

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：12605

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20554

研究課題名(和文) 反応・異種イオンの輸送能を最適化した新規高出力型電解液の開発

研究課題名(英文) Development of high-power electrolytes optimizing Li⁺ and total ionic transport for Li⁺ based energy storage system

研究代表者

近岡 優 (Chikaoka, Yu)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00908626

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では蓄電デバイス(Li+電池等)の更なる高エネルギー密度化に向け、2種のカチオンを混合した異種イオン混合型電解液に着目し、反応・異種イオンの輸送能を最適化した設計指針を開拓した。特に低誘電率(低い相互作用)を有するジメチルカーボネート(DMC)溶媒と溶解性の高い4級アンモニウム塩(SBPBF4)を主骨格とした電解液設計により、従来の課題であったLi+輸送能を向上させつつ(1.2-倍)、電極内イオン拡散性を向上させる新規異種イオン混合型電解液を実現した。実際に開発した電解液を厚膜型Li+電池型蓄電デバイスに適用した結果、従来の高誘電溶媒を用いた系よりも高い出力特性が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の電解液設計では、[1] Li塩の種類、[2] Li塩を溶かす溶媒、[3] Li塩の濃度という”3次元パラメータ”によって出力特性の向上を目指していた。本研究では4つ目のパラメータとして「異種イオンの混合」が高出力化に有効であることを示し、電解液設計パラメータの”4次元化”を提唱する点で学術的なインパクトが高い。さらにこの理論は、Li+をベースとした電解液設計だけでなく、ポストLi+電池として期待されるNa⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺電池等への応用も期待できる点でも波及効果が大きい。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to enhance the power performance of the Li-ion-based rechargeable batteries using a dual-cation electrolyte system consisting of the Li salt and the additional supporting electrolytic salt. Particularly, the combination of dimethyl carbonate (DMC) solvent which has a low dielectric, and a quaternary ammonium salt (SBPBF4) which has a high solubility to DMC solvent, realized higher Li⁺ ionic conductivity and higher total ionic conductivity than those of the conventional high-dielectric solvent system. Moreover, the DMC-based dual-cation system showed high power performance in the Li-ion-based energy storage device (Li4Ti5O12//activated carbon full-cell).

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 電解液 溶液構造 低誘電率溶媒

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会に向けた電気自動車への需要増大に対し、蓄電デバイス(Li⁺電池等)のエネルギー密度増大が求められる。電極の厚膜化は、高エネルギー密度化に対して有効な手法の一つであるが、イオン伝導に伴う抵抗成分の増加により出力特性が低下する点が課題であった。これに対し申請者は、蓄電デバイスの反応素過程を考慮した際、反応イオン種が関与するのは電極/電解液界面における反応のみであることに着想を得て、電解液バルクや電極内のイオン拡散を異種イオンが担うことで、従来系を超える高イオン伝導度と高出力化を達成しうる新規電解液が構築できると考えた。

これまで申請者は、反応イオン種(Li⁺塩)と異種イオンを混合したデュアルカチオン電解液を設計することで課題解決を試みてきた。具体的には異種イオンとして4級アンモニウム塩(SBPBF₄)やイオン液体(EMIBF₄)を混合することで、イオン伝導度向上(2~3倍)とLi⁺電池材料を用いた高エネルギー密度型蓄電池(電極厚み: 600 μm)における出力特性向上を達成してきた。本研究により、従来の電解液設計にて注目されていた「反応イオン種の輸送能向上」ではなく、それらが低下した場合においても「支持電解質による系全体のイオン伝導度向上」が高出力化に有効であることを明らかにした。しかし、異種イオン混合による系全体のイオン輸送能向上は反応イオン(Li⁺)種の輸送能低下をもたらし、過剰なLi⁺輸送能低下は初期容量や出力特性の低下を引き起こすことが判明した。そのため更なる高出力化を実現するためには、異種イオン混合により系全体のイオン伝導度を向上させつつLi⁺輸送能を低下させない(向上させる)電解液設計が求められる。これに対し申請者は電解液設計の中で、従来の高誘電率溶媒(高溶媒和能・高粘度)ではなく、低誘電率溶媒(低溶媒和能・低粘度)に着目した。低誘電率溶媒はLi⁺との相互作用が小さく低粘度であるためLi⁺輸送能向上が期待できる。しかし、一般的に低誘電率溶媒では溶媒和能が低く電解質塩の解離性が低いため、従来の高誘電率溶媒系電解液と比較してイオン伝導が1桁程度低下する。これに対し、低誘電率溶媒であるジメチルカーボネート(DMC)がスピロ型4級アンモニウム塩(SBPBF₄等)を特異的に溶解可能(高イオン伝導)であることを利用することで、SBPBF₄/DMC電解液にLiBF₄を混合したデュアルカチオン(異種イオン混合型)電解液を構築できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、反応・異種イオンの輸送能を最適化した電解液設計指針の開拓を目的とする。従来研究において「異種イオンの混合」は電極/電解液界面のLi⁺輸送を阻害するため、出力・サイクル特性を低下させると考えられてきた。その一方、これまで申請者は「異種イオンの混合」が、厚膜電極(100 μm)における出力特性向上に有効であることや電極/電解液界面での副反応抑制に効果的であることを見出し、充放電反応の高速・高効率化を実現する新規設計指針としての有用性を明らかにしつつある。本研究では低誘電率溶媒を主骨格とした設計により、課題であったLi⁺輸送能低下を改善しつつ電極内イオン拡散性を向上させる新規異種イオン混合型電解液を提案する。

