

博士學位論文

氏名（本籍）	高橋 圭太郎（東京都）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第181号
学位授与年月日	令和5年 3月 31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位論文題目	電解質の物性研究及び 高容量・低環境負荷蓄電池への展開

論文審査委員	主査 関 志朗
	副査 高羽 洋充
	〃 阿相 英孝
	〃 渡邊 正義
	〃
	〃
	〃

<論文要旨>

電解質の物性研究及び高容量・低環境負荷蓄電池への展開

高橋圭太郎

持続可能な社会の実現を見据え、再生可能エネルギーの負荷平準化用や車載用に適用できる高性能二次電池の必要性が高まりつつある。現在実用化される Li イオン二次電池は高エネルギー密度、高寿命など高性能を示す一方で、Li イオン二次電池の容量は正極・負極ともに限界が近づいており、今後、革新的な改善の見込みは薄い。そのため、安全性、高エネルギー密度、高寿命、低コスト、低環境負荷を基軸とした革新二次電池開発の研究が精力的に進められている。本博士論文では高容量、低環境負荷、低コスト等の優位性が期待される革新蓄電池系に着目し、現在、提起されている課題克服に向け、電解質の設計・探索及びその物性評価を目的に研究が行われた内容である。特に電解質の構成種(e.g. カチオン、アニオン、溶媒分子、高分子、希釈溶媒等)のそれぞれの相互作用について包括的に物性を評価し、材料及びこれらの相互作用から発現する電解質の機能について精査した。本博士論文は序論・総括を含めた、第一章から第六章で構成されている。

第一章では、地球環境問題対策の観点から、社会的に要求される二次電池/電解質性能について記述し、革新二次電池の課題、及びその実用化に必要な性質・機能を電解質の側面から整理した。蓄電池を用いた電力利用が可能となれば、風力・太陽光発電等の再生可能エネルギーで課題となる電力供給の不安定さが解消され、また自動車等のモビリティの電源として搭載されることで、温室効果ガスの低減が見込める。また、更なる電池の用途拡大に伴い、電池の高容量化・低環境負荷性が重要となるため、これらの課題解決に寄与できる革新蓄電池として Li-S 電池、Na イオン電池、F-シャトル電池に注目した。各電池系の高性能化及び課題克服には、新規電解質の創製及び適用により達成できる可能性があり、これを可能とする電解液の性質・機能についてそれぞれ論述した。

第二章では、高容量、低環境負荷、低コスト等の利点が期待される Li-S 電池の高性能化に寄与できる電解質について、電解質内の相互作用を調査し、その内容をまとめた。Li-S 電池は、充放電反応中に硫黄正極の反応中間体である多硫化リチウム(Li_2S_n ; $n=2-8$)が電解液へ容易に溶出し、急激な電池の劣化を引き起こし、深刻な課題となっている。この課題解決に向け、 Li_2S_n の溶出抑制と高速イオン輸送の両立が期待できる高 Li 塩溶媒和イオン液体(SIL)と低粘性希釈溶媒(HFE;ハイドロフルオロエーテル)の混合電解液に着目した。SIL は低分子のエーテル分子である glyme 溶媒と弱ルイス塩基性のアニオンを有する Li 塩を等モル比で混合することで、glyme 溶媒と Li^+ が強く溶媒和し、安定な錯カチオンを形成する。これにより、 Li_2S_n 溶出の抑制が可能となり、Li-S 電池への適用が提案されている。しかし、充放電中の電極近傍において、SIL の組成及び溶媒和構造が崩れる懸念があり、これを防ぐ

ため、高 Li 塩組成の SIL が提案された。一方で、電解液の高濃度化は粘性と電池の内部抵抗を高めるため、低粘性希釈溶媒による電解液の低粘性化が必要とされる。また、この希釈溶媒には SIL の溶媒和構造を崩さず、電解液の粘性のみを低減させる材料種が求められ、SIL とのマイクロ相分離が報告されている HFE に着目した。本章では高 Li 塩 SIL と HFE の混合電解液を作製し、熱的物性、粘度、密度をそれぞれ測定することにより、高 Li 塩 SIL と HFE 間の相互作用について評価した。SIL と HFE の混合電解液は熱的物性から、SIL/HFE 間の相互作用が弱いことが示され、高 Li 塩 SIL への HFE 希釈は少量であっても著しく粘性が低下することが確認された。また過剰密度の概念より、高 Li 塩 SIL/HFE 間では反発する相互作用が示され、高 Li 塩 SIL の溶媒和構造を維持しつつ、粘性低減が可能であると示唆された。高 Li 塩 SIL と HFE の混合電解液は化学的に強固な電解液構造と粘度低減を両立でき、Li-S 電池の高性能化に有用な電解質設計として示された。

第三章では、Li-S 電池の高性能化のため、課題となる Li_2S_n の電解液への溶出を徹底的に抑制することを目的として、 Li_2S_n 難溶性電解液である SIL に対し、PEO 系高分子電解質を導入したゲル電解質を提案した。PEO 系高分子電解質は柔軟性が高く、薄膜が可能な電解質であり、また S_8 正極と固体/固体界面を形成することから物理的な Li_2S_n の溶出抑制が期待できる。したがって、SIL と PEO 系高分子を組み合わせることで化学的・物理的に Li_2S_n の溶出抑制ができる電解質設計として期待された。ゲル電解質は PEO 系高分子に対し、SIL を 80wt% の高組成まで導入しても力学的強度が確保された。また、ゲル電解質は SIL 組成に伴い、イオン伝導度が高くなり、PEO 系高分子 : SIL が 2 : 8 の時、303 K で約 1.0×10^{-3} の高いイオン伝導度を確認された。PEO 系高分子内で SIL は電解質の微視的粘性を低減させ、PEO 系高分子の運動性を向上させることが示唆された。ゲル電解質は高いイオン伝導度を示した一方で、ゲル電解質を用いて作製した Li-S 電池では、 Li_2S_n の溶出による副反応が観測され、PEO 系高分子中では SIL の溶媒和構造は崩れることが示唆された。SIL と PEO 系高分子は Li^+ と競争的に相互作用するため、これにより SIL の構造が崩れたと考えられた。また、 Li_2S_n の溶解抑制できる電解液として sulfolane 溶媒に高濃度の Li 塩を導入することで作製される濃厚電解液は、PEO 系高分子を導入しても Li_2S_n を溶解しないことが分かっている。以上の考察から、 Li_2S_n を溶出しないゲル電解質を設計するためには SIL の構造を維持できる高分子骨格の選択、または遊離溶媒を徹底的に生成させない電解質設計が重要であると考えられた。

第四章では、低環境負荷、低コストでの電池作製が期待される Na イオン電池に着目し、この電池系の利点を電解質の物性面から抽出することを目的に Na 系電解液と Li 系電解液の物性を総合的に比較評価した。本実験での Na・Li 系電解液は 6 種類の溶媒と NaTFSA または LiTFSA 塩を用いて、 1.0 mol kg^{-1} の濃度で調製された。Na 系電解液と Li 系電解液の物性比較は自己拡散係数 (D) を軸とし、基礎的物性と合わせて総合的に実施された。本実験での D はパルス磁場勾配核磁気共鳴 (PGF-NMR) 測定を用いて、電解質を構成するカチオン、アニオン、溶媒をそれぞれ独立して測定した。これまで ^{23}Na 核種は核種固有の性質

から、PFG-NMR を用いた自己拡散係数測定は難しいとされてきたが、これを測定条件の最適化及び高性能 PFG プローブの導入により、 ^{23}Na 核種の D 測定を可能した。また併せて、DFT 計算による Cation-溶媒の安定化エネルギー(E_{form})の算出、粘度(η)、イオン伝導度(σ)の物性を取得し、Li 系電解液と総合的に比較した。電解液中のカチオン、アニオン、溶媒のそれぞれの D の比較において、Li 系電解液より Na 系電解液の方が高い値を示した。一般に希薄電解液中において、カチオンは複数の溶媒と溶媒和した状態で拡散することが知られており、比較的高い Na 系電解液の D が高いことから、溶媒和した溶媒を含めた Na^+ のストークス半径(拡散半径)が Li^+ ストークス半径より小さいことが考えられる。このストークス半径を Na、Li 系で比較するため、ストークス-アインシュタインの式より、ストークス半径に対応する溶媒基準のイオンの拡散半径 R を算出した。 Na^+ の R は常に Li^+ より小さい値を示し、 Na^+ のストークス半径が Li^+ より小さくなることを実験的に確認した。また、DFT 法により計算された $-E_{\text{form}}$ は Na 系電解液が Li 系よりも常に小さく、また $-E_{\text{form}}$ が低いほど、Cation 輸率が向上する傾向が確認された。また、全ての電解液で Na 系は Li 系より低い η と高い σ が観測された。電解質の解離性評価のため、見かけの解離度を D 及び σ によって算出し、Na 系・Li 系電解液で比較すると、概ね Na 系電解液の見かけの解離度が Li 系より高いことが確認された。以上の Na 系電解液と Li 系電解液を総合的な物性比較により、イオン輸送の観点から Na 系電解液は Li 系より優れることが示唆された。

第五章では、現存の Li イオン電池と比べ、大容量化が期待される F-シャトル電池(FSB)に F-伝導高分子固体電解質を適用した高分子型全固体 FSB の動作実証を目的に、その電解質設計を行った。一般的な蓄電池系ではカチオンがキャリアーイオンとなるが、FSB では F が伝導するため、新たな電解質設計が必要とされる。本研究ではこの FSB に PEO 高分子固体電解質の適用を提案した。PEO 系高分子固体電解質は、その特徴として高いアニオン輸率と安全性を有することが知られ、F-伝導性電解質として期待される。また、F-伝導高分子固体電解質の作製には電解質塩に金属フッ化物塩が用いられる。この金属フッ化物塩は固有の高い格子エンタルピーから解離性が低く、一般的な電解液に難溶性であるため、F を選択的にトラップできるアニオンアクセプター(AA)を添加して解離性を向上させる必要がある。したがって、F-伝導高分子固体電解質を PEO 系高分子、金属フッ化物塩(NaF 、 LiF)、AA から創製した。作製した F-伝導高分子固体電解質は塩解離性、AA の選定を熱的、電気化学特性より評価し、最終的に高分子型全固体 FSB の動作実証を行った。熱的物性及びイオン伝導性から AA の添加は、 NaF の解離の促進する効果が確認された。この F-伝導高分子固体電解質は AC インピーダンス法によって F 輸率が測定され、0.8[-]の非常に高い値が確認された。イオン伝導度、F 輸率から実効的な F 伝導度を求めた結果、金属フッ化物塩の解離度が F 伝導高分子固体電解質の実効的な F イオン伝導度に直接影響することが確認された。並行して AA 種の選定を行い、イオン伝導度、電気化学安定性の観点から FSB の電解質に導入する AA として 2,4,6-triphenylboroxin が適すると考えられた。この AA と PEO 系高分子、 NaF から構成された F-伝導高分子固体電解質を高分子型全固体 FSB に適用する

と明確な充放電作動挙動が示された。高分子型全固体 FSB の動作は未だ報告されておらず、本研究で FSB に適用した F 伝導高分子固体電解質は有用な設計指針であることが示された。

第六章では、高容量・低環境負荷蓄電池の実現に資する電解液物性について総括した。電解質の物性及び相互作用の理解により、高容量・低環境負荷の革新蓄電池系の実用化に有用な電解質設計が見出された。

<Abstract>

The physical properties of electrolytes for rechargeable batteries and their application in high-capacity, low environmental impact batteries.

Keitaro Takahashi

In anticipation of achieving a sustainable society, there is a growing need for high-performance secondary batteries that can be applied for load leveling of renewable energy and in electric vehicles. While currently practical lithium-ion secondary batteries exhibit high energy density and long lifespan, the capacity of lithium-ion secondary batteries is approaching limits in both the positive and negative electrodes, with slim prospects for innovative improvements in the future. Therefore, research into innovative secondary battery development emphasizing safety, high energy density, long lifespan, low cost, and low environmental impact is being vigorously pursued. In this report, I focused on innovative battery systems expected to have advantages such as high capacity, low environmental impact, and low cost. Towards overcoming challenges, the research particularly aimed at the design, exploration, and physical evaluation of electrolytes. A comprehensive evaluation of the physical properties of electrolytes concerning the interactions of each component species (e.g., cations, anions, solvent molecules, polymers, dilute solvents, etc.) was conducted, and the functions of electrolytes manifested from materials and these interactions were investigated. This report is structured from Chapter One to Chapter Six.

In Chapter One, we described the societal demands for secondary batteries/electrolyte performance from the perspective of addressing environmental issues, and organized the properties and functions demanded for the practical application of innovative secondary batteries in terms of electrolytes. By utilizing energy storage with batteries, the instability in power supply, a challenge posed by renewable energy sources such as wind and solar power, can be mitigated. Using them as power sources for mobility can reduce greenhouse gas emissions. With the expanding use of batteries, high capacity and low environmental impact become crucial. Therefore, we focused on innovative storage batteries such as Li-S batteries, Na-ion batteries, and F-shuttle batteries, which could contribute to addressing these challenges. The enhancement of performance and overcoming challenges in each battery system could potentially be achieved through the creation and application of novel electrolytes. We discussed the properties and functions of electrolytes enabling these possibilities.

In Chapter Two, we investigated electrolytes that could contribute to the enhanced performance of Li-S batteries, which are expected to have advantages such as high capacity, low environmental impact, and low cost. We focused on electrolytes that could suppress the dissolution of lithium polysulfides (Li_2S_n : $n=2-8$), intermediate products of the sulfur positive electrode during charge and discharge reactions, which often lead to rapid Li-S battery degradation. As a solution to

this issue, we explored a mixed electrolyte composed of high-Li salt solvate ionic liquids (SIL) and low-viscosity diluent solvent (HFE; hydrofluoroether), which could potentially inhibit Li_2S_n dissolution while facilitating rapid ion transport. SIL, consisting of low-molecular-weight ether molecules as glyme solvent and weak Lewis base anions in equimolar ratios, facilitates strong solvation of glyme solvent and Li^+ ions, resulting in the formation of stable solvated cations. SIL enables the suppression of Li_2S_n dissolution, suggesting its application in Li-S batteries. However, concerns about the degradation of SIL composition and solvation structure near the electrodes during charge and discharge cycles prompted the proposal of high-Li salt composition SIL to prevent this. On the other hand, increasing electrolyte concentration raises viscosity and internal resistance, necessitating the reduction of electrolyte viscosity through diluent solvents. These diluents should not disrupt SIL solvation structure but only reduce viscosity, and HFE were identified for their microphase separation from SIL and reported viscosity reduction. In this chapter, we prepared mixed electrolytes of high-Li salt SIL and HFE and evaluated their interactions through measurements of thermal properties, viscosity, and density. The mixed electrolytes demonstrated weak interactions between SIL and HFE, leading to a significant reduction in viscosity even with a small amount of HFE dilution, as confirmed by their thermal properties. Additionally, the concept of excess molar volume suggested repulsive interactions between high-Li salt SIL and HFE, implying the possibility of maintaining the solvation structure of high-Li salt SIL while reducing viscosity. The mixed electrolytes of high-Li salt SIL and HFE could simultaneously achieve a chemically robust electrolyte structure and viscosity reduction, presenting a promising electrolyte design for enhancing the performance of Li-S batteries.

