に留める。

まず、以下の説明に必要な二つのシミュレーションパラメータについて記す。

我々の伝導度シミュレーションは比伝導度 σ に比例する無次元の量を出力する。従ってこの無次元量を比伝導度にするための比例定数 B_σ が現れる。本研究の目的の一つは、実験値との比較によってこの B_σ に具体的な値を当てはめることである。

もう一つ重要なパラメータは、イオン間の相互作用を表す無次元のパラメータ ζ で、以下のように定義される。

$$\zeta \equiv \frac{z_+ |z_-| u^0}{\epsilon_r kT} \quad (3)$$

ここで z_\pm は正負イオンの電荷、 $u^0 (> 0)$ は再隣接距離におかれた 2 個の単位電荷の間の静電相互作用、 ϵ_r は溶媒の比誘電率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。以下に示すように、本研究で Mg^{2+} などの二価系と Li^+ などの一価系の伝導度の振る舞いがそれぞれの正負イオン館の相互作用 ζ の違いによって上手く説明できることがわかった。

4.2.1 パラメータ物理

実測値と対比する前に、シミュレーションにおいて伝導度が z_\pm や ζ によってどのように変化するかを見る。いわゆるパラメータ物理である。

まず ζ を固定して z_{\pm} のみを変化させると、伝導度は以下の値数の逆数の平均（調和平均） z に比例することがわかった。

$$\frac{1}{z} \equiv \frac{\frac{1}{z_+} + \frac{1}{|z_-|}}{2} \quad (4)$$

（例えば、LiTFSAのような一価陽イオンの場合、 $z_+ = |z_-| = 1$ なので $z = 1$ であり、Mg(TFSA)₂の様に二価陽イオンの場合 $z_+ = 2$, $z_- = -1$ なので $z = 4/3$ となる。）従ってシミュレーションの与える無次元の伝導度を z で規格化すれば、 ζ の効果だけを調べることができる。

そこで今度は ζ を様々な値にしてシミュレーションを行った結果が図6である。縦軸はシミュレーションの与える無次元量で、上述の事情から zB_{σ} を単位としていることになる。図から判るようにイオン館の相互作用が増大すると共に、比伝導度の最大値 σ_m° ($\equiv \sigma_m/z$)が減少し、同時にその現れる数密度 x^* も減少することがわかる。

そこで今度は ζ を様々な値にしてシミュレーションを行うと、イオン館の相互作用が増大すると共に、比伝導度の最大値 σ_m° ($\equiv \sigma_m/z$)が減少し、同時にその現れる数密度 x^* も共に指数関数的に減少することがわかった。

4.2.2 実測値との対比

シミュレーションと実測の対比により、次の知見が得られた。まず、比伝導度の濃度依存性が、イオン間相互作用パラメータ ζ の大小によってよく表されることが示された。Mg系の ζ が最も大きく、次いでLi系、最も小さいのがNa系となり、ラマン分光の結果と共に、イオンの静電相互作用の順序として矛盾ない。

更に興味深い知見として、伝導度には、溶媒だけに依存し、塩の種類にはよらない限界値があるとシミュレーションによって予想された。則ち、PCとGBLはそれぞれ比伝導度の限界値 $\sigma_{m,\infty}$ ($= z\sigma_{m,\infty}^{\circ}$)が $13z$, $19z$ mS cm⁻¹である。

4.3 非水系多価電解液中での金属電極の挙動実測

課題1、課題2で詳細を調べた溶媒がGBLである場合のMg電解液に関して、Pt電極上でのMgの溶解析出挙動を調べたが、サイクリックボルタンメトリー(CV)において溶解析出に起因する明瞭なピークは観察されなかった。triglymeまたはtriglymeとTHFの共溶媒に(CIMgO)₃BおよびAlCl₃を溶解させた溶液を電解液として利用した場合には、CVにおいて溶解析出に起因する明瞭なピークは観察された。triglyme電解液にGBLを添加するとCVのピーク電流密度は減少した。すなわち、GBL分子が、何らかの形で、Mgの酸化還元を阻害したことになる。課題1でMgイオンと溶媒との相互作用について検討したが、この相互作用が伝導度だけでなく溶解析出の際の脱溶媒過程に関わっている可能性がある。

[*] H. Ozaki, K. Kuratani and T. Kiyobayashi, Monte-Carlo Simulation of the Ionic Transport of Electrolyte Solutions at High Concentrations Based on the Pseudo-Lattice Model, J. Electrochem. Soc., 163(7) (2016) H576-H583.

[†] H. Ozaki, K. Kuratani, H. Sano and T. Kiyobayashi, A Monte-Carlo simulation of ionic conductivity and viscosity of highly concentrated electrolytes based on a pseudo-lattice model, J. Chem. Phys., 147 (2017) 034904.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Tetsu Kiyobayashi, Hiroyuki Ozaki, Satoshi Uchida and Hikaru Sano
2. 発表標題 Ionic Transport in Non-Aqueous Electrolyte Solutions - (ii) Monte-Carlo Simulation Based on Lattice Gas Model
3. 学会等名 PRIME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hikaru Sano, Satoshi Uchida, Hiroyuki Ozaki and Tetsu Kiyobayashi
2. 発表標題 Ionic Transport in Non-Aqueous Electrolyte Solutions -(i) Experimental Measurements of Conductivity and Viscosity of MgX2 (X=ClO4-, TFSA-) Dissolved in PC and GBL
3. 学会等名 PRIME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 内田悟史、佐野光、尾崎弘幸、清林哲
2. 発表標題 非水系MgX2 (X = ClO4, TFSA) 電解液中におけるイオン輸送現象の解析
3. 学会等名 電気化学会第88回大会 (国際学会)
4. 発表年 2021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
研究分担者	佐野 光 (Sano Hikaru) (20613251)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員 (82626)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	尾崎 弘幸 (Ozaki Hiroyuki) (70415652)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	内田 悟史 (Uchida Satoshi) (40725420)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員 (82626)	

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