

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02837

研究課題名（和文）イオン伝導相関の制御によるLiイオン輸率を1とする電解液の創出

研究課題名（英文）Single-ion conducting liquid electrolytes based on control of ion-ion correlated motions

研究代表者

上野 和英 (Ueno, Kazuhide)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：30637377

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は次世代高容量・高出力Li系二次電池の実現へ向け、高イオン伝導性と高Li輸率を両立する低分子液体電解質材料のための新しい指標を提示することである。超濃厚電解液を主な検討対象として、イオン間に生じる相関運動を実験的に決定し、電解質構造など分子レベルの情報との関係性を調査することで、高いイオン伝導性と高いLi輸率を発現する分子論的条件を解明した。会合性のリチウム塩を用いると、高リチウム輸率が得られる一方、イオン伝導性が低くなることを明らかにした。また、これらトレードオフの解消には、弱配位性溶媒・アニオンの利用が有効であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的は次世代高容量・高出力Li系二次電池の実現へ向け、高イオン伝導性と高Li輸率を両立する液体電解質材料に関する研究で重要な社会的意義を有する。また、方法論として、材料化学的な見地から行われてきた従来の電解質設計にOnsager相反定理および線形応用理論による普遍的なイオン伝導の考え方を取り入れ、これまで考慮されてこなかったイオン伝導のOnsager係数および相互相関項を実験的に決定し、電解質構造など分子レベルの情報との相関性を明らかにすることで、高いイオン伝導性と高いLi輸率を発現する分子論的条件の検討を行い、学術的にも意義深いと言える。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this work is to clarify factors that achieve both high ionic conductivity and high Li transference number in liquid electrolytes used for next-generation high-capacity and high-power Li-based secondary batteries. We experimentally determined the ion-ion correlated motions and investigated their relationship with molecular structures of highly concentrated electrolytes with different salts and solvents. We found that more associative Li salt shows higher Li transference number while lowering ionic conductivity. Combined use of weakly-coordinating solvents and counter-anions was found to be effective to achieve high ionic conductivity and Li transference number.

研究分野：有機イオニクス材料

キーワード：Liイオン輸率 溶融Li塩錯体 イオン運動相関 イオン伝導率

1. 研究開始当初の背景

次世代蓄電池の開発は昨今のエネルギー問題解決の一翼を担う重要テーマである。特に最近、電気自動車の更なる普及拡大のため、Li 系二次電池の高エネルギー密度化と高速充放電性能の向上が喫緊の課題となっている。これを実現するには高いイオン伝導性だけでなく高い Li 輸率(t_{Li})を示す電解質の開発が必須である。従来の有機電解液は、Li 輸率が低く ($t_{Li} < 0.4$)、大電流で充放電した場合、電池内で濃度分極を引き起こし、急激な容量劣化を引き起こす(図 1)。近年、高イオン伝導性と

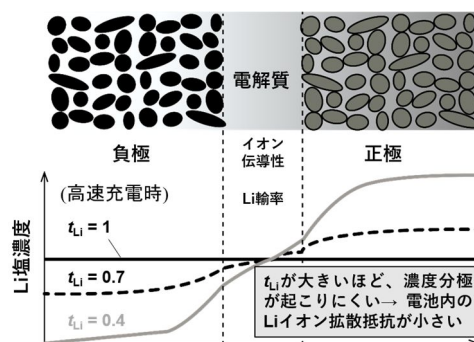


図 1. リチウムイオン電池の高速充電時に生じる Li 塩濃度分布(濃度分極)とその t_{Li} 依存性。

高 Li 輸率 ($t_{Li} \sim 1$)を両立する無機固体電解質を用いた全固体電池が注目を集めている。一方、全固体電池は固体電解質 - 電極間の界面構築の問題や実用電池の製造プロセスにおける課題が実用化への障壁となっている。これに対し、ポリアニオン Li 塩などの柔軟な高分子材料を用いて t_{Li} を 1 近くまで増加させた有機系電解質の報告もあるが、イオン伝導率(σ)が非常に低いという課題がある。他方、高濃度に Li 塩を溶解させた超濃厚電解液が従来の電解液と比較して優れた電解質特性を示すことが報告されている。最近、我々はある種の超濃厚電解液が従来の液体電解質には見られない、特異なイオンホッピング的 Li イオン輸送を発現し、高い Li 輸率 ($t_{Li} \sim 0.7$)を示すことを報告している。この高い t_{Li} 発現の原理原則を解明できれば、低分子系液体電解質でも $t_{Li} \sim 1$ を達成できる可能性がある。

