

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15688

研究課題名（和文）Anionに着目したLi-ion電池用電解液の解析的研究

研究課題名（英文）Analysis of transport phenomena in lithium electrolyte solution focusing on counter anion

研究代表者

内田 悟史（Uchida, Satoshi）

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

研究者番号：40725420

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：溶媒種、混合溶媒組成、anionの異なる様々なリチウムイオン電池用電解液を調製し、密度、伝導度、粘度、構成種の拡散係数を実測した。また、Raman分光法により、各電解液中におけるリチウムイオンの溶媒和構造を解析した。Stokes-Einsteinの式等の古典的な理論と上記データを用いて、電解液中のイオン輸送現象を解析した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非水系電解液中のリチウムイオンまたは対アニオンの輸送現象は、単溶媒系の電解液をモデル系として用いて解析されてきた。一方で、リチウムイオン電池で実用的に用いられる電解液は二種以上の溶媒を用いた混合溶媒系であり、その複雑さから解析研究が手薄であった。本研究はで実用電解液中での輸送現象を解析し、学術的な視点から産業的に重要な知見を得たという点で、大きな社会的意義を持つ。

研究成果の概要（英文）：The electrolyte solutions for lithium-ion batteries including LiPF₆ or LiFSI salt with various solvent compositions were prepared and its density, conductivity, viscosity, and diffusion coefficient of the constituents were measured. In addition, the coordination structure of lithium ions in each electrolyte solution was analyzed using Raman spectroscopy. Ion transport phenomena in the electrolytes were analyzed using the above data and classical theories such as the Stokes-Einstein equation.

研究分野：溶液化学

キーワード：輸送現象

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池(LIB)には1M程度のLi塩を有機溶媒に溶解させた電解液が用いられている。この濃度における輸送現象は、単一の溶媒を用いた電解液をモデルとして解析されてきた。Li塩を構成するanionは単一溶媒系ではその化学構造に関係なくLi⁺の拡散に無関係であると報告されている。一方、実用のLIB用電解液では、比誘電率が高くLi⁺に対して強く溶媒和するイオン解離促進溶媒(高粘度)とイオン移動度を高める低粘度溶媒(イオン解離能に乏しい)を混合した溶媒が用いられており、単一溶媒系とはLi⁺の溶媒和状況が全く異なる混合溶媒系でanionがLi⁺の拡散に与える影響について解析的に研究されたことはない。本研究により、実用電解液中の輸送現象に対するanionの影響が解析できれば、電解液の新たな設計指針を見出すことに繋がると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では以下の学術的問いに取り組む。

1. 混合溶媒系において、anionの化学構造がLi⁺の拡散にどのように関係するか？
2. 混合溶媒系において、anionの化学構造が異なる場合、Li⁺の溶媒和構造はどのように変化するのか？
3. 上記の2点において混合溶媒組成の依存性はどうか？

したがって、本研究の主要な目的は、化学構造の異なるanionから成るLi塩を様々な組成の混合溶媒に溶解させた電解液を調製し、1) 密度、イオン伝導度、粘度および構成種の拡散係数を実測すること、2) 分光学的手法で電解液中のLi⁺の配位環境を解析すること、3) 上記1), 2)の実測データに対し、Stokes-Einstein式などの古典的理論またはそれらを拡張して適用することで電解液中の輸送現象の解析を行うこと、である。

3. 研究の方法

課題を二項目に大別し、説明する。

[1]電解液の密度、粘度、伝導度の実測およびそれらに対するanionの影響の解明

この課題では1MのLiPF₆(従来のLi塩)またはlithium bis(fluorosulfonyl)amide(LiFSA)を様々な組成のethylene carbonate(EC)とdimethyl carbonate(DMC)の混合溶媒に溶解させた電解液を調製し、その密度、イオン伝導度および粘度を±0.1°Cで温度コントロールが可能なウォーターバスを用いて測定し、その温度依存性からそれぞれの活性化エネルギーも求めた。

