

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05263

研究課題名（和文）リチウムおよびナトリウム系電解質の電気化学安定性を支配する制御因子の究明

研究課題名（英文）Investigation of determining factor on electrochemical stabilities of lithium and sodium metal battery electrolytes

研究代表者

万代 俊彦（Mandai, Toshihiko）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究センター・主任研究員

研究者番号：20810592

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）：金属そのものを負極活物質とした金属電池は、現行のリチウムイオン電池を凌駕するエネルギー密度を達成可能であり、実現が特に望まれる次世代蓄電池である。本研究では、還元力の強い金属負極であるLiおよびNaに焦点を当て、電池反応を高効率化する安定電解液の設計指針を確立することを目的とした。構造設計自由度の高いアート錯体系電解質塩をモデルケースに化学構造-電気化学特性相関を系統的に評価し、適度な分岐構造やフッ素置換により電解質塩の解離性を制御することが、要求性能を満たす電解液創出において重要な指針であることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来の電解液研究で取られてきた電解質分解を前提とした方法論とは根本的なコンセプトを異にし、金属負極に対して化学的に安定な電解液を開発するための設計指針を提案した。本指針に基づけば、広大な探索空間を低次元化することができ、有望材料の探索加速が期待できる。また本研究を通して得られた知見は、社会的にも切望されている高性能な次世代金属電池の実現に真に資する電解質材料を設計開発する上で、重要な指針を提示するものである。

研究成果の概要（英文）：Rechargeable batteries those incorporating reductive metal as the negative electrode active material can achieve an energy density higher than that of current lithium-ion batteries. In this study, we focused on Li and Na metal, which possess strong reducing power among various electrode materials, and aimed to establish a rational design guideline for a stable electrolyte that increases the charge-discharge reaction efficiency. The chemical structure-electrochemical property relationship was systematically evaluated using an art complex-based electrolyte salt as a model system because of its structural design flexibility. It was found that controlling the dissociativity of the electrolyte salt by introducing appropriate branching structure and fluorine substitution is an important guideline in creating an electrolyte that exhibit favorable electrochemical performance against Li and Na metal negative electrodes.

研究分野：エネルギー材料科学

キーワード：蓄電池 電解液 アルカリ金属 還元安定性 アート錯体 立体構造

1. 研究開始当初の背景

金属そのものを負極活物質とした金属電池は、現行のリチウムイオン電池を凌駕するエネルギー密度を達成可能であり、再生可能エネルギーを活用した持続可能な社会の実現を支える基盤技術として実現が望まれる。金属の析出溶解反応が蓄電池の充放電に対応する金属電池では、可逆に金属を析出溶解することが可能な電解質(電解液)の開発が必要不可欠である。金属の酸化還元電位が低く(還元力が強い)、高エネルギー密度が見込めるリチウム金属電池やナトリウム金属電池では、金属に対する化学的な安定性、局所電場に対する電気化学的な安定性に優れる電解液の開発が求められているが、これらの要件を満たす電解液系は未達成である。

2. 研究の目的

金属電極は充放電に伴い清浄な表面が絶えず生成し、電解液と反応する。リチウム金属電池やナトリウム金属電池ではこれまで、電解液成分の一部をあえて分解させ、金属表面にイオン伝導性の安定な被膜を人工的に形成させる方法や、電解質を電極反応量に対して過剰に用い、かつ金属負極の利用効率を数%に制限することで、金属電極と電解質間の断続的な副反応による電解液の枯渇を回避する方策がとられてきた。一方、リチウムおよびナトリウムと同様に還元性金属であるマグネシウムを用いた金属電池分野では、マグネシウム金属に対して化学的に安定であり、かつ数百サイクルに亘って効率 99%以上で可逆な析出溶解が可能で、いわば金属電池用電解液として理想的な特性を示す電解液が見つかった。本研究では、この革新的な電解液系の設計コンセプトをリチウム、ナトリウム系に展開し、これらの金属電極に対して安定かつ耐酸化性も備える電解質の設計指針を提示することを目的とする。電解質塩を構成するアニオンの化学構造と電気化学安定性の構造-物性相関を解明し、高効率なリチウムおよびナトリウム析出溶解を達成する。さらに金属電池の電解液として適用することで、高エネルギー密度の蓄電池達成を目指す。

