

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750211

研究課題名(和文)濃厚リチウム塩有機電解液の電気化学的異常性

研究課題名(英文)Electrochemical anomalies of highly concentrated organic solutions

研究代表者

山田 裕貴 (Yamada, Yuki)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30598488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池の高性能化に資する新たな電解液系として超高濃度電解液を検討した。1mol/L程度の塩濃度となる通常の電解液に対して概ね3mol/L以上の超高濃度溶液とすることによって、負極側及び正極側の双方において電気化学安定性の向上が認められた。特に負極側においては従来必須とされていたエチレンカーボネート(EC)溶媒を使用せずに様々な溶媒中で黒鉛負極の可逆作動が可能となることを見出した。本研究は電解液設計の新指針を与えるとともに、従来の電解液では困難であった高電圧リチウムイオン電池実現への基礎技術となり得るものである。

研究成果の概要(英文)：We focused on superconcentrated organic solutions as a new electrolyte for high-performance lithium-ion batteries. We observed enhanced electrochemical stability at both positive and negative electrodes in superconcentrated organic electrolytes. Using the salt-superconcentrating strategy, we realized reversible operation of graphite negative electrode in various organic solvents without organic carbonate. These findings provide a new guideline for designing a new organic electrolyte and contribute to the development of high-voltage lithium-ion batteries.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：リチウムイオン電池 高濃度 電気化学安定性 黒鉛 有機電解液

1. 研究開始当初の背景

(1) リチウムイオン電池

現在、電力社会への移行による温室効果ガス排出削減のため蓄電デバイスの高エネルギー密度化・長寿命化が強く求められている。しかし、その本命デバイスであるリチウムイオン電池の性能はほぼ技術的な限界に達しており、飛躍的な性能向上のためには大胆な発想の転換による材料革新が必要である。新規電極材料に関する研究開発は国内外で盛んに行われているが、近年ではアジア諸国における技術発展が著しく、リチウムイオン電池における日本の技術的優位性は危機的状況にある。

(2) 電解質

電池材料の中でも電解質材料に焦点を当てると、電池の長寿命化や高電位正極材料の使用による高エネルギー密度化のため、電気化学的安定性の高い（電位窓の広い）電解質材料の開発が最重要課題となっている。研究開発の主なターゲットとなっているのは、イオン液体や無機固体電解質である。しかし、コストや界面接合性などの問題により、実用化に至っていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、上記の新規電解質候補に加わる新たな電解質系として、超高濃度のリチウム塩を含む有機溶液を検討する。通常、二次電池で用いられる電解液は、 1 mol dm^{-3} 程度の体積モル濃度のリチウム塩を含む有機溶液であるのに対し、本研究で着目するのは、概ね 3 mol dm^{-3} 以上のリチウム塩濃度となる有機溶液である。このような超高濃度有機溶液は、一般にイオン輸送特性や電極反応速度の点で不利と考えられ、過去の報告例は極めて少なかった。本研究は、通常の3倍以上となる超高濃度とすることによって、全ての溶媒をリチウムイオンに配位（溶媒和）状態とし、未配位（フリー）の溶媒をなくすことで、電解液の電気化学安定性を劇的に変化させるという意図がある。

本研究では、超高濃度有機電解液の電気化学安定性、溶液構造を詳細に調べ、特異的な電気化学安定性の発現機構を明らかにするとともに、得られた知見を一般化・体系化し、超高濃度溶液に限らず高安定電解質材料の開発指針とする。

3. 研究の方法

前述の目的を達成するため、本研究では超高濃度状態の有機溶液の a) 電気化学安定性の評価、b) 構造解析・物性評価の大きく分けて2つの実験を行った。様々なリチウム塩・有機溶媒を用いて複数濃度の電解液を調製し、塩濃度をパラメータとして電解液の電気化学安定性の評価を行った。特異的な電気化学安定性が認められた超高濃度電解液については、イオン伝導度・密度などの基礎物性評価、溶液構造や配位構造の評価、電子軌道

エネルギー準位の計算など包括的な構造解析・物性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 溶液構造・配位構造