In Chapter Three, a gel electrolyte with poly(ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolytes mixed into SIL is proposed, aiming to thoroughly suppress the dissolution of Li_2S_n in the electrolyte to enhance the performance of Li-S batteries. PEO-based polymer electrolytes are highly flexible and capable of forming thin films, which can physically suppress the dissolution of Li_2S_n by establishing a solid-solid interface with the S_8 cathode. Therefore, the combination of SIL and PEO-based polymers was expected to offer a promising electrolyte design for both chemically and physically suppressing Li_2S_n dissolution. The gel electrolyte maintained mechanical strength even with SIL content as high as 80 wt%, and its ion conductivity increased with SIL composition. At a PEO-based polymer to SIL ratio of 2:8, a high ion conductivity of approximately 1.0×10^{-3} at 303 K was achieved. SIL reduced the microscopic viscosity of the electrolyte within PEO-based polymers and improved the mobility of PEO-based polymers. However, when using gel electrolytes in Li-S batteries, side reactions due to Li_2S_n dissolution were observed, suggesting a destruction in SIL solvation structure within PEO-based polymers. This destruction was attributed to competitive interactions between SIL and Li^+ within the PEO-based polymer. Moreover, concentrated electrolytes prepared by introducing a high concentration of lithium salt into sulfolane solvent, known to not dissolve Li_2S_n even with the introduction of PEO-based polymers. Based on these discussions, the

selection of a polymer backbone capable of maintaining SIL structure or designing an electrolyte that minimizes the formation of free solvent was considered crucial for designing gel electrolytes that do not dissolve Li_2S_n .

In Chapter Four, the focus was on sodium-ion batteries, which are expected to enable battery manufacturing with low environmental impact and cost. The aim was to extract the advantages of this battery system from the perspective of electrolyte properties by comprehensively comparing the properties of Na-based and Li-based electrolytes. In this study, Na-based and Li-based electrolytes were prepared using six different solvents and NaTFSA or LiTFSA salt at a concentration of 1.0 mol/kg. The comparison of the properties of Na-based and Li-based electrolytes was carried out comprehensively, with self-diffusion coefficients (D) as the axis, along with other fundamental properties. The D values in this experiment were measured independently for the cation, anion, and solvent constituting the electrolyte using pulse field gradient nuclear magnetic resonance (PFG-NMR) measurements. While measuring the D value of the ^{23}Na nucleus was considered challenging due to the nucleus-specific properties, optimization of measurement conditions and the introduction of high-performance PFG probes enabled the measurement of the D value of the ^{23}Na nucleus. Additionally, the stabilization energy (E_{form}) of Cation-solvent calculated by DFT calculation, viscosity (η), and ion conductivity (σ) were obtained, and the properties were compared comprehensively with Li-based electrolytes. In the comparison of the D values of the cation, anion, and solvent in the electrolyte, Na-based electrolytes showed higher values than Li-based electrolytes. Generally, in dilute electrolytes, cations are known to diffuse in a solvated state with multiple solvents. The relatively high D value of Na-based electrolytes suggests that the Stokes radius (diffusion radius) of Na^+ , including solvated solvents, is smaller than that of Li^+ . To compare the Stokes radii between Na and Li systems, the Stokes-Einstein equation was used to calculate the diffusion radius R of the solvent reference ions corresponding to the Stokes radius. The R value of Na^+ was always smaller than that of Li^+ , confirming experimentally that the Stokes radius of Na^+ is smaller than that of Li^+ . Furthermore, the calculated $-E_{\text{form}}$ by the DFT method was always smaller for Na-based electrolytes than for Li-based electrolytes, and it was observed that as $-E_{\text{form}}$ decreased, the Cation transfer rate improved. Additionally, Na-based electrolytes exhibited lower η and higher σ than Li-based electrolytes in all cases. For the evaluation of electrolyte dissociation, the apparent dissociation degree was calculated using D and σ , and comparing Na-based and Li-based electrolytes, it was generally confirmed that the apparent dissociation degree of Na-based electrolytes is higher than that of Li-based electrolytes. Based on the comprehensive comparison of the properties of Na-based and Li-based electrolytes, Na-based electrolytes were suggested to be superior to Li-based electrolytes from the perspective of ion transport.

In Chapter 5, we demonstrated the operation of polymer-type all-solid-state FSBs by applying fluoride ion conducting polymer solid electrolytes to fluoride ion shuttle batteries (FSBs), which are expected to have extremely larger capacity than Li-ion batteries. In conventional

rechargeable battery systems, cations shuttle as carrier ions, but in FSB, fluoride ions (F^-) conduct the charge, requiring a new electrolyte design. This study proposed the application of a poly(ethylene oxide) (PEO)-based polymer solid electrolyte to FSBs. PEO-based polymer solid electrolytes are known for their high anion conductivity and safety, making them promising candidates for F^- conductivity electrolytes. The production of fluoride-conductive polymer solid electrolytes involves the use of metal fluoride salts. The production of fluoride-conductive polymer solid electrolytes requires preparing them using metal fluoride salts. These metal fluoride salts have low dissociation due to their inherent high lattice enthalpy and are insoluble in typical electrolytes. Therefore, the addition of an anion acceptor (AA) capable of selectively trapping F^- to improve dissociation is necessary. Thus, fluoride-conductive polymer solid electrolytes were synthesized from PEO-based polymers, metal fluoride salts (NaF, LiF), and AA. The produced fluoride-conductive polymer solid electrolytes were evaluated for salt dissociation and AA selection based on thermal and electrochemical properties, followed by the operational verification of polymer-type all-solid-state FSBs. Thermal and ion conductivity measurements confirmed that the addition of AA promoted NaF dissociation. The fluoride conductivity of these fluoride-conductive polymer solid electrolytes was measured using AC impedance spectroscopy, showing a very high value of 0.8[-]. The effective fluoride ion conductivity was determined from the ion conductivity and fluoride ion transport rate, confirming that the dissociation of metal fluoride salts directly affects the effective fluoride ion conductivity of the fluoride-conductive polymer solid electrolyte. As a result of the AA selection, 2,4,6-triphenylboroxin was identified as suitable for use in the FSB electrolyte based on its ion conductivity and electrochemical stability. The application of this AA, along with the PEO-based polymer and NaF, in the fluoride-conductive polymer solid electrolyte demonstrated clear charge-discharge behavior in the polymer-type all-solid-state FSB. Since the operation of the polymer-type all-solid-state FSB has not been previously reported, the fluoride-conductive polymer solid electrolyte applied to the FSB in this study serves as a useful design guideline.

In Chapter Six, the electrolyte properties relevant to realizing innovative secondary batteries are summarized. Drawing from the results of previous chapters, an understanding of electrolyte properties and interactions has led to the identification of electrolyte designs conducive to achieving innovative battery systems with advantages such as high capacity and low environmental impact.

電解質の物性研究及び高容量・低環境負荷蓄電池への展開

2023年3月

高橋圭太郎

目次

第1章 序論

- 1-1 はじめに
- 1-2 二次電池
- 1-3 革新蓄電池
- 1-4 電解質に求められる性能
- 1-6 本論文の目的及び論文構成

第2章 高性能 Li-S 電池の実用に向けた高組成溶媒和イオン液体とハイドロフルオロエーテルの物理化学的特性の調査

- 2-1 緒言
- 2-2 実験方法
- 2-3 結果および考察
- 2-4 まとめ
- 2-5 参考文献

第3章 溶媒和イオン液体/PEO系ポリマーからなるゲル電解質の特性評価及び Li-S 電池への適用

- 3-1 緒言
- 3-2 実験方法
- 3-3 結果および考察
- 3-4 まとめ
- 3-5 参考文献

第4章 Na系電解液における自己拡散係数計測および Li系電解液との総合的物性の比較評価

- 4-1 緒言
- 4-2 実験方法
- 4-3 結果および考察
- 4-4 まとめ
- 4-5 参考文献

第5章 F⁻導電性高分子電解質の創製及び全固体 F⁻シャトル電池への適用

- 5-1 緒言
- 5-2 実験方法

5-3 結果および考察

5-4 まとめ

5-5 参考文献

第6章 総括

研究業績

謝辞

第1章 序論

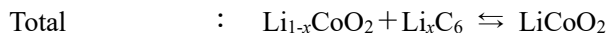
1. はじめに

地球の平均気温は年々上昇傾向にあり、また海水温、海水面推移、雪氷減少などの様々な観点から、地球温暖化が確認されている¹。この温暖化の主な原因は人間による温室効果ガス排出が支配的な要因であるとされる。現在の人類のエネルギー消費は80%を化石資源が占めるとされており、このような状態が続く限り、今後も温暖化傾向は進む見通しである。地球温暖化は、化石資源の利用に伴う温室効果ガスが主となって生じる諸問題である。2001年に公表された、気候変動に関する政府パネル(IPCC)第三次評価報告によれば、20世紀の100年間に、世界の平均気温は約0.6°C、平均海水面が10~20cmそれぞれ上昇し、北半球の中高緯度では大雨の頻度が増加した可能性が高いことなど、さまざまな気候の変化が観測されている。この地球温暖化を抑制するためには温室効果ガス排出量の抜本的かつ持続的な削減が必要とされる。しかし、日本における部門別二酸化炭素排出量の割合ではエネルギー変換部門が41.3%と1番多く、その内訳の多くは石炭・石油・天然ガスなどを利用した火力発電によるものである²。また、化石燃料の輸入元の約9割、天然ガス輸入の約2割を中東に依存していることを踏まえて、枯渇や産油国の政治状況にコストが左右される³。そのため、持続可能な社会を実現するために二酸化炭素の排出量が少ないクリーンな発電方法が求められ、太陽光や風力などの再生可能エネルギーに注目が集まっている。しかし、再生可能エネルギーによる発電は気候によって発電量が左右され、安定的な電力供給が難しく、広く普及させるための設置コストが大きい。これらの環境・エネルギー問題を解決するため、自然エネルギーの入出力負荷を平準化できる大規模で低コスト・低環境負荷で使用できる蓄電池システムを開発する必要とされる。本博士論文では、現存の蓄電池システムを超える新しい材料を使用し、高エネルギー密度、高容量、低環境負荷蓄電池、低コスト等の利点を持つ、所謂、次世代型革新蓄電池に着目した。次世代型革新蓄電池系としてリチウム硫黄電池、ナトリウムイオン電池、フッ化物シャトル電池を取り扱う。特にこれらの電池系の課題克服に向けて電解質の設計・探索を行うことで、各系で求められる電解液の性能を材料設計から発現させ、これらの実用に資する電解液の物性・機能に焦点を当てた研究を行った。

2. 二次電池

電池は化学物質の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するデバイスである。電池は電子の概念が提出される以前の 1800 年に Volta によって発明され(所謂、Volta 電池)、19 世紀中ごろに Siemens によってダイナモ発電機が発明されるまで、唯一の電源であった。また、ダイナモ発電機が発明された後も安定な直流電源としてしばらく物理学をはじめとする科学の実験に必要な不可欠なものとして扱われた。この Volta 電池が発明されて以来、様々な電池が発明されてきた。この電池は化学反応の進行により、電気エネルギーを取り出す化学電池と熱や光といった物理エネルギーから電気エネルギーを取り出す物理電池に分類され、特に化学電池に焦点を当てる。化学電池は更に一次電池、二次電池に分けられる。一次電池は所謂使い捨ての電池であり、二次電池は一度電気を使い終わった後に、充電することで再度使用することが可能な電池である。この二次電池は放電では化学エネルギーが電気エネルギーに変換され、外部から電気エネルギーを得ることで、電気エネルギーを化学エネルギーに変換する充電が可能な電池であり、一般には「蓄電池」や「充電式電池」と呼ばれる。この可逆的に充電・放電が可能な二次電池の代表的として、鉛蓄電池、ニッケル水素化物電池、Li イオン電池、ナトリウム硫黄電池、レドックスフロー電池が挙げられる。電池性能の出力電圧と容量の積を体積または重量あたりのエネルギー密度として表される。現存のリチウムイオン電池は高いエネルギー密度(200 Wh kg^{-1})、高いサイクル特性を持つことから、小型の電子機器から大型の電力貯蔵用、電気自動車用の電源として広く用いられている。このリチウムイオン電池の開発は 1965 年頃から、リチウム二次電池は従来電池系では不可能な $150\sim 200 \text{ Wh kg}^{-1}$ 、 $350\sim 400 \text{ Wh L}^{-1}$ を目指して、日米欧で研究が進められた。初期の実用化には、エネルギー密度の小さなメモリーバックアップ用コイン形状で行われた。1979 年に、エクソン社から TiS_2 を正極活物質に用いたコイン型電池が発売されたが、数サイクルの寿命で実用には至らなかった。1984 年に負極に可融合金を用いた Li 合金/C、続いて正極活物質にバナジウム、マンガン酸化物、ポリアニリンなどを用いたコイン形が発売された。負極は、金属 Li、Li-Al 合金などを用い、エネルギー密度は $2\sim 20 \text{ Wh kg}^{-1}$ 、サイクル寿命は数 100 回程度で、用途は主にメモリーバックに用いられた。1994 年には、負極にリチウムチタン複合酸化物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、正極にマンガン酸化物を用い、数千サイクルをもつ 1.5V 級電池が開発され、電子腕時計の太陽電池とハイブリッドシステム電源として使用されている。一方で、大型蓄電池の開発は正極に MoS_2 、負極に Li、 LiAsF_6 をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートに溶解した電解液で構成された円筒形電池が 1987 年に MOLI エナジーから発売され、初期の携帯電話電源に用いられたが、安全性に課題が残るものであった。1991 年にソニー・エナジーテックが、正極に LiCoO_2 を用い、負極に炭素を組み合わせ放電電圧が約 3.7 V、サイクル寿命が 500 回以上のリチウムイオン二次電池を量産、実用化した。このホスト電極材料である LiCoO_2 に Li イオンを脱離・挿入させる充放電機構は、後のリチウム二次電池の研究開発の主流となっている。Li イオン電池の反応式は