3. 研究の方法

3.1 電解液調製・電極作製・電気化学セル構築

電解液の調製では、Li⁺塩としてリチウムテトラフルオロボレート(LiBF₄)、追加の支持電解質として4級アンモニウム塩であるSBPBF₄、溶媒として低誘電率溶媒のジメチルカーボネート(DMC)、高誘電率溶媒のプロピレンカーボネート(PC)を用いた。電解液調製はAr雰囲気下のグローブBOX(露点-70°C以下)にて実施した。電極材料としてLi₄Ti₅O₁₂(LTO)負極、活性炭(AC)正極は、それぞれの活物質材料に対して、10 wt% Ketjen Black と 10 wt% Polytetrafluorethylene バインダーに対して混合することで作製した。その後、電極をロールプレスし、厚み・密度を規定した(AC正極: 400 μm, 0.41 g cm⁻³, LTO負極: 200 μm, 0.68 g cm⁻³)。その後、電極スラリーを導電性接着剤によりエッチドAl箔(厚み: 40 μm)上にペーストした。電解液に浸したセルロースセパレータ(厚さ35 μm)を用いて、LTO電極とAC電極を含む2032コインセルを構築した。

3.2 電解液の特性評価

調製した電解液について、イオン伝導度計、密度計、粘度計を用いてイオン伝導度・密度・粘度を評価した。また、電解液中のLi⁺(⁷Li), SBP⁺(¹H), BF₄⁻(¹⁹F)の自己拡散係数を、磁場勾配NMR(PGSE-NMR)により評価した。さらに、電解液種の溶液構造を評価するため、定量NMR, ICP, Raman分光測定による解析を行った。

3.3 電気化学測定

DMCおよびPC溶媒系電界系を用いたLTO//ACハイブリッドキャパシタの充放電試験を行った。定電流充放電測定は、298 Kで実施し、カットオフ電圧0~3.0Vで行った。充電電流密度は1 mA cm⁻²とし、放電電流密度は1~200 mA cm⁻²の範囲で変化させた。

4. 研究成果

SBPBF₄の直鎖カーボネート溶媒に対する溶解性に着目すると、リチウムイオン電池用電解液によく用いられるエチルメチルカーボネート(DEC)やジエチルカーボネート(DEC)には溶解せず、DMC溶媒に対してのみ特異的に高い溶解性(約2 M)と高いイオン伝導度(17 mS cm⁻¹)を有する。一方、DMC溶媒に1 M SBPBF₄を溶解した電解液(1 M SBPBF₄/DMC)では、溶液が2相に分離し、これに1 M LiBF₄を添加したDMC系デュアルカチオン(1 M SBPBF₄ + 1 M LiBF₄/DMC)では単相構造となる特異的な溶解挙動を示した(図1)。このような溶解挙動は報告例がなく、学術的にも興味深い結果であった。定量NMRやICP, Raman測定の結果から相分離したSBPBF₄の上相はほとんどDMC溶媒しか存在せず、下相はSBPBF₄とDMCの混合体であることが明らかとなった。現在、大規模放射光施設における高エネルギーX線散乱実験と計算化学を組み合わせた精密な溶液構造解析により相分離が生じる要因を調査中である。