超高濃度領域における特徴的な構造の有無を調べるため、ラマン分光法による溶媒及び塩の配位構造解析を行った（図1）。

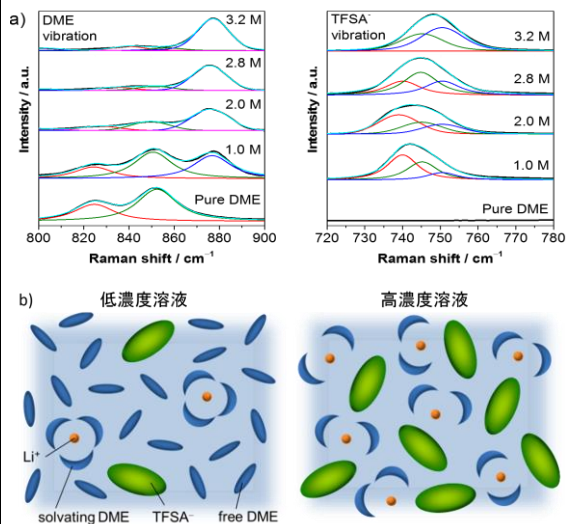


図1 a) $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSA) 塩及び1, 2-ジメトキシエタン (DME) 溶媒を用いた溶液のラマンスペクトル。b) 得られた溶液構造。

一般的な二次電池電解液として使用される 1 mol dm^{-3} 程度のモル濃度の場合、リチウム塩に対して溶媒の量が相対的に多いため、未配位（フリー）の溶媒が大量に存在し、一部溶媒のみがリチウムイオンに配位している。またリチウム塩に着目すると、大部分のものが解離している。リチウム塩の濃度を増やしていくと、フリーの溶媒が減少し、リチウム塩はイオンペアの量が増加していく。 3 mol dm^{-3} 程度の高濃度領域においては、フリーの溶媒は存在しなくなり、全ての溶媒がリチウムイオンに配位状態となることが分かった。またリチウム塩は解離せず、イオンペアの状態で存在していることを明確にした。超高濃度溶液においては、低濃度溶液では取りえない特殊な配位構造を有し、なおかつ流動性を有する液体となることが分かった。このような液体は、これまで研究が行われてきたイオン液体や通常の有機溶液とも異なる新規な電解液系であり、今後新たな研究領域創成の可能性もある。

(2) 還元安定性（黒鉛負極反応可逆性）

リチウムイオン電池の負極として、一般的に黒鉛が用いられており、黒鉛負極が可逆的に作動するということがリチウムイオン電池電解液としての第一条件となる。一般的には、黒鉛負極の可逆作動のためには、電解液にエチレンカーボネート (EC) やビニレンカーボネート (VC) などの有機カーボネート溶媒が必要であると考えられている。本研究