以下のとおりである。



LiCoO₂構造の変化によるセル容量の損失を引き起こすことなく可逆的にLiイオンの挿入・脱離反応は約0.5(x=0.5)であるため、Li_xCoO₂の理論容量は約140 mAhg⁻¹、上限電位は4.2 V (vs. Li/Li⁺)に制限される。Liイオン電池のLi源は正極材料であり、Li金属ベースの電池と比較して、非常に長い貯蔵寿命と優れた安全機能が保証される。その後、正極材料にLiNiO₂、このNiをCo、Alと置換した複合酸化物、LiMn₂O₄、このMnをMg、Alに部分置換したもの、Ni・Co、Mnの三元系材料(LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂)、LiFePO₄を用いた電池が開発され、実用化されている。負極には開発当初は炭素材料(Hard Carbon)が用いられたが、次第に天然酸や人造黒鉛系材料が用いられるようになった。一方、負極容量の増加ができる合金系材料も検討が続けられ、SnCo/カーボン複合負極、Si-Ti系合金などが開発されている。電解液は環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合溶液に電解質としてLiPF₆を溶解したものが基本となり、電池特性の改良を目的に種々の添加剤の使用やゲル化が研究されている。正極と負極間の直接接触することを防止するため、セパレータが電極間に挟まれており、これには主にポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系多孔性薄膜が一般的に用いられている。

3. 電解質に求められる性能

一般に、二次電池は正極、負極、電解質、セパレータ、外装等から構成される。電池の基本性能である容量やエネルギー密度の理論値は電極活物質の種類によって決定されるため、正極と負極の組み合わせにより、様々な電池が設計される。これに対して、電解質は電池構成のために必須であるが、電池が内蔵するエネルギーに直接的に関与するものではない、むしろ、エネルギー密度の向上のため電解質の容積や質量はなるべく少なくしたい構成成分の一つである。しかし、実用電池においては電解質の最適化は極めて重要なプロセスであり、電解質組成が電池の出力特性や寿命などの基本性能を決定づけることも多い。電池における電解質の主要な役割は正極と負極を電子的に隔離するとともにイオン伝導により電気的回路を構成し、さらに正極及び負極の電極過程に関与する化学種を提供することである。そのため、電子的には絶縁体であるが、イオン伝導性を有し、かつ電極過程に関与する化学種(キャリアイオン)を含んでいることが必須条件となる。Li イオン電池には、この電解質に非プロトン性の有機溶媒に Li 塩を溶解した有機電解液が用いられることが特徴的な点として挙げられる。求められる性能としては以下のようにまとめられる。

- ① イオン伝導性が高い
- ② 広い電位領域にわたって電気化学的に安定である(電位窓が広い)こと
- ③ 正極および負極と電気化学的に安定であること
- ④ 正極及び負極での電気化学反応を阻害しないこと
- ⑤ 熱的に安定であること
- ⑥ 安全
- ⑦ 安価・環境への安全性

現在商用化されている Li イオン電池の電解液は Ethylene Carbonate(EC)と Diethyl carbonate(DEC)の混合溶媒系が主流となっている。これは正極に LiCoO_2 、負極に黒鉛を用いた場合では、リチウム金属基準(V vs. Li/Li^+)で約 4.2-0.03 V の広い電位窓が要求されるためである。また、一般的な有機電解液の物理化学特性を Table.1 にまとめる。

Table. 1.1 主な非プロトン性溶媒の物理化学的性質 (芳尾 真幸 リチウムイオン二次電池 日刊工業新聞社 (2000),)

Solvent	ϵ_r	η / cP	DN	mp / °C	bp / °C	E_{red} / V vs. SCE	E_{ox}
Ethylene carbonate	90	1.9	16.4	37	238	-3.0	3.2
Propylene carbonate	65	2.5	15.1	-49	242	-0.3	3.6
Butylene carbonate	53	3.2		-53	240	-3.0	4.2
γ -Butyrolactone	42	1.7	18	-44	204	-0.3	5.2
1,2-Dimethoxyethane	7.2	0.46	20	-58	84	-3.0	2.1
Tetrahydrofuran	7.4	0.46	20	-109	66	-3.0	2.2
2-Methyltetrahydrofuran	6.2	0.47	18	-137	80		
1,3-Dioxolane	7.1	0.59		-95	75	-3.0	2.2
4-Methyl-1,3-dioxolane	6.8	0.6		-125	85		
Methyl formate	8.5	0.33		-99	32		
Methylacetate	6.7	0.37	16.5	-98	58	-2.9	3.4
Methyl propionate	6.2	0.43		-88	79		
Dimethyl carbonate	3.1	0.59		3	90		
Ethyl methyl carbonate	2.9	0.65		-55	108	-3.0	3.7
Diethyl carbonate	2.8	0.75	15.1	-43	127		

4. 革新蓄電池

革新蓄電池は Li イオン電池のエネルギー密度、低環境負荷性、低コスト等の性能を超えての実用化が期待される電池系を指す。この革新蓄電池として、現時点でその実現が期待され、多く研究される系には Li-S 電池、Na イオン電池、F⁻シャトル電池、全固体電池、多価カチオン電池、金属空気電池等が挙げられる。本博士論文電は特に Li-S 電池、Na イオン電池、F⁻シャトル電池に焦点を当てた。

4.1 リチウム硫黄電池

革新蓄電池の有力候補の 1 つとしてリチウム硫黄(Li-S)電池が期待されている。一般的に Li-S 電池は正極に硫黄(S)と炭素の複合材料、負極に Li 金属、電解液に溶媒と塩の混合物で構成される(Fig.1-1)。S 正極は Li と反応して Li₂S を生成する。電気化学反応により、S₈の開裂/再結合が多段階に進行し、総合的に 16 電子反応が引き起こされる。総合的な理論的な可逆容量として 1672 mAhg⁻¹、理論的なエネルギー密度は 2600 Wh kg⁻¹を有する。これは従来の Li イオン電池に用いられる正極材料である LiCoO₂(137 mAhg⁻¹)や LiFePO₄(170 mAhg⁻¹)などと比べ約 10 倍の値であり、この適用により極めて大容量の二次電池の実用化が期待される。また日本では S は脱硫に伴う回収 S の生産量は約 2000 t と推定されるが、その生産量に対する需要が追いついておらず、世界的に余剰 S が年々増加傾向にある。そのため S の適用によって、非常に低コストで電池を作製することが可能となる。

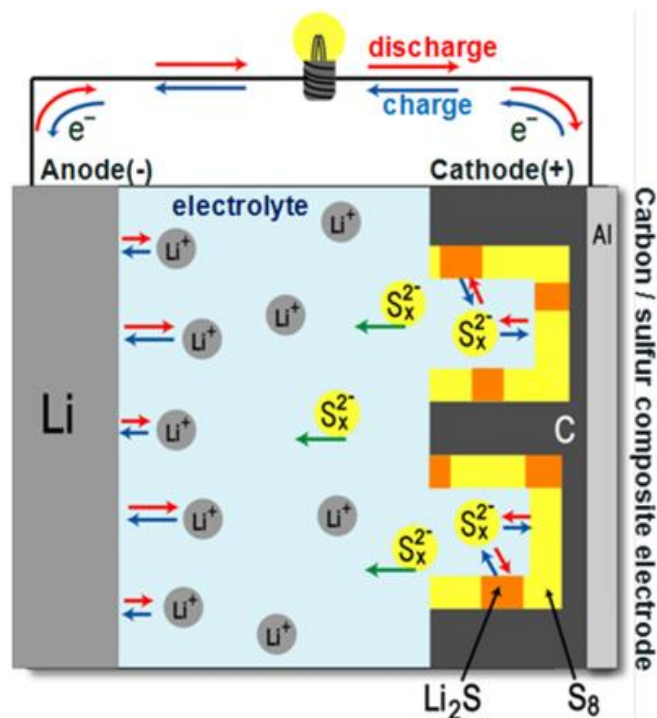
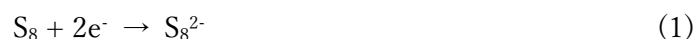


Figure 1-1. Schematic image of a lithium sulfur battery.

しかし、Li-S 電池は、硫黄正極の低い活物質利用率、低いレート特性、サイクル増加時の急激な容量減少、Li デンドライト析出などの問題点から実用には至っていない。これらの問題は硫黄の低い電子伝導性(約 $10^{-30} \text{ Scm}^{-1}$)、遅い酸化還元速度、充放電中に S の反応中間体として生成される Li ポリスルフィド (Li_2S_n) の電解質への溶出、 S_8 (2.06 gcm^{-3}) と Li_2S (1.67 gcm^{-3}) の密度の違いによる、放電/充電サイクル中の体積膨張/収縮、Li 金属の析出形態が主な原因とされる。Li 金属を負極に用いた Li-S 電池は 1980 年代後半に Yamin らが電解質溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) やトルエンあるいはジオキサン類を用いた電池系を報告しているが、硫黄の効率が 50% 程度に留まるとともに、充放電反応が理想的に起こらないことが報告されている。S の放電反応過程は多段階で以下のように進行すると考えられる。



総合的には $\text{S}_{2m}^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}_m^{2-}$ と書くことができる。この際に生成される Li_2S_n のポリスルフィドアニオンの多くは従来的に Li イオン電池に用いられる電解質に可溶であることが知られており、このためポリスルフィドアニオンが充放電時に S 正極が電解質中に溶出・拡散し、電池の著しい寿命劣化を引き起こす。この Li_2S_n による Li-S 電池の劣化機構は主に 3 つの理由がある。

- 1 正極活物質量の減少によって充放電に関与する正極活物質の容量劣化
- 2 溶出したリチウムポリスルフィドが Li 負極と反応し、その表面に Li_2S_2 や Li_2S として析出し、負極の不導体化(不可逆的な容量損失)
3. 溶出した Li_2S_n が有機溶媒電解質内で濃度勾配により Li 負極まで拡散し、充電時に再酸化され、その後正極に拡散し、再び還元されるというサイクルを繰り返すことによって本来の活物質の容量以上の充電容量が発現する現象(レドックスシャトル反応)

したがって、Li-S 電池の実用化には Li_2S_n の溶出を制御することが必要不可欠である。また、単体 S は絶縁性で反応に必要な電子やイオンの引き渡しが困難であり、炭素などの材料による伝導パスの形成が不可欠であり、正極における活物質担持量が低下する。これらの問題を解決するために、室温イオン液体や溶媒和イオン液体、高濃度電解液の適用によるポリスルフィドアニオンの溶解度の制御、電解質の固体化(ポリマー系、酸化物系、硫化物系など)、硫黄電極を電気伝導性の高い多孔質材料で囲み、反応中間生成物の流出や拡散を妨げると同時に電子やイオンの伝導ネットワークを確保することなど、様々な研究が行われている。

4.2 ナトリウムイオン電池

革新蓄電池の有力候補の1つとして、ナトリウムイオン電池(SIB)が挙げられる。既存のLiイオン電池(LIB)はLiや正極に用いられる貴金属等が資源性に乏しく、永続的なLIBの安定的な供給には懸念があり、元素戦略に基づく電池設計が求められる。一方でSIBに用いられるNaはLiと比べてクラーク数が約100倍高く存在し、地域偏在性もないため、極めて資源性が高く、非常に低コストでの電池作製が期待される。また、SIBは正極にCo、Niを用いない材料選択が期待され、集電体にCuを使用する必要がないため、レアメタルフリーでの電池構成の実現可能性がある。現在、Na⁺をキャリアーイオンとして商用化された代表的な電池系として、Na-S電池が挙げられる。Na-S電池は正極活物質に硫黄、負極活物質に金属ナトリウム、電解質にナトリウムイオン導電体の β -Al₂O₃固体電解質を用いる高温作動型の二次電池である。Na-S電池は、イオン伝導を用いるため溶媒が不溶であり、自己放電がほとんどなく、そのうえ副反応を伴わない充放電反応、資源的にも有利な電池材料といった特徴を持つ。このNa-S電池は β -Al₂O₃固体電解質と電極活物質界面で良好な接触を確保するためにNaと硫黄を熔融状態に保つ必要があるため、300°C以上の高温で正常に動作する。そのため、Na-S電池は安全性が低いことが課題として挙げられる。一方でSIBは非プロトン性溶媒を含むNaのインサージョン型の蓄電池であるため、室温で作動し、金属Naを含まず比較的安全である。基本的にSIBはLiイオン電池と構造や作動原理が同じとされ、主に非プロトン性極性溶媒に電解質塩を溶解させた電解液と正極、負極にNaインサージョン電極で構成される。電池性能は選択した材料種に依存し、様々なSIB系が盛んに研究されている。

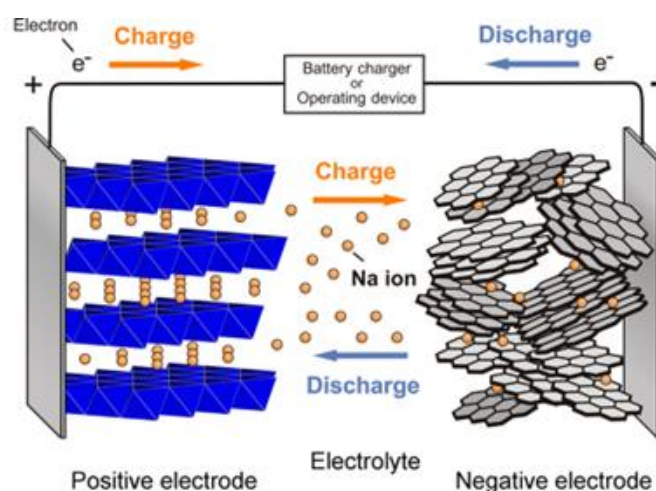
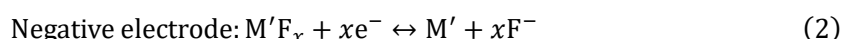


Figure 1-2 Schematic image of a Sodium ion battery.