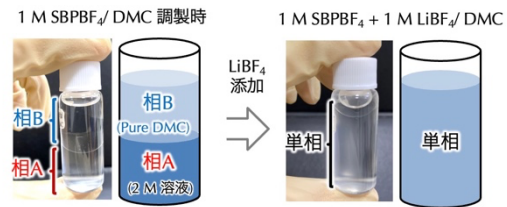


図1. DMC系電解液の特異的溶解挙動

DMC溶媒に対してLi塩のみを混合した単塩電解液(x M LiBF₄/DMC, x = 0-1 M)とLi塩とSBPBF₄を混合した異種イオン混合型電解液(1 M LiBF₄ + x M SBPBF₄ / DMC)におけるイオン伝導度の測定結果を図2に示す。図2より、DMC単塩系では非常に低いイオン伝導度(0.4-1.5 mS cm⁻¹)であるのに対し、異種イオン混合系では10倍以上イオン伝導度が向上した(0.4-1.5 mS cm⁻¹)。この結果は低誘電溶媒DMCに対するSBPBF₄の高い溶解性(高キャリア数)と高いイオン移動度(高い拡散係数)によって、イオン伝導性が向上したことによるものだと考えられる。上記電解液系においてLTO//ACハイブリッドキャパシタ

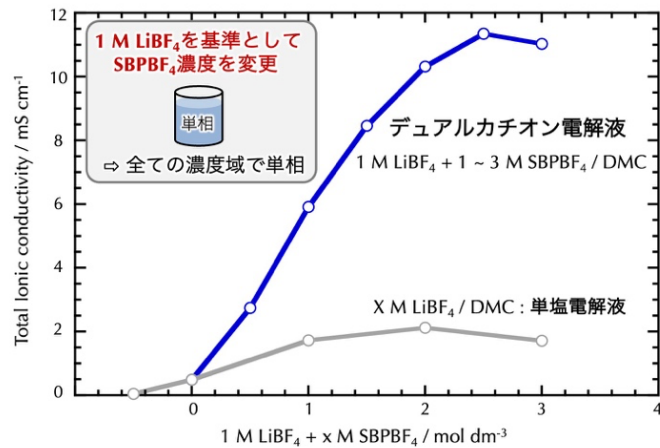


図2. 単塩系とデュアルカチオン電解液のイオン伝導度

タの出力試験を行った結果(図3)、単塩電解液では50 mA cm⁻²においてほとんど容量を発現しなかったのに対し、異種イオン混合系では200 mA cm⁻²においても容量維持率: 55%を示した。この結果から、異種イオン混合系では高いイオン伝導性によって飛躍的に出力特性が向上したと考えられる。Li塩に対するSBPBF₄添加効果に対して溶媒種の観点から検証するため、高誘電率溶媒PCを用いた系についても検討を行った。その結果、1 M LiBF₄ + 1 M SBPBF₄の濃度においてイオン伝導度が同等(DMC系: 5.9 mS cm⁻¹, PC系: 5.7 mS cm⁻¹)にも関わらず、DMC系異種イオン混合系はPC系より高い出力特性を示した。詳細な充放電カーブからDMC系ではPC系と比較して反応・輸送過電圧に由来する抵抗が抑制されており、充放電に関与するLi⁺の伝導性が向上した可能性が示唆された。