では、有機カーボネート以外の溶媒を用い、黒鉛電極の反応挙動の電解液濃度依存性を調べた。

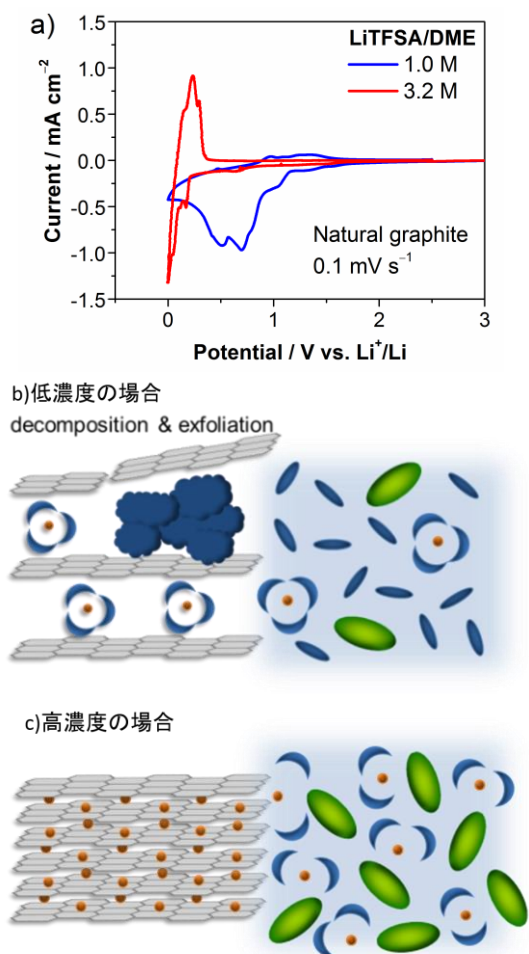


図 2 a) 1.0 mol dm^{-3} 及び 3.2 mol dm^{-3} 濃度の LiTfSA/DME 電解液中における天然黒鉛のサイクリックボルタモグラム。b) 低濃度の場合及び c) 高濃度の場合の反応挙動。

LiTfSA/DME 電解液中における黒鉛電極のサイクリックボルタモグラムを図 2a に示す。一般的に電解液として使用される 1 mol dm^{-3} 濃度では、 1.5 V 以下の電位において還元ピークのみが観察され、不可逆反応となった。電極の X 線回折 (XRD) 測定などにより、溶媒和リチウムイオンの共挿入や電解液の還元分解反応が起こっていることが分かった (図 2b)。これにより可逆的なリチウムイオン挿入脱離反応が阻害されたと考えられる。一方で、 3.2 mol dm^{-3} の高濃度電解液を用いた場合、還元・酸化双方のピークが観察され、黒鉛層間への可逆的なリチウムイオンの挿入脱離が可能となった (図 2a, c)。

現象の一般性を確認するため、DME 以外の溶媒を用いて高濃度電解液を調製し、黒鉛電極の挙動を調べた (図 3)。用いた溶媒はスルホラン (SL)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、及びテトラヒドロフラン (THF) である。いずれの溶媒を用いた場合も、低濃度では可逆的な反応は不可能であったが、 3 mol dm^{-3} 程

度の高濃度とすることによって、黒鉛電極への可逆的なリチウムイオン挿入脱離反応が可能になった。したがって、高濃度化の手法を用いることによって、従来必須とされていた有機カーボネート溶媒を使用しなくても、様々な有機溶媒中で黒鉛電極が可逆動作することを初めて明らかにした。本研究結果により、従来有機カーボネート系に固定されていた電解液設計の幅が大きく広がり、必要とされる特性に合わせた多様な電解液設計が可能となった。

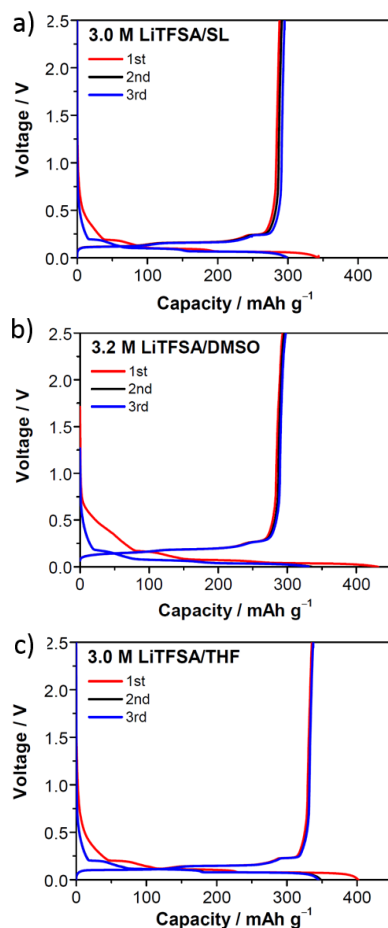


図 3 高濃度の LiTfSA 塩を含む a) スルホラン (SL)、b) ジメチルスルホキシド (DMSO)、及び c) テトラヒドロフラン (THF) 電解液中における黒鉛電極の充放電曲線。