4.3 フッ化物シャトル電池

フッ化物シャトル電池(FSB)は、エネルギー密度 500 Wh/kg 実現の可能性があり、従来のリチウムイオン電位の代替電池として注目されている。一般的に FSB には正極と負極にそれぞれ金属フッ素(MF_x)と金属元素(M')が含まれている(Fig. 1.1)。このような FSB の充放電反応は次のように表される。

〈放電状態〉 〈充電状態〉



FSB は、キャリア種のフッ化物(F⁻)のイオン伝導と多価金属電極での安定した酸化還元反応によって動作し、コンバージョン型の充放電反応による多電子移動反応を示す。MF_x化合物の候補は、分子量が低いため、電極活物質として極めて高いエネルギー密度が予想される。FSB の動作は、2011 年に Reddy と Fichtner が無機固体電解質系で[MF_x | Ce metal]セルの充放電の作動を報告している。この際に La_{1-x}Ba_xF_{3-x}電解質が使用され、423 K で 10⁻⁴S cm⁻¹を超える比較的高いイオン伝導率が確認された。FSB 用電解質には上記の無機固体電解質、Glyme 系やγ-butyrolactone を溶媒に用いた液系の有機電解液、室温イオン液体などの電解液が研究されている。液系の有機電解液を使用する場合には、フッ化物塩を解離させるアニオンアクセプター(AA)が必須とされ、これ添加した液系電解質の開発が行われている。多くの金属フッ化物塩は固有の強いクーロン相互作用(格子エンタルピー)を持ち、有機電解液中では解離しないとされていたが、F⁻アニオンを選択的に補足するアニオンアクセプター(AA)の添加により、液系でもフッ化物伝導電解質を作製することが可能となった。しかし、液系の FSB は電極活物質がフッ化した際に AA により電解液に溶解してしまい、サイクル特性が低くなることが課題となっている。

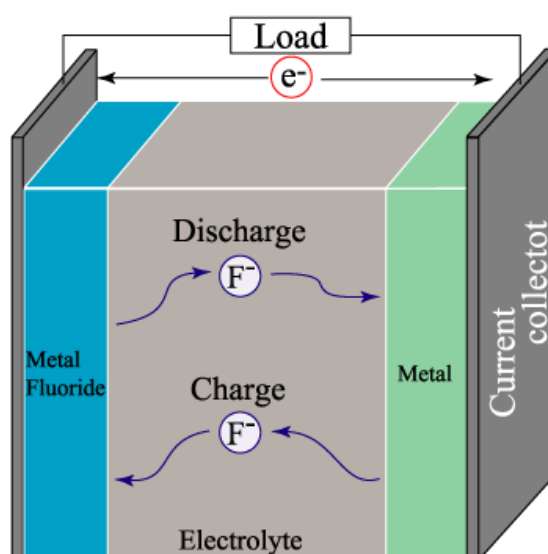


figure 1-3 Schematic image of a F⁻ shuttle battery.

5. 本論文の目的及び論文構成

5.1 研究の目的

本研究は高容量、低環境負荷、低コスト等の優位性が期待される革新蓄電池系に着目し、この課題克服に向けた電解質の設計・探索及びその物性評価を目的とする。電解質の構成種 (e.g. カチオン、アニオン、溶媒分子、高分子、希釈溶媒等)のそれぞれの相互作用について包括的に物性を評価し、材料及びこれらの相互作用から発現する電解質の機能について精査した。

5.2 論文の構成

本博士論文の構成は以下のとおりである。

第2章 高性能 Li-S 電池実用化に向けた高組成溶媒和イオン液体とヒドロフルオロエーテルの物理化学的特性の調査

大容量・低コストの新規蓄電池系として期待される Li-S 電池は、充放電時に硫黄正極の反応中間体である多硫化リチウムが電解液中に溶出し、著しい寿命低下を引き起こすことが課題である。この課題解決に期待される電解質として、低いルイス酸/塩基性を有し、多硫化リチウムの溶出を抑制する電解質として溶媒和イオン液体(SIL)に着目した。多硫化リチウムの溶出を徹底的に抑制するため、Li 塩組成を向上させた SIL と塩組成の増加に伴う粘度増大を抑制する希釈溶媒のヒドロフルオロエーテル(HFE)の混合電解液が Li-S 電池の性能向上に期待された。この SIL と HFE の混合電解液中の相互作用、溶媒和構造について検討し、今後の Li-S 電池用電解質の設計指針となることが期待された。

第3章 溶媒和イオン液体/PEO 系ポリマーからなるゲル電解質の特性評価及び Li-S 電池への適用

Li-S 電池の課題である多硫化リチウムの電解質への溶出を抑制できる SIL 電解液の更なる高性能化として、PEO 系高分子鎖の導入によるゲル化を試みた。SIL は多硫化リチウムを化学的に溶解抑制、PEO 系高分子鎖の導入は多硫化リチウムを物理的に溶解及び拡散抑制が期待された。作製したゲル電解質は熱物性、イオン伝導度等によりそのイオン伝導機構は液相が支配的であることが示唆された。Li-S 電池に作製したゲル電解質を適用した際の電池特性の評価を行った。

第4章 Na 系電解液における自己拡散係数計測および Li 系電解液との総合的物性の比較評価

低環境負荷・低コストの電池実現にむけて Na イオン電池(SIB)が期待されている。SIB の駆動原理は Li イオン電池と類似しているため、その Li イオン電池の科学が SIB に転用可能とされるが、高性能 SIB の実現には、Li イオン電池と SIB の差異を詳細に明らかにする必要がある。本章では誘電率、分子量を軸に選ばれた 6 種の溶媒を含む Na 系電解液と Li

系電解液について総合的物性の比較を行うことが目的である。電解質を構成する各成分の独立的に自己拡散係数が測定可能なパルス磁場勾配-核磁気共鳴(PFG-NMR)計測を主軸に置き、粘性・イオン伝導度を含めた物性比較を行った。これまで Na 核種は PFG-NMR 測定が難しい核種とされてきたが、新規 NMR プローブの導入および測定シーケンスの最適化により、その測定を可能にし、Li 系電解液との比較・議論が可能となった。Na イオンと Li イオンはイオン半径と電荷密度が異なるのみであるが、これらは電解液の巨視的物性に有意に影響を与え、Na 系電解液の優位性を抽出した。Na 系電解液のこれらの結果は Li 系電解液と比較して、イオン伝導体として有意な性質を示すものであり、Na イオン電池の実現に貢献するものであった。

第5章 全固体フッ化物シャトル電池用フッ化物イオン導電性高分子電解質の創製及び性能評価

フッ化物シャトル電池(FSB)は極めて高いエネルギー密度を達成できる電池系として、注目されている。FSB の電解質として、高いアニオン輸率/柔軟性を有する高分子固体電解質の適用が期待された。高分子電解質にイオン伝導度を発現するために、金属フッ化物塩の解離を促進するアニオンアクセプター(AA)の添加が必須である。この AA の塩解離性能、熱的、電気化学的に評価、選定した。選定した AA を添加させたフッ化物イオン導電性高分子電解質を FSB に適用し、その電池動作を確認した。

第2章 高性能 Li-S 電池の実用に向けた高組成溶媒和イオン液体とハイドロフルオロエーテルの物理化学的特性の調査

1. 緒言

再生可能エネルギーは、化石燃料に依存せず、温室効果ガスを排出しないため、持続可能な低炭素社会実現に貢献できるエネルギー源として注目される¹。しかし、再生可能エネルギーの課題として、出力変動の大きな不安定性や高い発電/設備コストが挙げられる。これらの課題を解決するためには、大きい出力変動に対応できる大規模な蓄電池システムの開発が必須である²⁻⁵。加えて、再生可能エネルギーの有効利用のために、蓄電池には低コスト、高エネルギー密度、長寿命の要求を満たす性能が必要である。リチウム-硫黄 (Li-S) 電池は、高エネルギー密度と低コストを実現できる次世代革新蓄電池として注目される⁶。一般に、Li-S 電池は正極に硫黄(S₈)と炭素の複合材料、負極に Li 金属、電解質に有機溶媒と電解質塩の混合溶液から構成される⁷。S₈ 正極は 16 電子移動反応を伴う多段階反応 (放電: 開裂、充電: 再結合) が可能であるため、Li_xCoO₂ (0.5 < x < 1; 137 mAh g⁻¹) などの従来の電極材料より大きな理論容量(1,672 mAh g⁻¹)を有し、Li-S 電池は高エネルギー密度の蓄電デバイスとして有望とされる。また、S₈ は石油精製の副産物として得られ、毒性も低いため、低環境負荷で安価で安全な正極材料として期待される。しかし、Li-S 電池は、充放電反応時に S₈ 正極の反応中間体である多硫化リチウム(Li₂S_n; x = 2-8)が電解液中に溶出し、充放電サイクル特性や電流効率の著しい劣化を引き起こす⁸⁻¹¹。Li₂S_nの電解液への溶解・拡散が Li-S 電池性能に深刻な影響を及ぼす理由として、以下が考えられる。

1. S₈ 電極質量の減少による容量低下
2. Li 金属負極上で溶解した Li₂S_nの還元反応
3. 還元 (2 から生成) 中間体の S₈ 正極での再酸化反応 (酸化還元シャトル反応)

そのため、高性能 Li-S 電池を実現するためには、Li₂S_nの溶解を制御することが不可欠である。Li₂S_nの溶解度は電解質の構成材料種に依存するため、Li₂S_nの溶解制御には適切な電解質設計が重要となる。獨古らは Li-S 電池の電解質として、Li₂S_nの溶解度が低い溶媒和イオン液体(SIL)を適用した¹²。SIL 電解質は Glyme 分子と弱ルイス塩基性のアニオンを有す Li 塩をモル比 1:1 で構成される。SIL はその構成材料である Glyme 分子と Li⁺が 1 : 1 で強く相互作用(溶媒和)し、非常に安定な錯カチオン[Li(Glyme)]⁺を形成し、疑似的に弱いルイス酸/塩基性の室温イオン液体として見なすことができる^{13,14}。また、SIL は高い熱安定性、酸化安定性、極めて低い蒸気圧等のイオン液体と類似した性質を示す^{13,15}。加えて、SIL は Li₂S_nとほとんど相互作用せず、Li₂S_nの電解液への溶解を抑制が可能となる¹²。この SIL を電解質に適用した Li-S 電池は 800 サイクル以上の長いサイクル寿命と 97 %以上のクーロン効率が報告されている¹⁶。しかし、この Glyme 溶媒和 Li 塩の等モル組成の SIL は、充放電反応に伴う Li⁺の溶媒和/脱溶媒和時に、電極近傍で局所的にその組成比は崩れる¹⁷。これにより、Li 塩と配位していない遊離した Glyme 溶媒が電解液中に生成され、結果的に Li₂S_nが

溶出することが懸念される¹⁸。このような背景に対し、Li 塩組成を高くした Li 塩過剰の SIL を使用して、堅牢な複合体の形成を通じて、電池の劣化抑制を提案した¹⁹。Li 塩過剰の SIL 電解質は、Li-S 電池の放電プロセス中の遊離 Glyme(非配位溶媒分子)の生成を抑制し、 Li_2S_n の溶解を抑制することができる²⁰。近年では、他溶媒系において Li 塩組成を極めて高くさせた高濃度電解質が、化学的/電気化学的に安定した電解質として注目されている²¹⁻²⁴。しかし、高濃度電解質系の粘性は非常に高く、電池の内部抵抗の上昇が懸念される。そのため、低粘性の電解液を得るため、低粘度の 1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (HFE)が希釈溶媒として提案された²⁵。HFE は非配位フッ素系溶媒であり、SIL の溶媒和構造を崩すことなく、粘性のみを低減させた電解液が期待される。既報の研究では、HFE 希釈は、Glyme とリチウム塩のモル比が 1:1 の SIL に対してその有用性が確認されたが、Li 塩過剰の SIL に対する HFE 希釈の影響は明確となっていない。また、HFE と SIL 間の相互作用を理解することは、高性能 Li-S 電池の設計にとって非常に重要である。本章では、SIL と HFE の混合物の熱的、静的(密度)、および輸送(粘度)特性について調査した。

2. 実験方法

2.1 試料調製

溶媒として蒸留・乾燥した Tetraglyme (G4, Nippon Nyukazai Co., Ltd.; Fig.1-1)、電解質塩として Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiN(SO₂CF₃)₂: LiTFSA, Solvay Co., Ltd.; Fig. 1)をそれぞれ使用した。G4 と LiTFSA を用いて SIL の[Li(G4)][TFSA]を作製した。これらの材料は、Ar 雰囲気下のグローブボックス ([O₂] < 1ppm, [H₂O] < 1ppm, Miwa MFG Co.) で保管された。G4 と LiTFSA のモル比を 1:1 および 1:1.25 に秤量・混合し、それぞれ均質な電解液[Li_a(G4)₁]TFSA_a (a=1, 1.25)を作製した。これらの電解質に対して希釈溶媒として HFE (Daikin industries Co., Ltd.; Fig. 1) で所定量に希釈した。

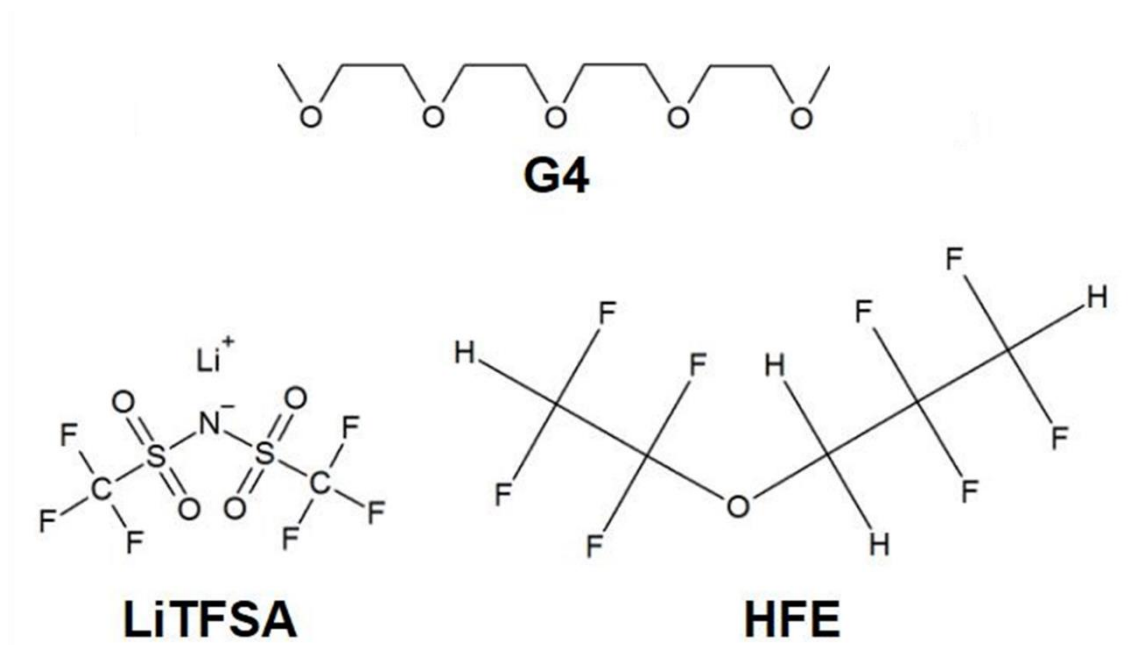


Figure 2-1. Chemical structures of G4, LiTFSA and HFE.