3. 研究の方法

マグネシウム金属電池電解質成分として実績があり、構造設計の自由度が高いホウ素系およびアルミネート系アニオン([Z(OR)_n]⁻; Z = B or Al, OR = alkoxide)を本研究の基幹材料とし、モデルアニオンに[Z(HFIP)₄]⁻(HFIP = (CF₃)₂CHO⁻)を据え、HFIP 基の電子的性質を反映した物性パラメータにより、安定性を表現可能な記述子を設定した。リチウム、ナトリウムに加え、マグネシウムやカルシウム、亜鉛など、ルイス酸性やイオンサイズ、標準電極電位が異なる電解質塩を合成し、これらの制御パラメータが電気化学特性に及ぼす影響を系統的に評価した。加えて、OR 基の共役酸の pKa を OR 基の電子供与性を示す指標とし、第一原理計算に基づく電気化学的な安定性と pKa の相関性を電気化学測定により実験的に評価することで、pKa が電解質の安定性の制御パラメータになりうるかを検討した。さらに、リチウムイオン電池やナトリウムイオン電池で用いられる正極材料と金属負極を組み合わせた蓄電池に開発した電解液を適用し、充放電特性に及ぼす電解液の効果を比較検討した。

4. 研究成果

(1) [B(HFIP)₄]⁻系電解液の溶液物性および電気化学特性とカチオン種の相関

Mg[B(HFIP)₄]₂ を電解質塩とするエーテル系電解液は、マグネシウム金属電池において格別の電気化学特性を発現する。これをリチウム、ナトリウム、亜鉛、カルシウム塩に展開し、溶液物性と電気化学特性を詳細に評価した。

溶媒にエチレングリコールジメチルエーテル(G1)を用い、水素化ホウ素化物によるアルコール分解反応あるいは、水素化物とホウ素化物間のトランスメタリゼーション反応により合成した各種金属塩の単結晶構造を Figure 1 に示す。金属イオンの価数による明確な構造依存性が確認され、一価金属塩では溶媒とアニオンの双方が配位した Contact-ion-pair (CIP)構造を、二価金属塩ではジメトキシエタンの金属イオンへの溶媒和により完全解離した Solvent-separated ion-pair (SSIP)構造を形成していた。イオン-溶媒間の誘起双極子相互作用は、化学種間距離とともに急激に減衰

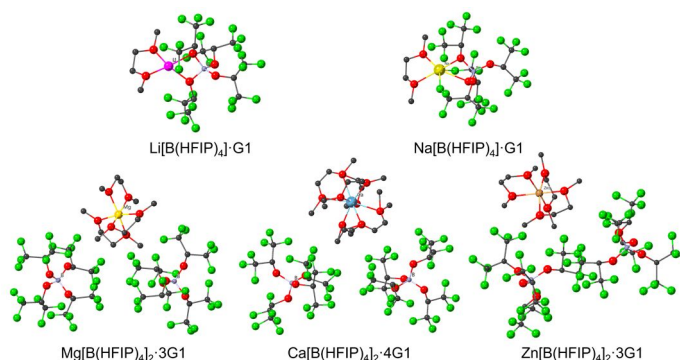


Figure 1. Molecular structures of [B(HFIP)₄]-based salts obtained by X-ray crystallography. H atoms are omitted from the image for clarity. Reprinted with permission from T. Mandai et al., *J. Phys. Chem. C*, 2023, **127**, 7987. Copyright 2023 American Chemical Society.

Figure 1 に示す。金属イオンの価数による明確な構造依存性が確認され、一価金属塩では溶媒とアニオンの双方が配位した Contact-ion-pair (CIP)構造を、二価金属塩ではジメトキシエタンの金属イオンへの溶媒和により完全解離した Solvent-separated ion-pair (SSIP)構造を形成していた。イオン-溶媒間の誘起双極子相互作用は、化学種間距離とともに急激に減衰

することが知られている。誘起双極子相互作用による安定化効果を最大化するために、二価金属塩では SSIP 構造を形成したものと考えられる。これに対して一価金属塩では誘起双極子相互作用の寄与が小さく、金属-アニオン-溶媒間の相互作用が競合するために CIP 構造で安定化したものと予想される。事実、第一原理計算により求めた溶媒和構造の安定化エネルギーはこの仮説を支持している。次いで、イオン濃度を同一とした電解液を調製し、溶液物性を評価した。イオン伝導度は、二価金属塩からなる電解液の方が一価金属塩のものよりも高く、結晶状態における金属塩の解離性と良い相関が見られた。一方、 $[B(HFIP)_4]$ よりモルイス塩基性が高く、カチオンとの相互作用が強い $N(CF_3SO_2)_2$ (TFSA) を対アニオンとする塩の電解液では、粘度は同程度にもかかわらず一価塩の方が圧倒的に高いイオン伝導度を示すことが分かった。