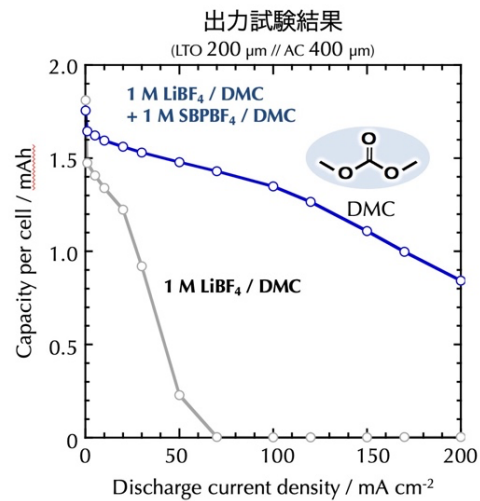


図3. 単塩系とデュアルカチオン電解液の出力特性

磁場勾配NMRによりLi⁺の自己拡散係数を測定した結果、全ての添加SBPBF₄塩濃度域においてDMC系デュアルカチオンはPC系と比べて2~4倍高い値であった。また、Li⁺の自己拡散係数はDMC・PC両者の溶媒系でSBPBF₄濃度の増加とともに減少し、3 M SBPBF₄混合系では非混合系と比べて約1/4の値となった(DMC: 0.56 × 10⁻⁶ cm² s⁻¹, PC: 0.56 × 10⁻⁶ cm² s⁻¹, PC: 0.22 × 10⁻⁶ cm² s⁻¹)。溶液中のLi⁺輸率(t_{Li+})を評価するために、全てのイオン種(Li⁺, SBP⁺, BF₄⁻)の自己拡散係数に基づいて、以下の式から輸送速度t_xを算出した。

$$t_x = \frac{N_x D_x}{N_{[Li^+]} D_{[Li^+]} + N_{[BF_4^-]} D_{[BF_4^-]} + N_{[SBP^+]} D_{[SBP^+]}} \quad (1)$$

ここで、N_xとD_xはそれぞれイオン種x(x = Li⁺, SBP⁺, BF₄⁻)のキャリア数と自己拡散係数である。PC系、DMC系ともに、SBPBF₄濃度の増加とともにLi⁺輸率が低下し、最終的には0.1程度まで低下した。一方、DMC系でのLi⁺の輸送数は、すべての濃度範囲でPC系よりも高く、DMC

系電解液の優位性が示された。

また Li^+ の個別イオン伝導度 (σ_{Li}) に関して系全体のイオン伝導度 σ と Li^+ 輸率 t_{Li} の積から、以下の式で算出した。

$$\sigma_{\text{Li}} = \sigma_{\text{electrolyte}} \times t_{\text{Li}} \quad (2)$$

その結果、SBPBF₄ を加えていない単塩系 (1 M LiBF₄) において、DMC 溶媒系の Li^+ 伝導度は PC 溶媒系と比べて約 1/6 低い値であった (DMC 系 : 0.23 mS cm⁻¹, PC 系 : 1.4 mS cm⁻¹, 図 4)。しかし、DMC 中の SBPBF₄ 濃度が増加すると σ_{Li} は 4~5 倍に増加した (1 M LiBF₄ + 1 M SBPBF₄ / DMC, 1.36 mS cm⁻¹)。従来の高誘電率溶媒である PC 系では SBPBF₄ 濃度の増加とともに σ_{Li} が減少し、DMC 系では特異的に Li^+ 伝導性が向上していた。この Li^+ 伝導度の増加について、イオン拡散性とキャリア数の積で定義されるイオン伝導度の観点から考察した。まず、イオン拡散性に注目すると、PC 系、DMC 系ともに SBPBF₄ 濃度の増加とともに粘度が上昇し、 Li^+ の自己拡散係数は減少すると考えられる。したがって、 Li^+ の拡散だけを考えると、DMC 系、PC 系ともに Li 単体の導電性は低下することが予想される。実際、PC 系では粘度の上昇による Li^+ 拡散性の低下が Li^+ 伝導度の低下を引き起こしたと考えられる。一方、DMC デュアルカチオン系において Li^+ 拡散性が低下するにもかかわらず Li^+ 伝導度が向上した理由は、 Li^+ の解離状態が緩和され、イオン伝導に寄与できる Li^+ キャリア数が増加したためであると考えられる。この結果は、DMC 溶媒系において相分離の要因となった SBPBF₄ が系全体のイオン伝導度を高めるだけでなく、凝集したイオン対の解離を促進できる可能性を示唆している。