2.2 熱的性質

調製した電解液の熱特性は Thermo plus EVO2 analyzer (Rigaku) を用いて、熱重量測定/示差熱分析 (TG/DTA) を実施した。TG/DTA 測定は 303.15 K から 753.15 K までの温度範囲で、 10 K min^{-1} の昇温速度の測定条件で実施した。また、同装置を用いて示差走査熱量測定 (DSC) により、調製した電解液の熱推移を調査した。DSC 測定用の試料は、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で Al パンに密閉した。DSC 測定は温度操作として、室温から 173.15 K まで冷却した後、173.15 K から 303.15 K まで加熱し、降温および昇温速度はそれぞれ 10 K min^{-1} で実施した。

2.3 粘度・密度の測定

調製した電解液の粘度 (η) および密度 (ρ) を、Stabinger 型粘度/密度計 (SVM3000/G2、Anton Paar) により測定した。測定温度は 283.15 K から 353.15 K の昇温過程で 5 K の間隔で測定された。また各温度において、測定電解液が熱的に安定するまで 15 分以上静置してから、測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 LiTFSA/HFE、G4/HFE 間の相互作用

本章では 3 元系(LiTFSA/G4/HFE)の電解液における相互作用の調査を実施した。その前提として、LiTFSA/HFE、G4/HFE 間のそれぞれの相互作用について、整理した。

3.1.1 HFE への LiTFSA 溶解性評価

HFE に LiTFSA が溶解しないことを確認するため、HFE への LiTFSA の溶解性評価を行った。HFE に LiTFSA を添加し、24 時間、30°Cで攪拌後、その上澄み液を濾過後にスタビンガー型粘度/密度計を用いて、密度を測定した。Fig.2-2 に LiTFSA と HFE の混合物の外観 (a) および密度(b)に示す。結果より、neat HFE と LiTFSA/HFE 混合溶液の ρ は変化が見られなかった。これより、HFE に LiTFSA はほとんど溶解しないことが確認された。

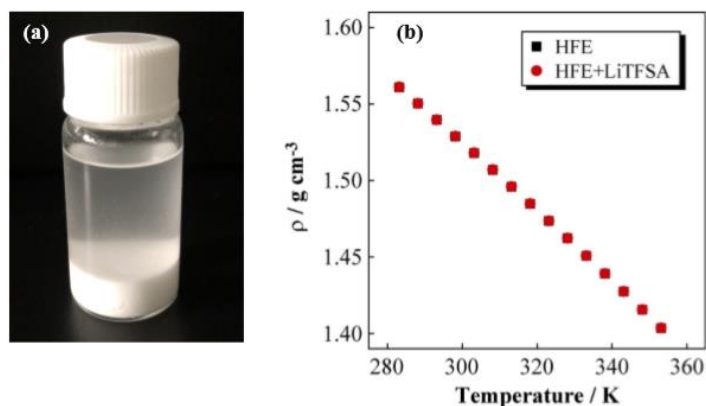


Figure 2-2. Appearance of LiTFSA and HFE mixture (a) and densities of their supernatant liquid (b).

3.1.2 G4/HFE 間の相互作用の考察(粘度 η ・密度 ρ ・過剰密度 $E\rho$)

G4/HFE 間の相互作用を考察するため、粘度 η ・密度 ρ ・過剰密度 $E\rho$ について評価した。

Fig. 2-3 に 283.15, 303.15, 323.15 K の時の G4+xHFE 混合液の η に対する HFE モル分率の組成依存性を示す。neat G4($x=0$)と neat HFE($x=1$)の η を比較すると、neat HFE の η は neat G4 よりも低いことが確認された。しかし、G4/HFE 混合液($0 < x < 1$)領域ではそれぞれの neat 液体よりも高い粘度が観測された。G4 と HFE の両方にエーテル結合を含むため、この 2 つの溶媒分子は相溶性であると考えられる。G4/HFE 間では弱い相互作用があることが示唆された。

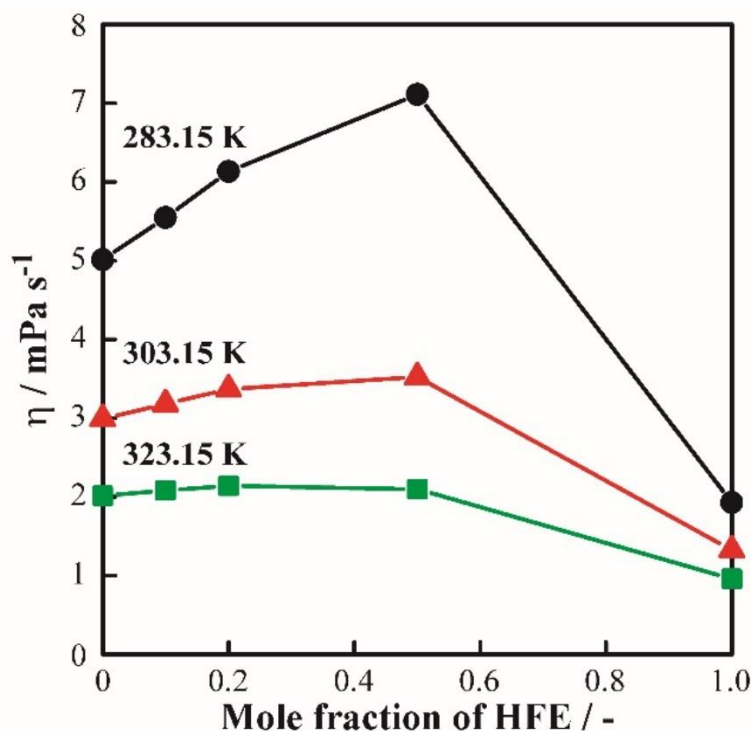


Figure 2-3. Molar fraction of HFE dependences of the viscosity for G4+xHFE mixture solution at 283.15, 303.15 and 323.15 K.

3.1.3 密度及び過剰密度

Fig. 2-4 に 283.15, 303.15, 323.15 K の時の G4 + xHFE 混合液の ρ の HFE モル分率の組成依存性を示す。neat G4 ($x=0$) と neat HFE ($x=1$) の ρ を比較すると HFE は G4 よりも高い ρ が確認された。これは HFE 分子内の F 原子密度が高いためと考えられる。

また、G4/HFE 混合液の ρ の値は neat G4 と neat HFE との中間値を示さなかったため、過剰量の概念より (2-1) 式を用い、過剰密度 E_ρ を算出した²⁶⁾。

$$E_\rho = \rho_{\text{measured}} - (x\rho_{\text{HFE}} + (1-x)\rho_{\text{G4}}) \quad (2-1)$$

ここで、 E_ρ は過剰密度、 ρ_{measured} は密度の測定値、 ρ_{HFE} 、 ρ_{G4} は HFE、G4 それぞれの単体の密度である。過剰密度 E_ρ は、多成分混合物の理想的な密度からのずれの値のことであり、これにより、 E_ρ が負の値であると、HFE/G4 間に反発力(膨張)、正の値であると、引力(凝集)する相互作用が働くことが示唆される。Fig. 2-5 に 283.15, 303.15, 323.15 K の時の G4 + xHFE 混合液の E_ρ の HFE モル分率の組成依存性を示す。 $E_\rho=0$ の理想ラインは破線として示す。 E_ρ は常に負の値を示し、G4 と HFE の混合により密度の理想値($E_\rho=0$)を下回る結果(膨張)が得られた。従って、G4 と HFE は互いに溶けあう訳ではなく、むしろ反発を生ずることを示唆するものである。ここまでの結果を整理すると、HFE は LiTfSA、G4 それぞれと混ざり合わないことが確認された。またこれは、G4 と LiTfSA が強く相互作用した SIL 電解液の溶媒和構造を崩すことなく、粘性のみを下げる希釈剤としての有用性が示された。

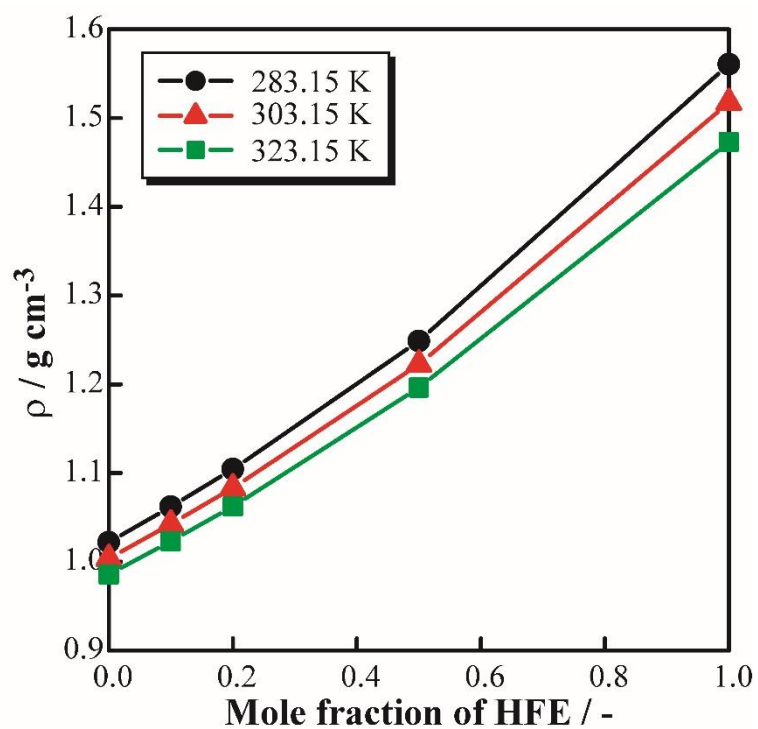


Figure 2-4. Molar fraction of HFE dependences of the density for G4+xHFE mixture solution at 283.15, 303.15 and 323.15 K.

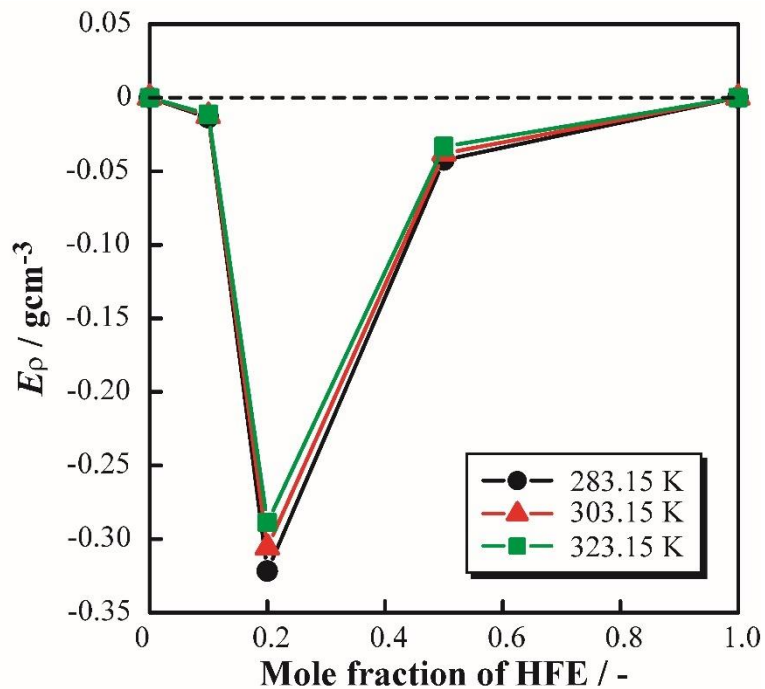


Figure 2-5. Molar fraction of HFE dependences of the excess density for G4+xHFE mixture solution at 283.15, 303.15 and 323.15 K.

3.2 $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a+x\text{HFE}$ 電解液の熱的性質

Fig.2-6(a)、(b)に HFE で希釈された $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ の熱重量曲線を示す。どちらの系でも 2 段階の重量減少が観察され、これらの重量減少温度は HFE の沸点（低温領域）と $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ の分解点（高温領域）と一致した。また、SIL と HFE の重量比は仕込み重量と一致した。この結果は、HFE 量に依存しないことから、 Li^+ の配位変化がないことが考えられ、 $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ と HFE の相互作用が弱いことを示唆している。

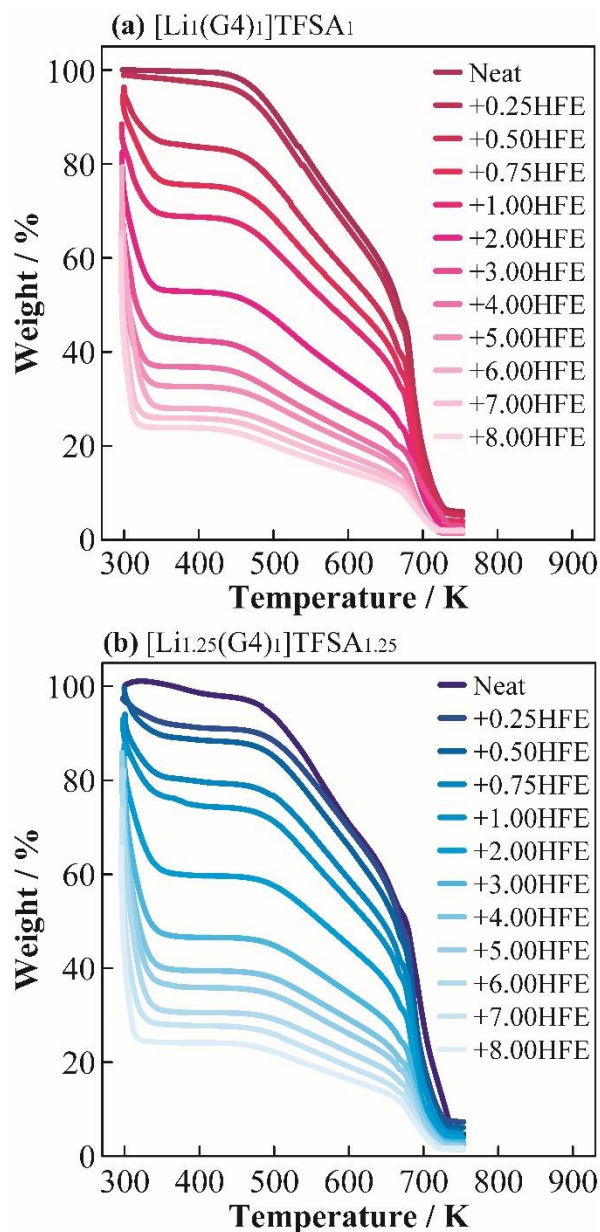


Figure 2-6. Thermogravimetric curves of (a) $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ and (b) $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ diluted with HFE.