一連の $[B(HFIP)_4]$ 系電解液について、サイクリックボルタンメトリーにより、電気化学的な金属析出溶解活性とその効率を評価したところ、マグネシウム系で最も高効率な析出溶解反応が進行し、次いでリチウム > ナトリウム > 亜鉛 > カルシウムの順で効率が低下した。電析物の化学分析の結果、リチウム、ナトリウム、カルシウムといった還元性が特に強い金属に対してはアニオンの分解が顕著に見られ、還元性が低い亜鉛ではエーテル溶媒の分解に由来する成分が認められた。第一原理計算によると、完全解離状態の $[B(HFIP)_4]$ はリチウム金属の標準電極電位よりも還元的に安定なことが示唆されている。またルイス酸性の金属イオンと会合すると、金属イオンが作る電場効果によって LUMO 準位が引き下げられ、還元安定性が低下することも第一原理計算で指摘されている。以上のことから、電析効率の向上には金属塩を十分に解離させることが重要な設計指針となることが分かった。

(2) アート錯体の化学構造が電解液の電気化学特性に及ぼす影響

種々のフッ素化アルコールあるいは塩素化アルコールを $LiBH_4$ および $NaBH_4$ と反応させ、一連のアート錯体系リチウム塩 $Li[B(OR)_4]$ およびナトリウム塩 $Na[B(OR)_4]$ を合成し、溶液構造や電気化学特性に及ぼすアニオンの化学構造の影響を調査した。

OR 基としてトリフルオロエチル(TFE)基を導入した $Li[B(TFE)_4]$ および $Na[B(TFE)_4]$ はイオン会合性が高く、金属イオンとの相互作用が強い多座エーテル溶液からでも、配位溶媒フリーな塩として単離された。 $Na[B(TFE)_4]$ は結晶構造が報告されており(D. T. Duncan et al., *J. Phys. Chem. C*, 2022, **126**, 18918), $B(TFE)_4^-$ の酸素原子が複数の Na イオンに配位した Aggregate 構造を形成する。結晶構造から予想されるアニオンの会合性は電解液のイオン伝導度と強い相関があり、 $M[B(TFE)_4]$ を支持塩とした電解液は $M[B(HFIP)_4]$ を支持塩とした電解液よりも 1桁程度低いイオン伝導度を示した(Table 1)。磁場勾配核磁気共鳴法(PFG-NMR)から求めた拡散係数は、 $M[B(TFE)_4]$ 系の方が寧ろ大きく、このことも金属イオンとアニオンが解離せず会合体として系中を拡散していることを強く示唆している。また一般に電解液の伝導度は、温度上昇に伴い増大する。これは熱エネルギーによってイオン間相互作用が揺動し、かつ媒体の粘性が低下するためと考えられる。しかし $M[B(TFE)_4]$ 系では温度上昇に伴い、イオン伝導度が低下した。このことは、温度上昇に伴い金属イオンと $[B(TFE)_4]$ からなる会合体の形成が促進されることを意味している。同様の挙動は $[B(TFE)_4]$ のフッ素を塩素に置き換えた $[B(TCE)_4]$ (tetrakis(trichloroethoxy)borate) においても観測されており、このような構造を持つアニオンに特異的な挙動であることが考えられる。高温下における具体的なイオン会合状態や溶液構造の解明は、今後の検討課題である。一方、 $LiBH_4$ と $NaBH_4$ を 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-フェニルイソプロパノール(HFPP-H)と反応させると、 BH_4 の 3 つの H が HFPP 基に置換された不飽和なアート錯体が得られた。 $Na[BH(HFPP)_3]$ の結晶構造解析を実施すると、測定温度によって異なる溶媒和構造の錯体構造が見られ、 Na^+ 配位溶媒間相互作用が揺らいでいることが分かった。パーフルオロ-tert-ブタノールと $NaBH_4$ を反応させた場合も不飽和なアート錯体 $Na[BH(PFTB)_4]$ が得られる。かさ高い置換基により、全置換飽和アート錯体の形成が阻害されたものと考えられる。

Table 1. Transport properties of $Li[B(OR)_4]$ and $Na[B(OR)_4]$ -based electrolytes measured at 30 °C.