[2]Li⁺, anion, 溶媒の拡散係数の実測および、Li⁺の拡散挙動および電解液またはanion構造との関係の解明

課題[1]で取り扱ったすべての電解液系についてパルス磁場勾配(PGSE)NMR測定を行い、Li⁺, anion, 溶媒それぞれの拡散係数を実測した。さらに、Raman分光測定により、それぞれの電解液中におけるLi⁺に対する溶媒およびanionの配位状態を解析した。[1]で実測した伝導度と、Li⁺とanionの拡散係数から算出されるNernst伝導度を比較し、電解液中のイオン解離度を算出し、Stokes-Einstein式より電解液中の各構成成分のストークス半径を算出し、Raman分光法で解析したLi⁺の配位構造から見積もられるcoordinated-Li⁺の半径と比較した。

4. 研究成果

4.1. 密度

混合溶媒および電解液の密度の測定結果から電解液のモル体積 (Li^+ , anion, 溶媒の合計が 1 mol となるとき) の体積) 求め、混合溶媒中の EC のモル分率 $x_{\text{EC}} (=N_{\text{EC}}/(N_{\text{EC}}+N_{\text{DMC}}))$ に対してプロットし、その切片の傾きから電解液中における EC、DMC のモル体積を算出したところ、それぞれ $64.9, 83.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ であり、文献値とほぼ一致していた。これを踏まえて、さらに電解液中で anion を球形と見なしたときの半径 $r_{0,\text{anion}}$ (anion: PF_6^- , FSA^-) を見積もったところ、 PF_6^- については 2.7\AA 、 FSA^- については 3.2\AA であり、電解液中においてもサイズが大きく異なることが分かった。

4.2. 粘度

混合溶媒の粘度は x_{EC} の増加と共に単調に上昇し、これは純溶媒において EC の方が DMC よりも高粘度であることに起因する。一方、 LiPF_6 または LiFSA を溶解させた電解液においては、 x_{EC} が小さいうちは同様の粘度を示すものの、 x_{EC} の増加と共に両系の差が広がり、 LiFSA 系の方が低い粘度を示した。

4.3. 伝導度

伝導度については、 LiPF_6 系、 LiFSA 系共に $x_{\text{EC}} = 0.3$ 付近で最大値を示し、その後は低下した。これは x_{EC} が小さいうちは比誘電率の高い EC の増加によって Li 塩の解離が進み、キャリア密度が増加することで伝導度が上昇し、 x_{EC} が大きくなると高粘度の EC によって電解液の粘度が上昇し、イオン易動度が低下するという従来から為されている説明と一致する傾向である。一方、 LiFSA 系の伝導度はすべての x_{EC} 範囲において、 LiPF_6 系において 15 – 33% 高いことがわかり、この差が粘度のみに起因するわけではないことを示している。

4.4. 拡散係数

$x_{\text{EC}} = 0$ における DMC (つまり DMC 純溶媒) の拡散係数は過去の文献値とほぼ一致しており、測定の精度に問題がないことがわかった。混合溶媒中の EC および DMC の拡散係数は x_{EC} の増加と共に単調に減少しており、これは粘度の傾向と一致している。 LiPF_6 または LiFSA を溶解させた電解液においても、混合溶媒と同様に x_{EC} の増加と共にすべての電解液構成成分の拡散係数が単調に減少しており、これも EC の増加による粘度上昇で説明できる。一方で、 x_{EC} が小さいうちは Li^+ , anion, 溶媒のすべての拡散係数が両系でほぼ同等であるのに対し、 x_{EC} の増加と共に両系の差が広がり、 $x_{\text{EC}} > 0.4$ では LiFSA 系の方が LiPF_6 系よりもすべての電解液構成成分について大きな拡散係数を示すことが分かった。 LiFSA 系のわずかに高い拡散係数が、 LiPF_6 系よりも高い伝導度と低い粘度を導くと考えられる。

Nernst 伝導度と実測の伝導度の比としてあらわされる塩の見かけの解離度は x_{EC} の増加と共に単調かつ大幅に増加するが、 LiPF_6 系と LiFSA 系を比較するとすべての x_{EC} 範囲においてほとんど同じであり、解離度の伝導度への寄与度は両系ほとんど差がないことを示唆している。 PF_6^- と FSA^- はサイズも化学構造も全く異なっているにも関わらず、電解液中での Li^+ との相互作用が同様に見える結果が得られたことは非常に興味深い。

Stokes-Einstein 式からストークス半径を見積もるためには形状因子 c の値が必須となる。EC や DMC と大きさの近い有機分子についての文献値を平均して $c = 3.5$ と仮定することで、電解液中の各構成要素のストークス半径 r_{St} を見積もった。 x_{EC} が小さいとき、 PF_6^- と