図 2-7(a)、(b)に、HFE で希釈した $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ の DSC 曲線をそれぞれ示す。 $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ の時($x=0$)、両方でガラス転移点 (T_g)が確認された。 $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ に HFE を希釈し、HFE のモル分率が高くなるにつれ、 T_g が低温側に移動した。Fig 2-7 に HFE で希釈した $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ (a) と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ (b) の昇温時の DSC カーブを示す。 $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ の時($x=0$)、両方でガラス転移点 (T_g)が確認された。 $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ に HFE を希釈し、HFE 組成が高くなるにつれ、 T_g が低温側に移動した。この T_g の変化について $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ で比較するため、fig. 2-7(c)にガラス転移点と HFE モル分率の関係を示す。 T_g が HFE モル分率の上昇とともに直線的に下がっていることから、凝固点降下が引き起こされたと考えられた。HFE モル分率が高い範囲では $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ の量が少なく、転移する熱量が無視できるほど小さくなったため、ピークは確認されなかった。

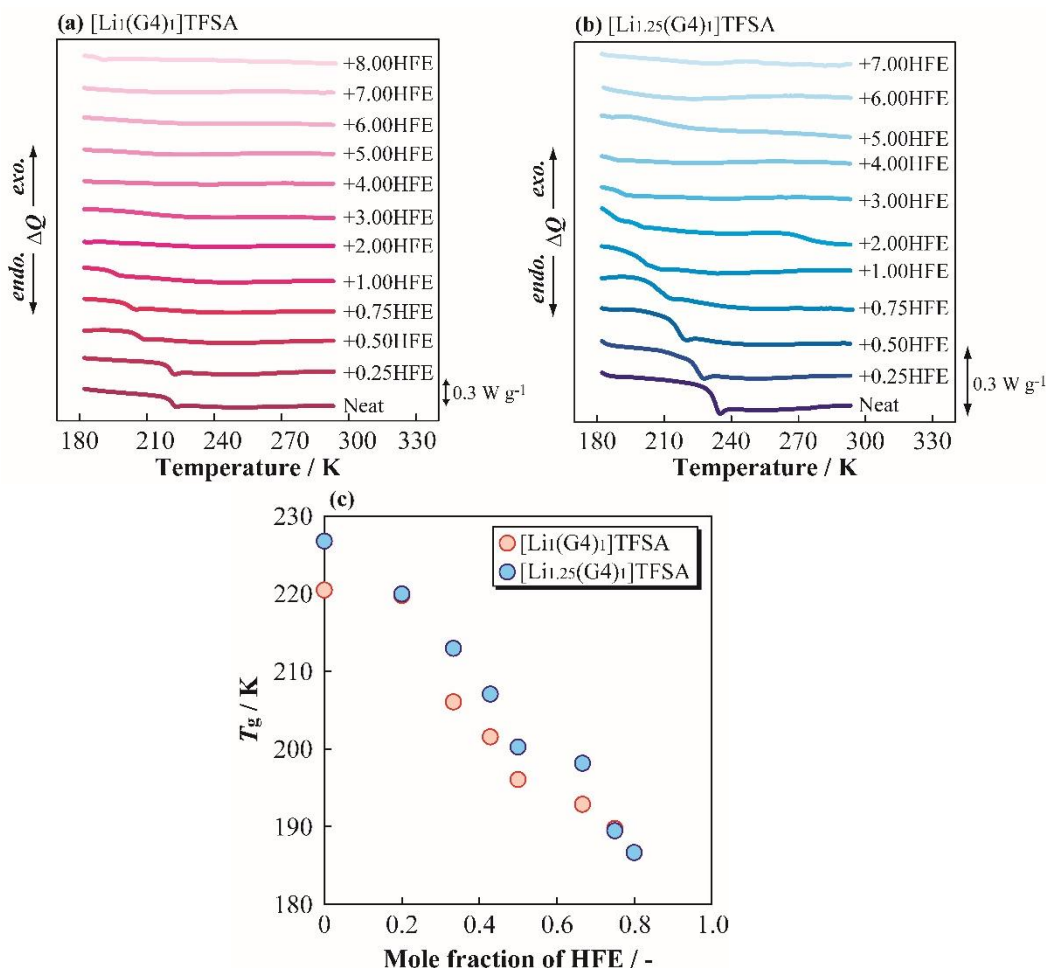


Figure 2-7. Differential scanning calorimetry curves of (a) $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1+x\text{HFE}$ and (b) $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}+x\text{HFE}$, and obtained glass transition temperatures (c).

3.3 [Li_a(G4)₁]TFSA_a+xHFE 電解液の粘度

Fig.2-8 に 283.15, 303.15, 323.15 K の時の HFE 希釈した [Li_a(G4)₁]TFSA_a ($a=1, 1.25$) の η の HFE モル分率の組成依存性を示す。まず、HFE 組成=0、即ち neat SIL に着目すると、303.15K における η はそれぞれ約 90 mPa s ($a=1$)、約 293 mPa s ($a=1.25$) となり、約 3 倍の差を示した。加えて、いずれの測定温度においても等モル SIL ($a=1$) は高 Li 塩組成 SIL ($a=1.25$) より高い η を示した。これは高い Li 塩組成の増加がエーテル酸素/Li 塩間の疑似的架橋点の密度を増加させたためと考えられる。HFE 組成 > 0 の組成に着目すると、HFE 希釈によって、それぞれの SIL で著しい η の低減を確認した。HFE 希釈組成に対する η の変化挙動に着目すると、どの測定温度においても、 $a=1$ では HFE 希釈により、上に凸の減少傾向を示し、HFE 自身の η に近づいた。 $a=1$ と比較して $a=1.25$ は、 $x=0$ と 0.2 の間の領域で η の著しい減少を確認した。更に、高 Li 塩組成 SIL ($a=1.25$) の η は等モル SIL ($a=1$) とほぼ同等の挙動を示した。これは少量の HFE 添加によって、高 Li 塩組成 SIL ($a=1.25$) の場合には等モル SIL ($a=1$) と比較して過剰に 0.25 分存在する LiTFSA の有無に関わらず、二者でほぼ同等の運動性(流動性)を示すことを意味する。即ち、高 Li 塩組成 SIL ($a=1.25$) へ HFE を少量でも希釈すると、等モル SIL ($a=1$) と同等の液体状態を持つ可能性が考えられる。加えて、303.15K 時で HFE のモル分率が $x=0.5$ の時、 $a=1$ は約 21 mPa s、 $a=1.25$ は約 24 mPa s を示し、 $a=1$ の場合は約 5 倍、 $a=1.25$ は約 12 倍の粘度低減の効果があり、十分な希釈効果が得られることを確認した。

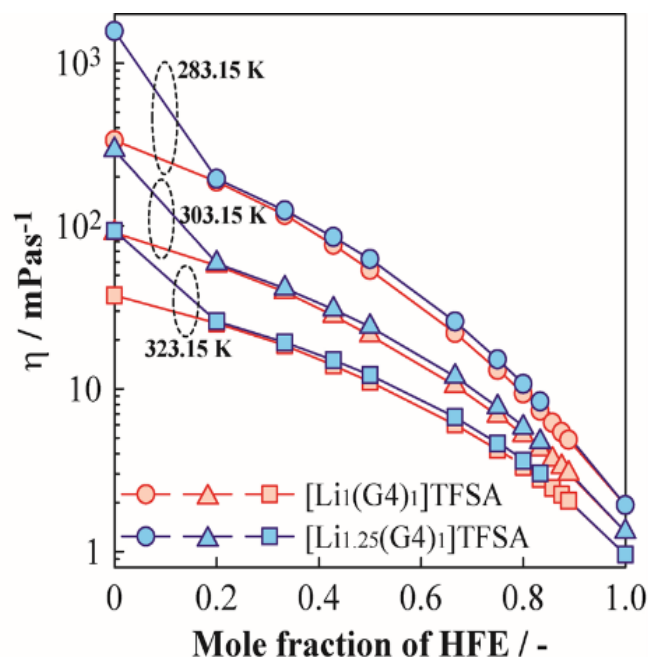


Figure 2-8. Molar fraction dependences of the viscosity for [Li_a(G4)₁]TFSA_a+xHFE at 283.15, 303.15 and 323.15 K.

3.3 $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a+x\text{HFE}$ 電解液の密度

Fig. 2-9 に 283.15, 303.15, 323.15 K で HFE 希釈した $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ ($a=1, 1.25$) の密度 (ρ) の HFE モル分率の組成依存性を示す。HFE 組成=0、即ち Neat SIL に着目すると、303.15K における ρ はそれぞれ約 1.45 g cm^{-3} ($a=1$)、約 1.40 g cm^{-3} ($a=1.25$) となり、 $a=1.25$ が $a=1$ より高い ρ を示した。この理由は $a=1.25$ に存在する過剰な Li 塩がエーテル酸素-Li 塩間の疑似的架橋点の密度を増加させ、凝集した結果として ρ が増加したと考えられる。HFE はそれぞれ $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ より高い ρ を示し、一般的に HFE を希釈すると $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ の ρ を増加させる傾向が確認された。HFE 組成に対する ρ の変化挙動に着目すると、どの測定温度においても $a=1$ は HFE 希釈により、下に凸の増加傾向を示し、HFE の密度に近づいた。しかし $a=1.25$ では粘度の結果と同様に、HFE モル分率が $x=0$ から $x=0.2$ の範囲で、一旦、 ρ が著しく減少した。その後 $a=1$ の HFE 希釈によって引き起こされる曲線とほぼ同様な密度上昇の挙動が示された。また、 $a=1.25$ 以上の高い LiTFSA 組成であっても、少量の HFE を希釈することで、 $a=1$ と同等の密度をとる可能性が示唆された。 $x=0.2$ 以降の ρ は $a=1.25$ と $a=1$ の値が逆転した。一般に、電解質の ρ の値は溶媒中の塩組成に伴って増加する。しかし、この系では密度の値は HFE の添加した場合、LiTFSA 組成の増加によって減少した。

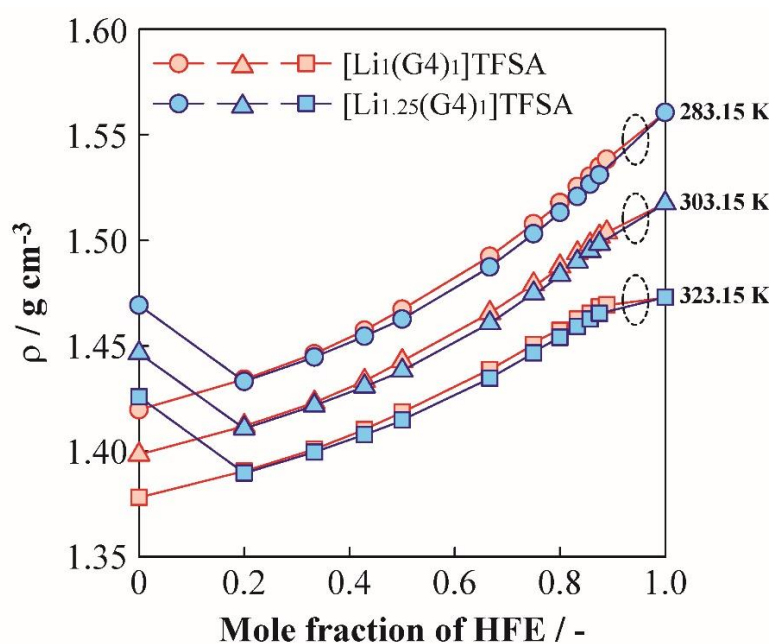


Figure 2-9. Molar fraction dependences of the density for $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1 + x\text{HFE}$ and $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25} + x\text{HFE}$ at 283.15, 303.15 and 323.15 K.

ρ の結果より、Fig.2-10 に $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1+x\text{HFE}$ (a)と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}+x\text{HFE}$ (b)の溶液構造のイメージを示す。静的に、 Li^+ と G4 は 1:1 のモル比で安定な錯カチオン構造をとり、LiTFSA が過剰に存在する場合には Li^+ または G4 が希釈溶媒の HFE との反発を促進するはずである。また Fig.2-2、2-5 に示されるように、LiTFSA は HFE に溶解せず、また G4 と HFE はお互いに反発することが確認されている。結果として、 $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}+x\text{HFE}$ は $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1+x\text{HFE}$ よりも過剰の LiTFSA を含むため、 ρ は小さくなったと考えられる。また、 Li^+ と G4 は常に、互いに配位子交換を行い、SIL ドメインと HFE ドメインに分かれて凝集構造を取る(マイクロ相分離)と推察される。

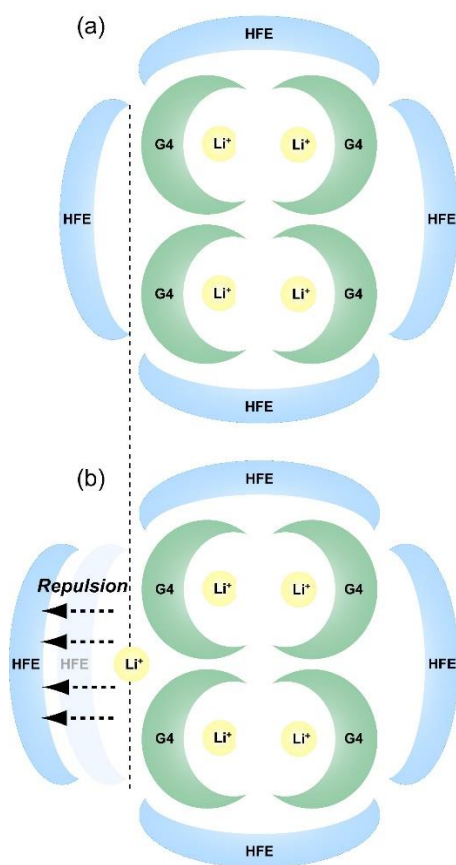


Figure 2-10. Schematic images of the proposed quasi-complex cation structure of (a) $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1+x\text{HFE}$ and (b) $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}+x\text{HFE}$.