| Salt | Solvent | $c / \text{mol dm}^{-3}$ | $\sigma / \text{mS cm}^{-1}$ | $^*\sigma / \text{mS cm}^{-1}$ at 50 °C | $\eta / \text{mPa s}$ | A / S $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ | $D_{Li} / 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | $D_{anion} / 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ |
|------------------|---------|--------------------------|------------------------------|--|-----------------------|---|---|--|
| $Li[B(TFE)_4]$ | G1 | 0.5 | 3.68 | 3.54 | 0.626 | 3.35 | 1.00 | 1.04 |
| $Li[B(TFE)_4]$ | G2 | 0.5 | 2.60 | 2.59 | 1.60 | 5.80 | | |
| $Li[B(HFIP)_4]$ | G1 | 0.5 | 11.2 | 13.6 | 0.792 | 22.9 | 0.76 | 0.69 |
| $Li[B(HFIP)_4]$ | G2 | 0.5 | 5.72 | 7.62 | 1.98 | 14.1 | | |
| $Na[B(TFE)_4]$ | G1 | 0.5 | 1.68 | 1.81 | 0.626 | 3.35 | | |
| $Na[B(TFE)_4]$ | G2 | 0.5 | 2.90 | 3.21 | 1.60 | 5.80 | | |
| $Na[B(HFIP)_4]$ | G1 | 0.5 | 11.5 | 14.0 | 0.792 | 22.9 | | |
| $Na[B(HFIP)_4]$ | G2 | 0.5 | 7.06 | 9.32 | 1.98 | 14.1 | | |
| $Na[BH(HFPP)_3]$ | G1 | 0.5 | 5.55 | | 0.836 | 11.1 | | |

$M[BH(HFPP)_3]$ 系では電気化学的金属析出溶解反応に対応する電流応答が観測されなかったが、

M[B(TFE)₄]系は優れた電気化学的析出溶解特性を発現した。しかし、Li系とNa系で電流密度に真逆のアニオン種依存性が確認された。Na系では[B(HFIP)₄]系の方が[B(TFE)₄]系よりも高電流密度で反応が進行したのに対し、Li系では[B(TFE)₄]系の方が高電流密度でのLi析出溶解が可能であった(Figure 2)。Li[B(TFE)₄]で確認された挙動はイオン伝導度や解離性からの予想に反しており、特異なバルクおよび界面イオン輸送が予想される。金属析出溶解効率および還元性金属に対する化学的な安定性に基づき評価すると、[B(HFIP)₄]系が最も優れた特性を発現した。これは[B(TFE)₄]が還元的に安定だとする第一原理計算からの予想に反しており、塩の会合性、すなわち立体構造が電気化学的安定性に多大な影響を与えていることを示唆するものである。言い換えると、共役酸のpKaはアニオン単体の(電気)化学的な安定性を左右する指標とはなるものの、実際の安定性は溶液構造、特にイオン会合状態とそれによってシフトするエネルギー準位の方が支配的であることが明らかとなった。また多数のフッ素を導入した[B(HFIP)₄]は耐酸化性に優れており、以上のことから、アート錯体系電解質塩の設計においては、適度な分岐構造とフッ素導入により解離性を制御することが重要な指針であることが分かった。

(3) 電解液の蓄電池適用

Li[B(HFIP)₄]およびNa[B(HFIP)₄]からなる電解液について、LiFePO₄およびNa₃V₂(PO₄)₃をモデル活物質として試験セルを作製し、汎用電解液を用いた電池との性能比較を行った。いずれの電解液系でも安定な充放電サイクルを達成したものの、汎用電解液系を用いた場合の方が優れた充放電特性を発現した。汎用電解液は蓄電池用途に長い年月をかけて最適化されたものである。これに対して本電解液系は濃度や溶媒の組み合わせなどは暫定的なものを使用しており、すなわち組成最適化し、かつ適切な評価系に適用することで汎用電解液に比肩するあるいは凌駕する性能を達成することも可能と思われる。事実Li[B(HFIP)₄]についてはスルホンアミド系溶媒と組み合わせた場合に、リチウム硫黄電池において汎用電解液よりも優れた特性を発現することが報告されている(I. Krossing et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 6192).