2. 研究の目的

これまで、低分子 Li 塩を用いると対アニオンがイオン伝導に大きく寄与するため、低分子系液体電解質で高 Li 輸率 ($t_{Li} \sim 1$)を実現することは難しいと考えられていた。本研究では、Onsager の相反定理および Green-Kubo 式によって記述されるイオン伝導理論に基づき、濃厚電解液中における各 Onsager 係数($\sigma_{++}, \sigma_{--}, \sigma_{+-}$)を見積もり、同・異符号のイオン伝導の相互相関項($\sigma_{++}^{distinct}, \sigma_{--}^{distinct}, \sigma_{+-}$)の影響の理解を進めた (図 2)。この濃厚電解液理論では各 Onsager 係数を用いて t_{Li} も記述でき、低分子系液体電解質でも $t_{Li} \sim 1$ を実現できることが予見された。すなわち、電解質の化学構造と各 Onsager 係数および相互相関項の関係性を理解できれば、高イオン伝導性と高 Li 輸率 ($t_{Li} \sim 1$)を両立する低分子系液体電解質の創出に向けた重要な電解質設計指針となる。本研究の目的は、上述した濃厚電解液理論で予測されている高 Li 輸率 ($t_{Li} \sim 1$)を非水系液体電解質で実証し、同時に高いイオン伝導性を両立するために必要な電解質設計指針を提示することである。

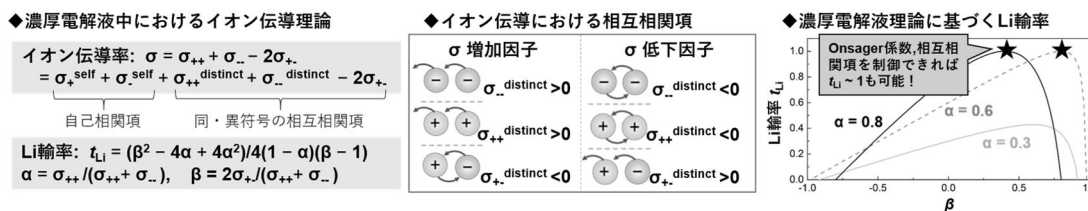


図 2. 濃厚電解液中におけるイオン伝導理論式(左)、イオン伝導に係わるイオン - イオン相互相関(中央)、および濃厚電解液理論に基づく Li 輸率と Onsager 係数の関係(右)。

3. 研究の方法

Li イオン溶媒和構造とイオン輸送ダイナミクスは我々がこれまでの研究で培ってきた方法により多角的に評価した。具体的には、FT-IR やラマン分光法による Li イオンの配位環境の調査に加え、電気化学的手法によるイオン伝導率、Li 輸率や拡散限界電流値、濃淡電池起電力の測定など、重要なパラメータを明らかにした。更に、磁場勾配 NMR 法による溶媒、Li イオン、対アニオン其々の自己拡散係数の測定も併せ、Li イオン伝導メカニズムの理解を深める。濃厚電解液理論に基づき、上記の実験的輸送特性パラメータを用いることで Onsager 係数および相互相関項を決定した。

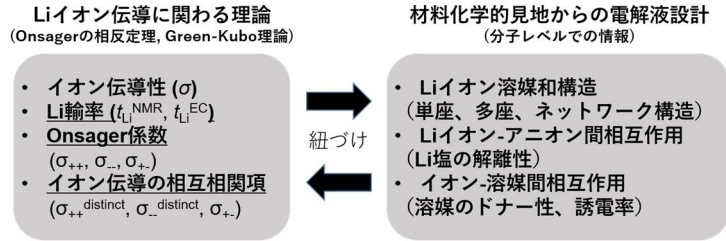


図 3. 研究方法 .