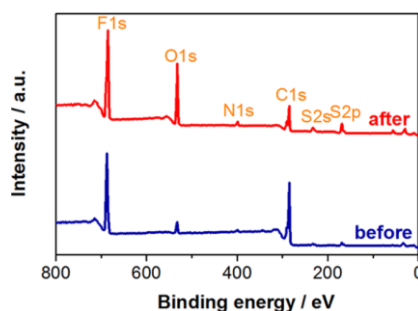


図 4 3.2 mol dm^{-3} LiTfSA/DMSO 電解液中における充放電前後の黒鉛電極の XPS スペクトル。

有機カーボネートに依存しない可逆的な黒鉛負極反応の機構に関する知見を得るため、高濃度電解液中で充放電を行う前後における黒鉛電極表面の組成変化をX線高電子分光(XPS)により調べた。その結果、充放電サイクル後は、リチウム塩のアニオンに由来する元素に顕著な増加が認められた。したがって、アニオンの還元分解により、黒鉛電極表面に保護被膜が形成されていると考えられる。

本研究は、リチウムイオン電池電解液として、様々な有機溶媒が適用可能であることを示唆するものである。これまで研究の盲点となっていた高濃度領域に着目することで、電解液溶媒の選択肢が極めて多くなることを示す結果であり、リチウムイオン電池電解液設計における新たな指針を与えるとともに、現状の電解液を凌駕する高性能電解液の開発の可能性もある。

(3) 酸化安定性

リチウムイオン電池の電解液には、還元耐性だけでなく、酸化耐性も要求される。近年では、5V級の高電位で作動する新規正極材料の開発が盛んに行われているため、高い電位においても酸化分解しない電解液の開発が急務となっている。そこで本研究では、電解液の酸化分解電位と塩濃度の関係を調べた。

異なる塩濃度の電解液の酸化耐性を調べた結果を図5に示す。0.1 mol dm⁻³及び1.0 mol dm⁻³の低濃度電解液の場合、4 V程度から酸化電流が認められ電解液の酸化分解が起こっていることが分かる。一般にエーテル溶媒の酸化安定性は極めて低いことが知られており、低濃度電解液においては大量に存在するエーテル溶媒の酸化分解が起こっていると考えられる。一方で3.2 mol dm⁻³濃度の場合、酸化分解の開始電位が正の方向にシフトしており、高濃度電解液が酸化安定性を発現していることが分かった。(1)で明らかにした溶液構造の通り、高濃度電解液中ではリチウムイオンに未配位(フリー)の溶媒が存在しなくなるため、酸化安定性が向上したと考えられる。

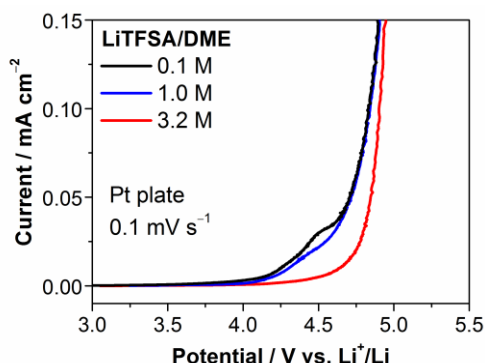


図5 LiTFSA/DME電解液中における白金電極のリニアスイープボルタモグラム。

酸化安定性と溶液構造の関係について理

論的な検討を行った。ラマンスペクトルの結果とリチウム塩・溶媒のモル比から、高濃度LiTFSA/DME電解液中における代表的な配位構造は図6のようになる。密度汎関数法により構造最適化を行い、酸化反応を支配する最高被占軌道(HOMO)のエネルギー準位を計算した。その結果、図6のような配位構造を取ることによって、フリーな溶媒よりも0.4 eV程度HOMOエネルギーが低下することを明らかにした。0.4 eVという値は、図5における酸化安定化の電位シフト幅とも良い一致を示しており、高濃度溶液における特殊な配位構造が酸化安定化の原因であることが明らかとなった。

本研究は、溶液内配位構造という微視的な視点から、電解液の酸化安定性を制御できることを示したものであり、新たな高安定電解液の開発指針となる。また、現在実用化が強く求められている高電圧リチウムイオン電池の開発に大きく資するものである。