3.4 過剰密度

$[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a + \text{HFE}$ 混合電解液の ρ の値は $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ と neat HFE との中間値を示さず、これを主に下回る値を示した。この ρ の中間値とのずれを解析するため、過剰量の概念より過剰密度(E_ρ)を式より算出した²⁶⁾。

$$E_\rho = \rho_{\text{measured}} - (x\rho_{\text{HFE}} + (1-x)\rho_{\text{SIL}}) \quad (2-2)$$

ρ_{SIL} 、 ρ_{HFE} はそれぞれ SIL 及び HFE 単体の密度である。

Fig.2-11 に 283.15, 303.15, 323.15 K の時の HFE 希釈した $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a + x\text{HFE}$ の過剰密度(E_ρ)の HFE モル分率の組成依存性を示す。 $E_\rho=0$ の理想ラインは破線として示す。303.15K 以下の温度範囲では、 E_ρ は常に負の値を示し、 $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ への HFE の希釈により密度の理想値($E_\rho=0$)を下回る結果(膨張)が得られた。理由として、 $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ と HFE は互いに溶けあうことなく、むしろ反発を生ずることを示唆するものである。また、 $a=1.25$ では過剰密度の負の絶対値は大きく、反発の相互作用はより強いものと考えられる。即ち、SIL 中の LiTFSA 量は、SIL と HFE の相互作用に影響すると示し、これは fig.2-10 の溶液構造モデルを支持する結果である。 $a=1.25$ の密度で HFE のモル分率が $x=0$ から 0.2 の時、顕著に減少(反発)する挙動を示す理由は SIL と HFE のミクロ相分離によるものと推察された。これは分光学的手法等により、 $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ 、 $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ への HFE 希釈時に Glyme への Li 配位構造は大きく変化しない結果とも相関する²⁵⁾。 $a=1$ が 323.15K の時、HFE のモル分率が高い範囲では E_ρ が正の値を示した。これは高温で HFE が過剰である場合、HFE を溶媒、 $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ を溶質と考え、 $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ の希薄領域において、束一的な性質を示し、反発でなく溶けるような液体状態をとることが考えられる。

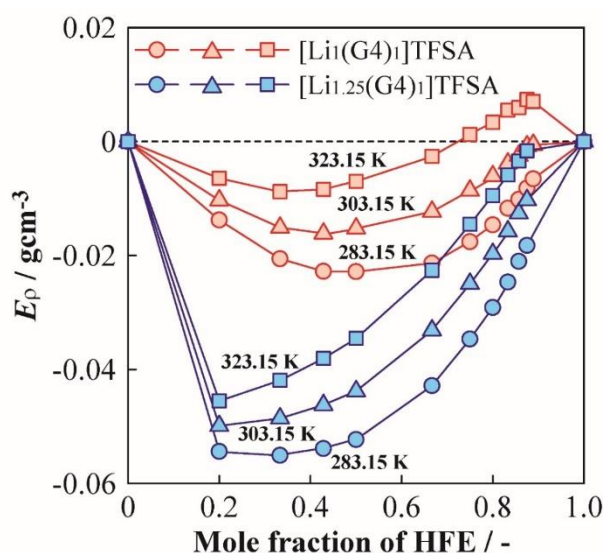


Figure 2-11. Molar fraction dependence of the excess density for $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1 + x\text{HFE}$ and $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25} + x\text{HFE}$ at 283.15, 303.15 and 323.15 K.

4. まとめ

溶媒和イオン液体 ($[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ 、 $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$) と HFE 間に働く相互作用について調査を行った。 $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ と $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ は両方の系で T_g が観測された。この $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ に HFE で希釈すると、 T_g は直線的に低温側にシフトし、これは凝固点降下と推察された。熱的性質から、 $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ と HFE の間における強い相互作用は確認されなかった。 $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ の粘度は、303.15 K で $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ の粘度の約 3 倍を示した。しかし、同量の HFE を希釈すると、SIL はそれぞれでほぼ同等の粘度になることが確認された。 $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ 電解液の HFE 希釈による流動性(運動性)は Li 塩濃度に依存せず、等しくなることを示した。従って、HFE による希釈は、Li 塩の濃度に関係なく、 $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ 電解液の高いイオン移動度をもたらすのに効果的であると考えられる。 $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ の密度は、すべての測定温度で $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ の密度よりも高い値を示したが、HFE を希釈すると、それぞれの SIL で同等の密度が観測された。 $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ と $x\text{HFE}$ 間の相互作用を詳しく分析するために、反発/引力の指標として過剰密度を算出した。 $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$ は、HFE 希釈時に $[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ よりも大きな体積膨張を示し、形成された過剰な Li 塩は、HFE と SIL の反発力の増加が示唆された。これにより、過剰な Li 塩は $[\text{Li}_a(\text{G4})_1]\text{TFSA}_a$ と HFE の反発を促進することが示唆された。

5. 参考文献

- 2-1) Obama B., *Science*, **355**, 126-129 (2017).
- 2-2) Larcher D. Tarascon J. M., *Nature Chem.*, **7**, 19–29 (2015).
- 2-3) Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G., *Mater. Today*, **18**, 252–264 (2015).
- 2-4) Scrosati B., Hassouna J., Sun Y. K., *Ener. Environ. Sci.*, **4**, 3287–3295 (2011).
- 2-5) Bruce P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J-M, *Nature Mater.*, **11**, 19–29 (2012).
- 2-6) Hagen M., *et al.*, *Adv. Ener. Mater.*, **5**, 1401986 (2015).
- 2-7) Ji X., Nazar L. F., *J. Mater. Chem.*, **10**, 9821–9826 (2010).
- 2-8) Yamin H., Peled E., *J. Power Sources*, **9**, 281–287 (1983).
- 2-9) Yamin H., Gorenshtein A., Penciner J., Sternberg Y., Peled E., *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1045–1048 (1988).
- 2-10) Rauh R. D., Shuker F. S., Marston J. M., Brummer S. B., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1761–1766 (1977).
- 2-11) Lang S-Y., Shi Y., Guo Y-G., Wang D., Wen R., Wan L-J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 15835-15839 (2016).
- 2-12) Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park J.-W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., Watanabe M., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304–A1310 (2013).
- 2-13) Yoshida, K., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Tsuzuki S., Seki S., Dokko K., Watanabe M., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121–13129 (2011).
- 2-14) Tsuzuki S., Shinoda W., Matsugami M., Umebayashi Y., Ueno K., Mandai T., Seki S., Dokko K., Watanabe M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 126–129 (2015).
- 2-15) Angell C. A., Ansari Y., Zhao Z., *Faraday Discuss.*, **154**, 9–27 (2012).
- 2-16) Seki S., Serizawa N., Takei K., Umebayashi Y., Tsuzuki S., Watanabe M., *Electrochemistry*, **85**, 680-682 (2017).
- 2-17) Serizawa N., Seki S., Takei K., Miyashiro H., Yoshida K., Ueno K., Tachikawa N., Dokko K., Katayama Y., Watanabe M., Miura T., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1529–A1533 (2013).
- 2-18) Ueno K., Tataru R., Tsuzuki S., Saito S., Doi H., Yoshida K., Mandai T., Matsugami M., Umebayashi Y., Dokko K., Watanabe M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 8248–8257 (2015).
- 2-19) Seki S., Serizawa N., Takei K., Tsuzuki S., Umebayashi Y., Katayama Y., Miura T., Dokko K., Watanabe M., *RSC Adv.*, **6**, 33043–33047 (2016).
- 2-20) Ishino Y., Takahashi K., Murata W., Umebayashi Y., Tsuzuki S., Watanabe M., Kamaya M., Seki S., *Ener. Tech.*, **7**, 1900197 (2019).
- 2-21) Suo L., Hu Y.-S., Li H., Armand M., Chen L., *Nat. Commun.*, **4**, 1481 (2013).
- 2-22) Yamada Y., Furukawa K., Sodeyama K., Kikuchi K., Yaegashi M., Tateyama Y., Yamada A., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039–5046 (2014).

- 2-23) Wang J., Yamada Y., Sodeyama K., Chiang C. H., Tateyama Y., Yamada A., *Nature Commun.*, **7**, 12032 (2016).
- 2-24) Yamada Y., Usui K., Sodeyama K., Ko S., Tateyama Y., Yamada A., *Nature Ener.*, **1**, 16129 (2016).
- 2-25) Saito S., Watanabe H., Ueno K., Mandai T., Seki S., Tsuzuki S., Kameda Y., Dokko K., Watanabe M., Umebayashi Y., *J. Phys. Chem. B*, **120**, 3378–3387 (2016).
- 2-26) Seki S., Serizawa N., Ono S., Takei K., Hayamizu K., Tsuzuki S., Umebayashi Y., *J. Chem. Eng. Data*, **64**, 433–441 (2019).

第3章 溶媒和イオン液体/PEO系ポリマーからなるゲル電解質の特性評価 及びLi-S電池への適用

1. 緒言

S₈とLi金属を正負極に用いたリチウム硫黄(Li-S)電池は、従来のリチウムイオン二次電池(LIB)に比べてエネルギー密度が高く、低コストであるため、次世代型革新蓄電池の候補として期待される。分子状硫黄S₈はLi₂Sへ多段階の放電(還元)反応により、理論容量が1,672 mAh g⁻¹となり、遷移金属系の正極(LiCoO₂、LiFePO₄等)と比較して極めて高い値をとる。しかし、Li-S電池はS₈からLi₂Sへの多段階反応時に反応中間体として生成されるリチウムポリスルフィド(Li₂S_n)が有機電解液中に容易に溶解し、電解液の粘度上昇や負極・正極間の酸化還元シャトル反応等を引き起こすため、実用化には課題が残る¹⁻⁴。近年、このLi₂S_nの溶解抑制のため、室温イオン液体⁵⁻⁷、スルホラン(SL)系の高濃度電解液⁸⁻¹⁰、Glyme系溶媒を用いた溶媒和イオン液体^{11,12}の電解質への適用がでによるLi₂S_nの溶解制御が多く報告されている。これらのLi₂S_n難溶解性電解質は、比較的低いドナー数、ルイス酸/塩基性などの物理化学的性質、またはキャリア塩の著しい高濃度による共通イオン効果として表現される⁸⁻¹³。一方、ポリエチレンオキサイド(PEO)系高分子固体電解質は、Li金属負極の化学的・物理的に安定な電解質として期待される¹⁴⁻¹⁸。PEO系高分子電解質は繰り返しCH₂CH₂O-から構成され、金属Li塩を溶解することで、イオン伝導が発現する。このPEO系高分子電解質にはLi₂S_nがわずかに溶解するが、液系電解質と比べてLi₂S_nの拡散は非常に低く、酸化還元シャトル反応の抑制が予想される。しかし、PEO系高分子固体電解質は、イオン伝導と界面反応でのイオン電荷移動反応が遅いことが知られている。これらの問題を解決するために、高分子固体電解液に溶媒(エーテル系、カーボネート系)を加えたゲル電解質(GPE)が研究されている。我々は、Li-S電池電解質の更なる高性能化に向け、溶媒和イオン液体(SIL)にポリエーテル高分子を導入したGPEを提案し、これはLi₂S_nの溶解/拡散を化学的・物理的側面から相補的に抑制されることが期待された。本章では、GPEの物理化学的および電気化学的特性とLi-S電池の特性について報告する。

2. 実験

2.1 試料調製

全ての電解液は Ar 雰囲気グローブボックス内 ($[O_2] < 1\text{ppm}$, $[H_2O] < 1\text{ppm}$) で調製された。溶媒とイオン液体(SIL)とポリエーテル系高分子電解質の前駆体をそれぞれ調整した後、所定量混ぜ合わせることで GPE を作製した。SIL は Glyme 系溶媒の tetraglyme(G4)と Li 塩の Lithium bis (trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA)をモル比 1 : a ($a = 0.8-1.5$)で秤量・混合し、 $[Li_a(G4)_1]TFSA_a$ ($a=1$: 等モル SIL, $a=1.25$: 高 Li 塩組成 SIL)を得た。イオン伝導性高分子電解質であるポリエーテル系高分子電解質の前駆体として、ポリエーテル系高分子 P(EO/PO)、LiTFSA、光開始剤(2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone)をそれぞれ混合・攪拌した。この時、P(EO/PO)の持つエーテル酸素に対して、Li 塩が $[Li]/[O]=0.2$ の組成で混合、攪拌し、均一な混合溶液を得た。得られた SIL とポリエーテル系電解質の前駆体は重量比 7 : 3、8 : 2、9 : 1 で混合し、均一な GPE の前駆体溶液を得た。得られた均一な GPE の前駆体溶液はガラス板上にキャストした後、厚み 5 mm のテフロンスペーサーで厚み調節し、5 分間、UV 照射することでラジカル重合させ、GPE($[Li_a(G4)_1]TFSA_a$: Polymer = 7:3, 8:2(重量比))を作製した。作製した GPE の表記方法は $SIL_a+polymer$ ($y: 10-y$)とした。

2.2 GPE の熱的性質

調製した GPE の熱特性は Thermo plus EVO2 analyzer (Rigaku) を用いて、熱重量測定/示差熱分析 (TG/DTA) を実施した。TG/DTA 測定は 303.15 K から 753.15 K までの温度範囲で、 10 K min^{-1} の昇温速度の測定条件で実施された。また、同装置を用いて示差走査熱量測定 (DSC) により、調製した電解液の熱推移を調査した。DSC 測定用の試料は、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で Al パンに密閉された。DSC 測定は温度操作として、室温から 173.15 K まで冷却した後、173.15 K から 303.15 K まで加熱し、降温および昇温速度はそれぞれ 10 K min^{-1} で実施された。