4. 研究成果

グライム系濃厚電解液に着目し、Li 輸率と溶媒-Li イオン間およびアニオン-Li イオン間の相互作用の関係性を検討した(図4)。テトラグライム(G4)などの多座配位子溶媒はキレート効果により、強くLiイオンに配位する。この場合、電気化学的に測定したLi輸率が著しく小さくなることを明らかにした。Onsager係数を調べたところ、全ての相関項が負となり、特にカチオン間の相互相関が負であることが、著しく低いLi輸率の原因であることを明らかにした。一方、モノグライム(G1)などの鎖長の短い溶媒を用いると、同程度のLi塩濃度でも高いLi輸率を示し、カチオン間の負の相互相関が小さいことが分かった。スルホラン(SL)を用いた場合は、さらにイオン間の相互相関項が小さく、これが高いLi輸率に起因していることを明らかにした。

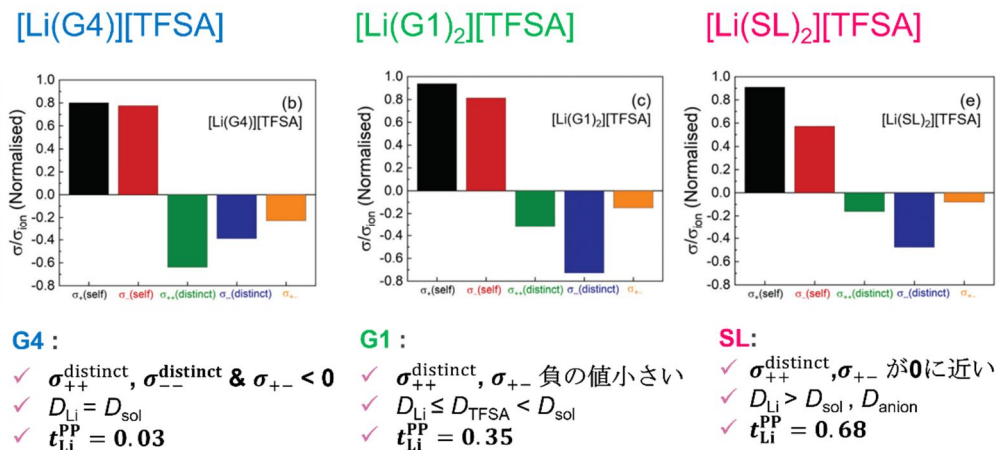


図 4. 実験的に決定した濃厚電解液中におけるイオン相関項と電気化学的に求めた Li 輸率 : [Li(G4)][TFSA] (左)、[Li(G1)₂][TFSA] (中央)、[Li(SL)₂][TFSA] (右)。

アニオン-Liイオン間相互作用に関して、会合性の高いLi塩を用いた場合、Li輸率が低分子系電解液でありながら0.9以上になることを見出した。カチオン-アニオン間のOnsager係数はアニオンの会合性が高くなるほど大きくなり、これに伴いLi輸率が増加した。すなわち、電気化学的に求められるLi輸率は溶媒、Li塩種によって著しく変化することが分かった。一方、グライム系濃厚電解液ではイオン伝導率とLi輸率の関係は概ねトレードオフの関係にあることが分かった。上記の検討から、高いイオン伝導率と高いLi輸率の両立の一つの方策として、弱配位性の溶媒と解離性の高いLi塩からなる濃厚電解液が有効であると考えられた。実際に、従来系で配位性の高いカ

ーボネート系溶媒を用いた $[\text{Li}(\text{EC})_{1.5}][\text{FSA}]$ よりも部分フッ素化した弱配位性溶媒を用いた濃厚電解液 $[\text{Li}(\text{FEC})_{1.5}][\text{FSA}]$ が高いイオン伝導性(1.0 mS/cm)と高いカチオン輸率(0.7)を示すことを明らかにし、弱配位性の溶媒と解離性の高いLi塩からなる濃厚電解液を用いた電解液デザインの有効性が実証された。さらに、分子動力学シミュレーションを用い、種々の溶媒からなる濃厚電解液中でのリチウムイオン-溶媒間の配位寿命(residence time)を評価したところ、リチウムイオン輸率配位寿命には良い相関があり、配位寿命が短いほどリチウムイオン輸率が高くなることを見出した。これは、一時的に遊離した弱配位性溶媒が効果的にイオン間の反相関運動を抑制するためであると考えられる。