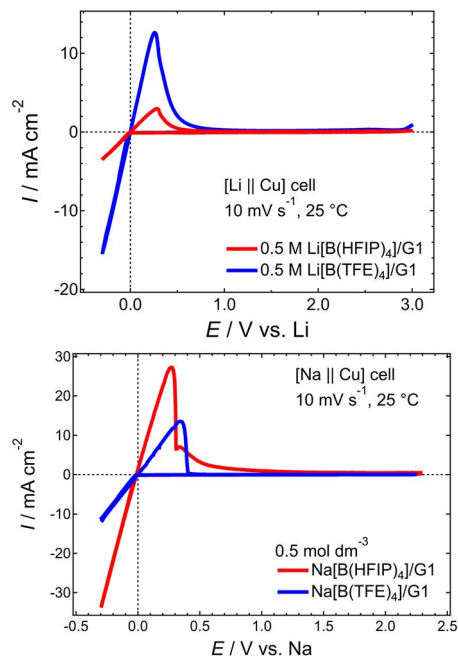


Figure 2. Cyclic voltammograms of Cu electrodes recorded in 0.5 M (upper) Li[B(OR)₄]/G1 and (lower) Na[B(OR)₄]/G1.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 C Zhang et al | 4. 巻 5 |
| 2. 論文標題 2023 Roadmap on molecular modelling of electrochemical energy materials | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Physics: Energy | 6. 最初と最後の頁 041501 ~ 041501 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2515-7655/acfe9b | 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 Mandai Toshihiko, Yao Masaru, Sodeyama Keitaro, Kagatsume Akiko, Tateyama Yoshitaka, Imai Hiroaki | 4. 巻 127 |
| 2. 論文標題 Toward Improved Anodic Stability of Ether-Based Electrolytes for Rechargeable Magnesium Batteries | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 10419 ~ 10433 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c01452 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Mandai Toshihiko, Tanaka Umi, Watanabe Mariko | 4. 巻 67 |
| 2. 論文標題 Mg-Zn-Cl-integrated functional interface for enhancing the cycle life of Mg electrodes | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Energy Storage Materials | 6. 最初と最後の頁 103302 ~ 103302 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ensm.2024.103302 | 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 Mandai Toshihiko, Watanabe Mariko | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Oxygen - a fatal impurity for reversible magnesium deposition/dissolution | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A | 6. 最初と最後の頁 9755 ~ 9761 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ta01286g | 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 Mandai Toshihiko, Naya Hiroko, Masu Hyuma | 4. 巻 127 |
| 2. 論文標題 Comparative Studies on [B(HFIP)4]-Based Electrolytes with Mono- and Divalent Cations | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 7987 ~ 7997 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c01160 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------------|
| 1. 著者名 Mandai Toshihiko, Tanaka Umi, Kimura Shin | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Electrode Engineering Study Toward High Energy Density Sodium Ion Battery Fabrication | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Advanced Energy and Sustainability Research | 6. 最初と最後の頁 2400059 ~ 2400059 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aesr.202400059 | 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10件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Toshihiko Mandai |
| 2. 発表標題 Fatal Impurity for Electrochemical Mg Deposition/Dissolution |
| 3. 学会等名 244th ECS Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Toshihiko Mandai |
| 2. 発表標題 Specific Combination of [B(HFIP)4] - with Mg ²⁺ as A Metal Anode Battery Electrolyte |
| 3. 学会等名 74th Annual ISE Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 万代俊彦 |
| 2. 発表標題 Mg 金属蓄電池の研究開発：現状と展望 |
| 3. 学会等名 第 59 回学際領域セミナー（招待講演） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名 万代俊彦 |
| 2. 発表標題 Mg金属電池用電解液の開発と今後の課題 |
| 3. 学会等名 日本化学会第103春季年会（招待講演） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 万代俊彦 |
| 2. 発表標題 Mg金属負極の溶解析出挙動へのZn成分添加効果 |
| 3. 学会等名 第64回電池討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名 万代俊彦 |
| 2. 発表標題 Mg析出溶解特性に及ぼす大気成分の影響 |
| 3. 学会等名 電気化学会第90回大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|------------------------------|
| 1. 発表者名 万代俊彦 |
| 2. 発表標題 化学処理したMg金属負極の界面挙動 |
| 3. 学会等名 2023電気化学秋季大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 万代俊彦、木村伸 |
| 2. 発表標題 ナトリウムイオン電池の実用化に向けた電極の組成検討 |
| 3. 学会等名 電気化学会第91回大会 |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 万代俊彦 |
| 2. 発表標題 ホウ素系電解液からの各種金属負極の電析挙動 |
| 3. 学会等名 第63回電池討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名 万代俊彦 |
| 2. 発表標題 Mg金属電池用電解液の開発と今後の課題 |
| 3. 学会等名 日本化学会第103春季年会（招待講演） |
| 4. 発表年 2023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 |
|---------|---------|
|---------|---------|