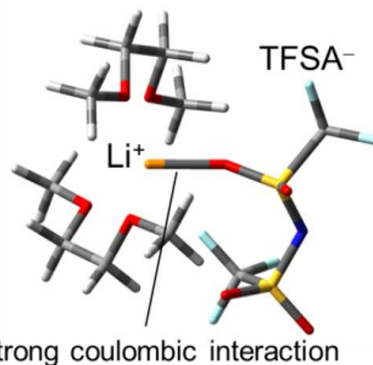


図6 高濃度LiTFSA/DME電解液中における代表的な配位構造。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① [Yuki Yamada, Kenji Usui, Ching Hua Chiang, Keisuke Kikuchi, Keizo Furukawa, Atsuo Yamada, General observation of lithium intercalation into graphite in ethylene-carbonate free superconcentrated electrolytes, ACS Appl. Mater. Interfaces, 査読有, in press. DOI: 10.1021/am5001163](#)

〔学会発表〕(計6件)

- ① 碓井健司、Chian Ching Hua、川上麗子、菊池圭輔、山田裕貴、山田淳夫、種々の高濃度有機電解液を用いたECフリー黒鉛負極反応、電気化学会第81回大会、2014年3月29日、大阪府吹田市。
- ② 山田裕貴、八重樫諒、古川恵三、菊池圭輔、川上麗子、山田淳夫、Crystallinity gapにおける有機電解液の特異的電気化学特性、電気化学会第80回大会、2013年3月30日、宮城県仙台市。
- ③ 八重樫諒、山田裕貴、西村真一、安部武

志、山田淳夫、溶媒分子の配位状態制御による有機溶液の新機能発現、第 53 回電池討論会、2012 年 11 月 14 日、福岡県福岡市。

- ④ Makoto Yaegashi, Yuki Yamada, Shin-ichi Nishimura, Takeshi Abe, Atsuo Yamada, Increasing both anodic and cathodic stability of ether-based electrolyte for Li-air and Li-ion batteries, 2012 年 10 月 8 日、米国ホノルル。
- ⑤ Yuki Yamada, Makoto Yaegashi, Shin-ichi Nishimura, Takeshi Abe, Atsuo Yamada, Increasing both anodic and cathodic stability of organic electrolytes, 16th International Meeting on Lithium Batteries, 2012 年 6 月 21 日、韓国チェジュ市。
- ⑥ 八重樫諒、山田裕貴、西村真一、安部武志、山田淳夫、過剰リチウム塩添加による有機電解液の耐酸化性及び耐還元性向上、電気化学会第 79 回大会、2012 年 3 月 30 日、静岡県浜松市。

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 19 件)

名称：非水系二次電池
発明者：山田淳夫、山田裕貴、以下 5 名
権利者：東京大学
種類：特許
番号：特願 2013-198599
出願年月日：2013 年 9 月 25 日
国内外の別： 国内

名称：アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアルミニウムをカチオンとする塩と、ヘテロ元素を有する有機溶媒とを含む電解液群
発明者：山田淳夫、山田裕貴、以下 7 名
権利者：東京大学
種類：特許
番号：特願 2013-198598
出願年月日：2013 年 9 月 25 日
国内外の別： 国内

名称：非水系二次電池
発明者：山田淳夫、山田裕貴、以下 6 名
権利者：東京大学
種類：特許
番号：特願 2013-198281
出願年月日：2013 年 9 月 25 日
国内外の別： 国内

名称：リチウム二次電池用電解液、及び当該電解液を含む二次電池
発明者：山田淳夫、山田裕貴、周豪慎、李福軍
権利者：東京大学
種類：特許
番号：特願 2012-069738

出願年月日：2012 年 3 月 26 日
国内外の別： 国内

名称：アセトニトリル電解液を用いたリチウム-空気電池
発明者：山田淳夫、山田裕貴、八重樫諒
権利者：東京大学
種類：特許
番号：特願 2012-069739
出願年月日：2012 年 3 月 26 日
国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/>
http://researchmap.jp/yuki_yamada/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 裕貴 (YAMADA, Yuki)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：30598488