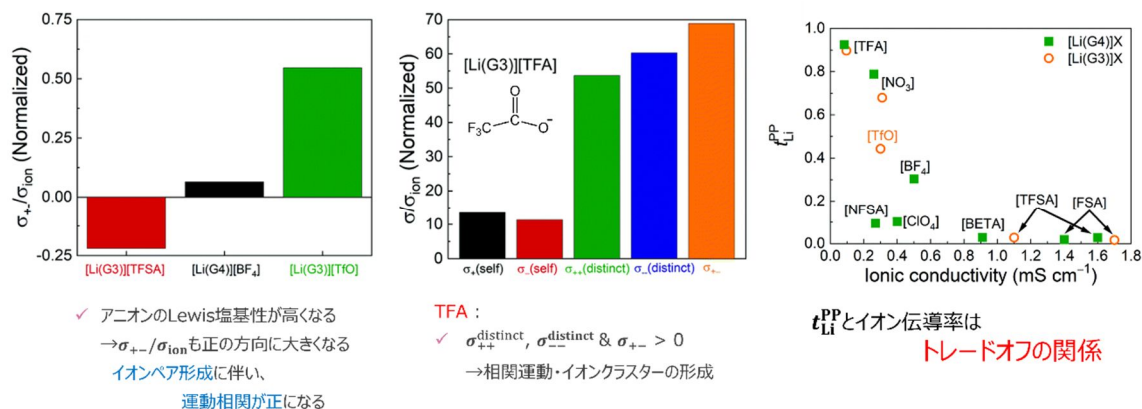


図5. 実験的に決定した濃厚電解液中におけるイオン相関項：カチオン-アニオン間相互相関のアニオン依存性(左)、 $[\text{Li}(\text{G3})][\text{TFA}]$ のイオン相関項 (中央)、 $[\text{Li}(\text{G3 or G3})][\text{X}]$ のイオン伝導性とLi輸率の関係 (右)。

また、イオン伝導性の増加を狙い、希釈溶媒を加えた溶融Li塩錯体のLiイオン輸率とイオン運動相関を調査した。Liイオン輸率およびイオン運動相関は希釈溶媒の極性、すなわち溶融Li塩錯体のLiイオン溶媒和構造の変化の有無と関係があることを明らかにした。高いLiイオン輸率を示すスルホラン系溶融Li塩錯体を非配位性の溶媒で希釈した場合、イオン伝導性は増加するものの、Liイオン輸率が低下した。分光学的実験とイオン運動相関の分析により、非配位性希釈溶媒添加によって、スルホラン系溶融Li塩錯体中の特異なLiイオン架橋構造が断片化され、効率的なLiイオン輸送が阻害されることが原因と分かった (図6)。

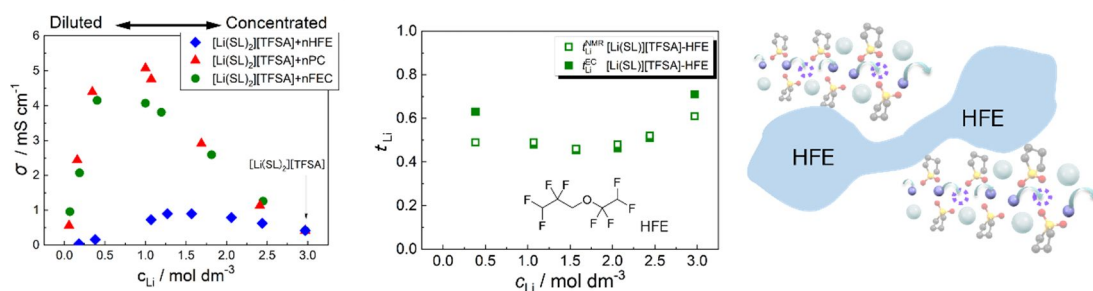


図6. スルホラン系濃厚電解液を希釈した電解液のイオン伝導性(左)、Li輸率 (中央)、非配位性希釈溶媒HFEによるスルホラン系濃厚電解液中の特異配位構造の断片化 (右)。