FSA⁻の r_{St} は r_0 よりもかなり大きい、 x_{EC} の増加と共に r_{St} が r_0 に近づいていく。また、両系において、Li⁺の r_{St} は他の成分よりも圧倒的に大きく、その値が x_{EC} の増加と共に減少していくことが分かった。この結果は、電解液中の Li⁺が溶媒によって高度に溶媒和されつつ、anion とともに相互作用を持っており、比誘電率の高い EC によってその相互作用が遮蔽されるという確立された見解を裏付けるものである。しかし、Li⁺および anion の r_{St} の値は LiPF₆系と LiFSA 系でほとんど同じであり、異なる化学構造を持つ anion を利用していることから予想されるイオン拡散挙動の差異はほとんど確認されなかった。

4.5. Raman 分光による Li⁺の配位状態の解析

Li⁺と相互作用を持たない EC, DMC と Li⁺に溶媒和した EC, DMC の Raman shift は大きく異なるため、電解液の Raman スペクトルからそれぞれのピーク面積を正確に見積もることが可能であり、さらにそれぞれの Raman 活性度と合わせて計算することで、Li⁺に対する溶媒和数を求めた。LiPF₆または LiFSA 系のいずれにおいても、 $x_{EC} = 0$ のとき 2.7 個の DMC に Li⁺が溶媒和されている。EC を溶媒に加えると、DMC が EC に置き換わり、 $x_{EC} < 0.25$ までは、溶媒和に参与する EC 分子の数が DMC を EC に置き換えた数を超えるため、溶媒和の総数は 3.3~3.6 に増加し、その後一定となる。たとえば、 $x_{EC} = 0.57$ では、LiPF₆系では EC が 2.3 個および DMC が 1.1 個で総溶媒和数が 3.4 になり、LiFSA 系では EC が 2.3 個および DMC が 1.1 個で総溶媒和数が 3.3 となる。anion から解離した遊離 Li⁺は、多くの場合 4 つの溶媒分子によって溶媒和されていると考えられている。したがって、4 未満の総溶媒和数はイオンペアリングを意味している。つまり、Li⁺の周りの溶媒和シェルには anion が含まれる。LiFSA 系の総溶媒和数よりも LiPF₆ 系のそれの方が大きいということは、FSA⁻のサイズが PF₆⁻よりも大きいことに一致している。

Raman 分光で求めたそれぞれの溶媒の溶媒和数と、これを基に算出した anion の配位数から、coordinated Li⁺の半径を求めたところ、Li⁺の r_{St} と一致した。したがって、EC+DMC 溶媒を用いた電解液中においては、Li⁺は分光学的に観測可能な配位殻のみを引き連れて拡散していると考えられる。

4.6. まとめ

PF₆⁻と FSA⁻は化学構造、サイズ、電荷密度等が異なるため、電解液中の Li⁺との相互作用が異なると考えられるが、予想に反して Li 塩の見かけの解離度は EC 組成によってのみ変化し、すべての x_{EC} 範囲において anion による解離度の有意な差は生じなかった。一方、伝導度や粘度については LiFSA 系の方が良好な結果を示しており、それは伝導度や粘度の根源的な物性である電解液構成成分の拡散係数が、LiFSA の方が優れているからであると考えられる。LiPF₆系と LiFSA 系の拡散係数の差異は anion に起因しているが、anion の何に起因しているかは解明できていない。本研究では Li⁺と PF₆⁻, FSA⁻の相互作用は同等であるとの結果が得られているため、電気化学的な要素よりもむしろ anion 構造の幾何的な要素が関係している可能性が考えられ、今後の研究でこれを明らかにしておく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Satoshi UCHIDA, Tetsu KIYOBAYASHI	4. 巻 online
2. 論文標題 How does the solvent composition influence the transport properties of electrolyte solutions? LiPF6 and LiFSA in EC and DMC binary solvent	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 online
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1cp00967b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	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 1件）

1. 発表者名 内田悟史、清林哲、竹市信彦
2. 発表標題 混合溶媒ベースの電解液中におけるイオンの配位状態と拡散挙動
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Uchida, Tetsu Kiyobayashi
2. 発表標題 How does the solvent composition influence the transport properties of electrolyte solutions?
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2020 (国際学会)
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
---------	---------