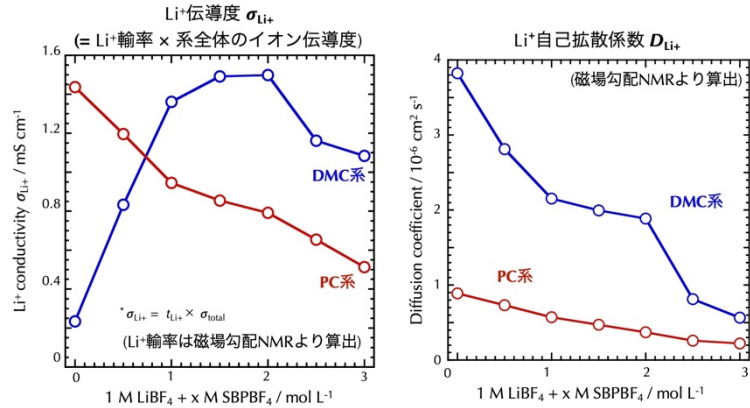


図4. Li^+ 伝導度と Li^+ 自己拡散係数 D_{Li^+}

また、DMC 系デュアルカチオン電解液の耐電圧特性を調査するため、LTO//AC ハイブリッドキャパシタにおいて 3.3 V で 1000 サイクル試験を行った結果、SBPBF₄ 非混合系と比較して 1000 サイクル後の容量維持率が 89% から 95% に向上した。さらに、SBPBF₄ 非混合系と比べて DMC 系デュアルカチオン電解液では 3.5 V、200 h のフロート試験時のガス発生量が 40 ml から 23 ml と半分以下に低下していた。上記の結果から SBPBF₄ の混合により飛躍的に耐電圧特性と長期サイクル特性向上が実現できる可能性が示唆され、現在 X 線光電子分光法や SEM 等による解析から性能向上要因を検討中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chikaoka Yu, Ochi Riko, Fujii Kenta, Ariga Takaaki, Sakurai Masato, Matsumoto Ayuna, Ueda Tsukasa, Iwama Etsuro, Naoi Katsuhiko	4. 巻 126
2. 論文標題 Controlling the Phase Separation of Dimethyl Carbonate Solvents Using a Dual-Cation System: Applications in High-Power Lithium Ion-Based Hybrid Capacitors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14389 ~ 14398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c03004	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 Chikaoka Yu, Okuda Reiko, Hashimoto Taiga, Kuwao Masafumi, Naoi Wako, Iwama Etsuro, Naoi Katsuhiko	4. 巻 423
2. 論文標題 Degradation of Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ -based full-cells containing Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ or Li ₃ .2V _{0.8} Si _{0.2} O ₄ anodes modeled by charge-discharge cycling simulations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 140558 ~ 140558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2022.140558	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 Chikaoka Yu, Nakata Naomasa, Fujii Kenta, Sawayama Saki, Ochi Riko, Iwama Etsuro, Okita Naohisa, Harada Yuta, Orikasa Yuki, Naoi Wako, Naoi Katsuhiko	4. 巻 6
2. 論文標題 Strategy for Ultrafast Cathode Reaction in Magnesium-Ion Batteries Using BF ₄ Anion Based Dual-Salt Electrolyte Systems: A Case Study of FePO ₄	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4657 ~ 4670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c04182	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 櫻井雅人, 近岡優, 岩間悦郎, 直井和子, 直井勝彦
2. 発表標題 Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ //ACハイブリットキャパシタの出力特性向上に向けた4級アンモニウム塩・イオン液体混合型デュアルカチオン電解液の開発
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近岡優, 櫻井雅人, 岩間悦郎, 直井和子, 直井勝彦
2. 発表標題 Li4Ti5O12//AC ハイブリッドキャパシタにおける高電圧時のガス発生抑制を目指したデュアルカチオン電解液の適用
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡昇吾, 櫻井雅人, 近岡優, 岩間悦郎, 直井勝彦, 直井和子
2. 発表標題 Li4Ti5O12負極ハイブリッドキャパシタ用デュアルカチオン電解液による水素ガス発生抑制のメカニズム解析
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近岡 優, 松本結奈, 越智梨瑚, 藤井健太, 岩間悦郎, 直井和子, 直井勝彦
2. 発表標題 低誘電率溶媒DMCに対するスピロ型4級アンモニウム塩の特異的溶解性を利用したデュアルカチオン電解液の開発
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松岡昇吾, 近岡優, 岩間悦郎, 直井和子, 直井勝彦
2. 発表標題 低誘電率溶媒DMCを用いた ハイブリッドキャパシタ用高出力型デュアルカチオン電解液の高耐電圧化
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本鮎奈, 近岡優, 藤井健太, 越智梨瑚, 岩間悦郎, 直井和子, 直井勝彦
2. 発表標題 低誘電率溶媒DMCを用いたハイブリッドキャパシタ用新規デュアルカチオン電解液の開発
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2022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