さらに、高いLiイオン輸率を示す可能性がある液体電解質として、Li塩溶融塩およびLiイオン液体の検討に着手した。Li塩溶融塩ではLiイオン輸率がほぼ1となることを確認した。一方、Liイオン液体のLiイオン輸率は対アニオン構造によって大きく変化することを見出した。ホウ酸エステル系Liイオン液体中のイオン輸率の構造依存性に関して、温度可変NMRおよび電気化学測定

によってその詳細を調査したところ、より電子吸引性の強い置換基を有するホウ酸エステル系Liイオン液体において、Liイオン輸率が低下することが明らかになった(図7)。

□ 熔融リチウム塩(120 °C で測定) □ リチウムイオン液体 (30°C で測定)

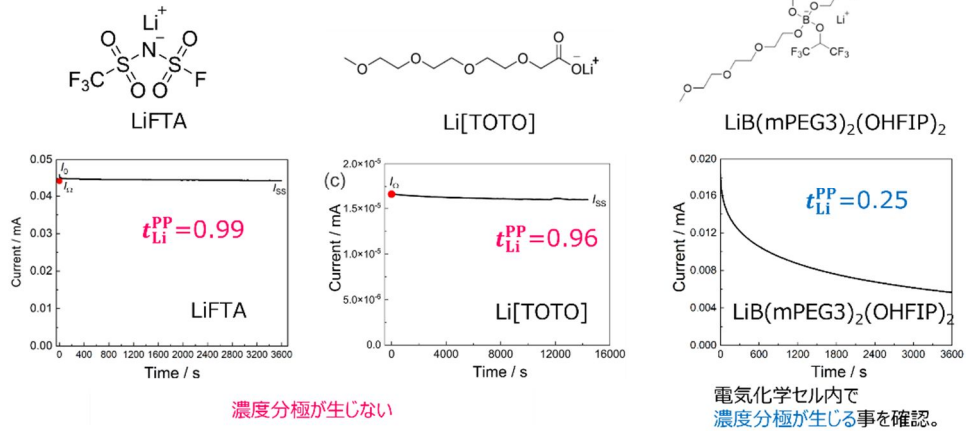


図7. 実験的に決定した濃厚電解液中におけるイオン相関項：カチオン-アニオン間相互相関のアニオン依存性(左)、 $[\text{Li}(\text{G}3)]\text{[TFA]}$ のイオン相関項 (中央)、 $[\text{Li}(\text{G}3 \text{ or } \text{G}3)]\text{[X]}$ のイオン伝導性とLi輸率の関係 (右).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 KONDOU Shinji, DOKKO Kaoru, WATANABE Masayoshi, UENO Kazuhide	4. 巻 89
2. 論文標題 Rate Performance of LiCoO ₂ Half-cells Using Highly Concentrated Lithium Bis(fluorosulfonyl)amide Electrolytes and Their Relevance to Transport Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 389 ~ 394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.21-00052	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 -
1. 著者名 Ansari Younes, Ueno Kazuhide, Angell C. Austen	4. 巻 125
2. 論文標題 Protic Ionic Liquids Can Be Both Free Proton Conductors and Benign Superacids	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 7855 ~ 7862
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c05299	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 該当する
1. 著者名 Shigenobu Keisuke, Sudoh Taku, Tabuchi Mayu, Tsuzuki Seiji, Shinoda Wataru, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi, Ueno Kazuhide	4. 巻 11-12
2. 論文標題 Effects of Li ion-solvent interaction on ionic transport and electrochemical properties in highly concentrated cyclic carbonate electrolytes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids: X	6. 最初と最後の頁 100071 ~ 100071
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nocx.2021.100071	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 -
1. 著者名 Ugata Yosuke, Shigenobu Keisuke, Tatara Ryoichi, Ueno Kazuhide, Watanabe Masayoshi, Dokko Kaoru	4. 巻 23
2. 論文標題 Solvate electrolytes for Li and Na batteries: structures, transport properties, and electrochemistry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 21419 ~ 21436
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP02946K	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 -

1. 著者名 Shigenobu Keisuke, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi, Ueno Kazuhide	4. 巻 22
2. 論文標題 Solvent effects on Li ion transference number and dynamic ion correlations in glyme- and sulfolane-based molten Li salt solvates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 15214 ~ 15221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP02181D	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 -

1. 著者名 Shobukawa Hitoshi, Shigenobu Keisuke, Terada Shoshi, Kondou Shinji, Ueno Kazuhide, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi	4. 巻 353
2. 論文標題 Effects of fluoroethylene carbonate addition to Li-glyme solvate ionic liquids on their ionic transport properties and Si composite electrode performance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 136559 ~ 136559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2020.136559	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 -

1. 著者名 Shigenobu Keisuke, Shibata Masayuki, Dokko Kaoru, Watanabe Masayoshi, Fujii Kenta, Ueno Kazuhide	4. 巻 23
2. 論文標題 Anion effects on Li ion transference number and dynamic ion correlations in glyme?Li salt equimolar mixtures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 2622 ~ 2629
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP06381A	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15件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 上野和英
2. 発表標題 次世代電池に向けた電解液およびゲル電解質
3. 学会等名 第113回新電池構想部会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上野和英
2. 発表標題 熔融Li塩溶媒和物のLiイオン溶媒和とイオン輸送特性
3. 学会等名 熔融塩委員会 第207回定例委員会 講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤 慎司、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 ケトエステル系溶媒を用いた高濃度LiFSA電解液の特異的なLiイオン輸送特性
3. 学会等名 2021年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須藤 拓、重信 圭佑、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 高濃度Li塩溶液希釈系におけるイオン相関とLiイオン輸送特性への影響
3. 学会等名 2021年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 重信 圭佑、小久保 尚、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 リチウムイオン液体及びリチウム塩熔融物におけるイオン輸送特性
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近藤 慎司、楊 笑笑、坂下 裕亮、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 ポリイオン液体型リチウム塩を用いた有機電解液の溶解挙動とイオン輸送特性
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近藤 慎司、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 超高濃度 LiFSA 電解液を用いた LCO ハーフセルのレート特性と Li イオン輸送特性の相関性
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 重信 圭佑、須藤 拓、田淵 真優、都築 誠二、篠田 渉、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 環状カーボネートを溶媒に用いた高濃度Li塩溶液におけるLiイオン - 溶媒間の相互作用とLiイオン輸送・電気化学特性への影響
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須藤 拓、重信 圭佑、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 高濃度Li塩/スルホラン溶液におけるイオン相関とLiイオン輸送特性への影響
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤 慎司、橋本 慧、森永 明日香、片山 祐、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 アニオン性界面活性剤の機能性を利用した水系リチウム塩電解液の設計と電池適用
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂下 裕亮、渡邊 正義、獨古 薫、上野 和英
2. 発表標題 弱配位性ポリアニオン電解液の輸送特性と電気化学特性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土井 智尋、小久保 尚、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 スルホン系高分子電解質の特性と蓄電デバイスへの応用
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keisuke Shigenobu, Kaoru Dokko, Masaoshi Watanabe, Kazuhide Ueno
2. 発表標題 Factors Affecting Li ⁺ Transport Properties of Molten Li Salt Solvate Electrolytes
3. 学会等名 PACIFIC RIM MEETING 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 重信 圭佑、柴田 雅之、獨古 薫、渡邊 正義、藤井 健太、上野 和英
2. 発表標題 高濃度Li塩溶液におけるイオン相関とLiイオン輸送特性への影響
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須藤 拓、重信 圭佑、獨古 薫、渡邊 正義、上野 和英
2. 発表標題 高濃度Li塩溶液希釈系におけるLiイオン輸送特性の調査
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
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