2.3 GPE のイオン伝導度

GPE のイオン伝導度 (σ) は、AC インピーダンス分光法 (VSP、Bio Logic) で測定した。全ての測定セルは Ar 雰囲気下のグローブボックス内で GPE 膜は $\phi 12\text{ mm}$ にカットし、ステンレス鋼 (SUS) 電極間に挟み、測定セルに封入した。測定条件は周波数範囲 200 kHz-50 mHz、印加電圧 100 mV、温度範囲 353.15 K-243.15 (降温過程)とした。また各温度においては熱的に安定するまでに少なくとも 90 min 静置してから測定を行った。測定周波数範囲は 200 mV-50 mHz で、印加電圧は 100 mV とした。

3. 結果及び考察

3.1 GPE の外観

Fig.3-1 に作製した GPE の外観を示す。作製したゲル電解質は無色透明の外観であった。また、 SIL_1 : Polymer = 7:3, 8:2, 9:1 組成は液組成が増加するにつれ、力学的特性は低くなることが確認された。特に 9:1 の組成は力学特性が低く、自立成型性が乏しかった。

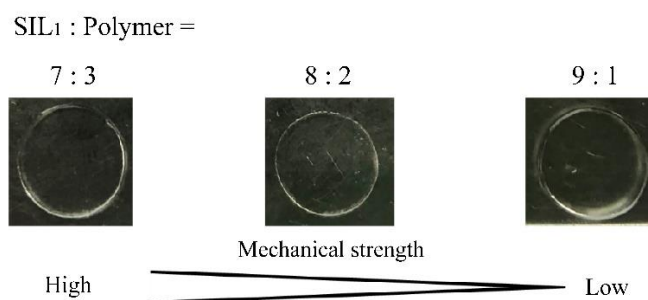


Figure 3-1. Appearance of SIL_1 : polymer=7:3, 8:2, 9:1

3.2 SIL_a +Polymer の熱的性質

Fig.3-2 に SIL_a +polymer の熱重量曲線を示す。GPE の熱重量変化は 2 段階で観測され、GPE を構成する G4、P(EO/PO)、LiTFSA の順で揮発・分解するはずであるが、G4、P(EO/PO)の熱重量減少温度に著しい違いは確認されなかった。GPE の熱安定性は、電解液の Li 塩組成、ポリマーの組成に伴い向上し、言い換えると GPE に含まれる溶媒(G4)量が少ないほど熱安定性が向上した。これにより、GPE 中の G4 と LiTFSA 間の疑似的架橋点が多いほど熱安定性が高くなったと考えられる。

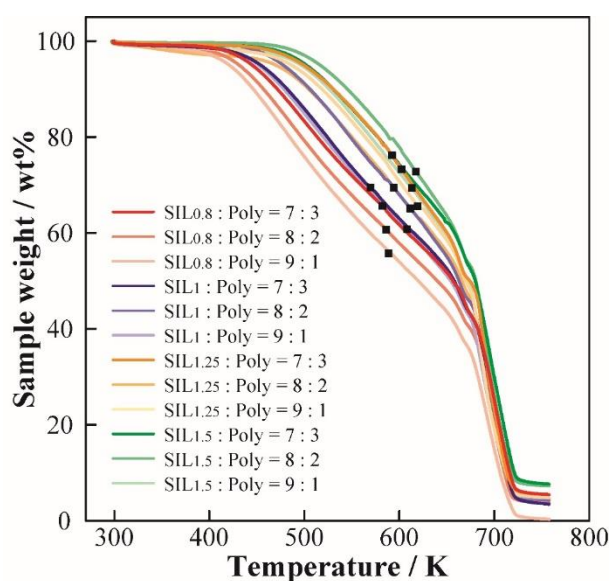


Figure 3-2. Thermogravimetric curves of SIL_a +Polymer

Fig. 3-3 に SIL_a + Polymer および高分子電解質(Li/O=0.2)の昇温時の DSC 曲線(a)と GPE のガラス転移温度(T_g)の SIL_a 組成依存性(b)を示す。全ての GPE は単一の T_g を持つことが確認され、 SIL がポリマー中に均一に導入されていることが確認された。 SIL_a と高分子の混合系(GPE)では、高分子電解質よりも T_g は低温側に移動した。これは高分子相に均一に液相が導入されたことにより、高分子のセグメント運動性を高められたために、溶媒を含まない高分子電解質と比較して、GPE では高分子の自由体積が増加したことが示唆された。各組成の GPE を比較すると Li 塩組成の減少に伴い、GPE の T_g は低温側にシフトした。これは Li^+ と G4/PEO の架橋点が減少したことにより T_g が低下したと考えられる。

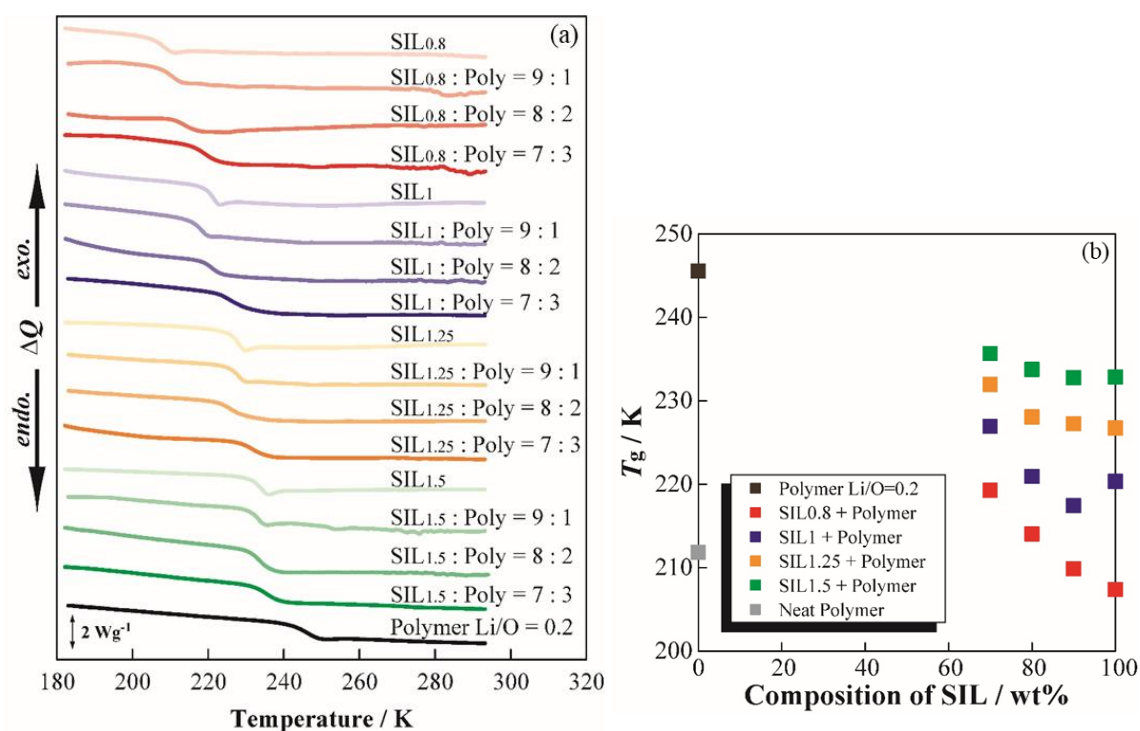


Figure 3-2. Differential scanning calorimetry curves(a) and SIL_a composition dependence of Glass transition temperatures (b) of each SIL_a + Polymer and polymer electrolyte (Li/O=0.2).

3.3 SIL_a+Polymer のイオン伝導度(σ)

Fig.3-3 に SIL_a+Polymer および高分子電解質(Li/O=0.2)のイオン伝導度 σ の温度依存性(a)と SIL_a組成依存性(b)を示す。高分子電解質と比較して、全ての GPE は高い σ 値を示した。また、GPE は塩組成が低いほど、特に低温での σ の向上が確認された。低温での σ の向上は GPE の有す T_g によるものと考えられる。Fig.3-3(b)より、SIL_a組成に伴って高い σ 値を示した。作製された GPE の σ は SILs の粘性に依存し、SILs が電解質中の可塑剤として作用している可能性が考えられた。

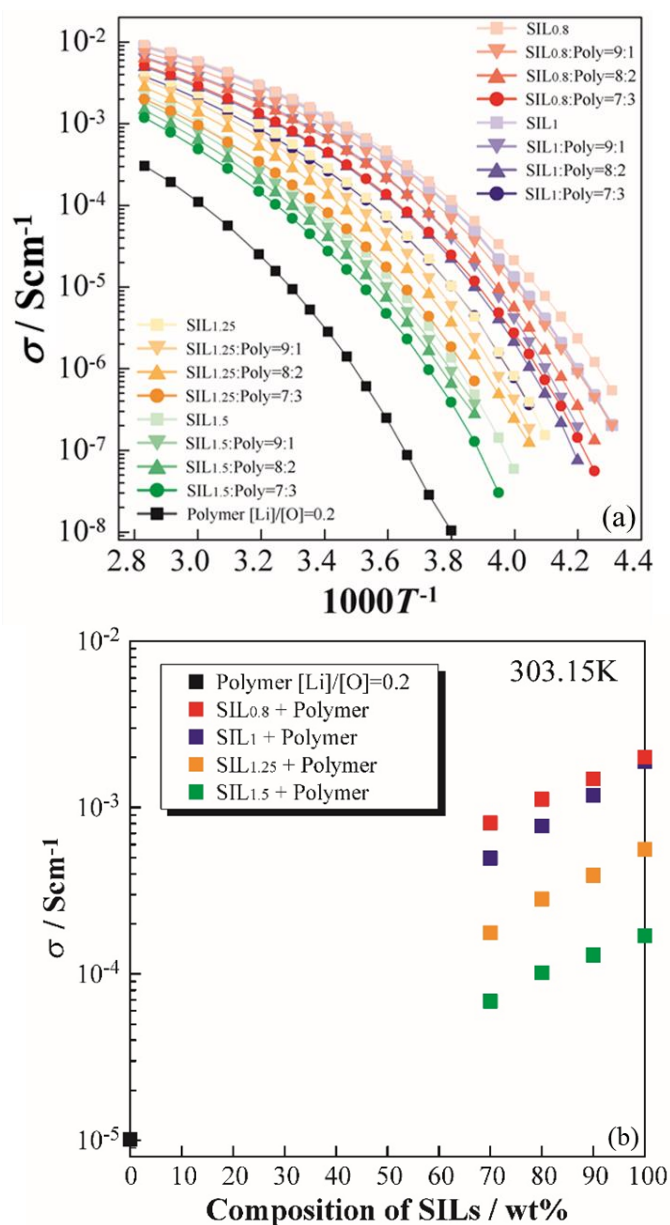


Figure 3-3. Temperature dependence (a) and SIL_a composition dependence (b) of ionic conductivity of each SIL_a+Polymer and polymer electrolyte (Li/O=0.2).

3.4 SIL_a+Polymer のガラス転移温度とイオン伝導度の比較

Fig.3-3 について、以下の VTF 式(3-1)を用いることで理想的なイオン伝導の凍結温度(T_0)を算出した。

$$\sigma(T) = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{B}{(T-T_0)}\right) \quad (3-1)$$

ここで $\sigma(T)$ は温度 T におけるイオン伝導度、 A 、 B は定数である。これらはいずれもガラス形成液体の粘性率(流動性)あるいは緩和時間の温度依存性を表す経験式である。一般的に、ポリエーテル系高分子固体電解質の伝導機構は、高分子中に溶解した Li^+ が、高分子のエーテル酸素との間に疑似的な架橋点を形成し、主鎖のセグメント運動と協同してイオン輸送が発現する。そのため温度低下に伴い σ は徐々に低下し、 T_g を σ の構造的な凍結温度、 T_0 をイオン伝導の凍結温度となる。Fig.3-4 に各 GPE の SIL_a+Polymer の T_0 と T_g の差の SIL_a 組成依存性を示す。 T_g と T_0 は SIL_a 組成と Li 塩濃度の増大とともにその差が開いていく傾向が確認された。したがって、Li 塩濃度の増大に伴い、主鎖のセグメント運動が凍結温度に達したにも関わらずイオン伝導性を持つデカップリングな系に遷移していくことが示唆された。そのため、SIL_a+polymer 系のイオン伝導機構が SIL_a (液相)が支配的であることが示唆された。

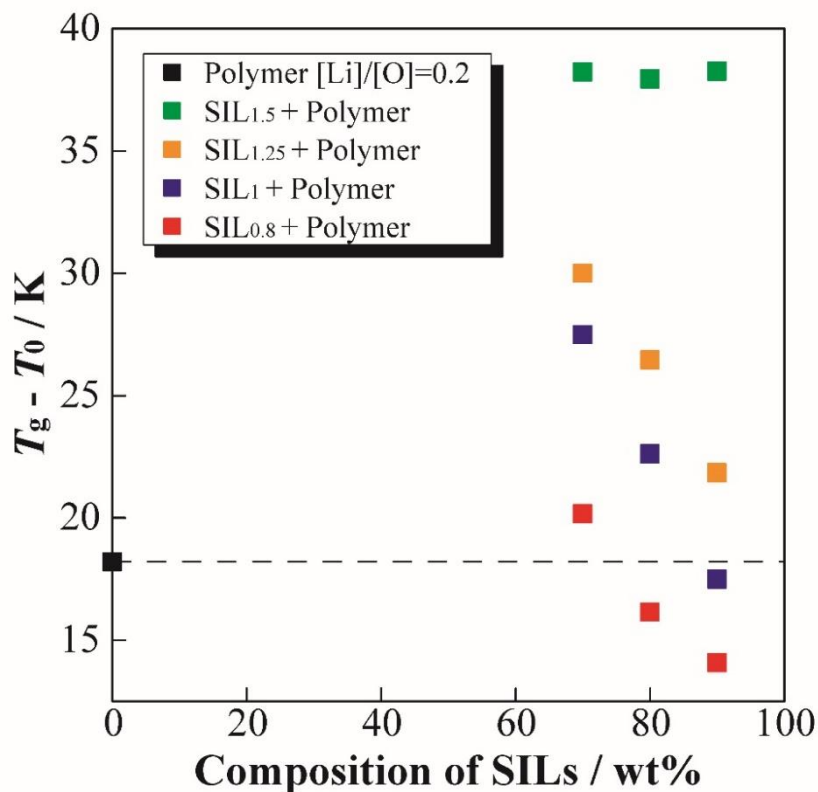


Figure 3-4. T_g and T_0 of SIL_a composition dependence for ionic conductivity of each SIL_a+Polymer and polymer electrolyte (Li/O=0.2).

3.5 GPE を適用した Li-S 電池特性

Fig. 3-5 に $[\text{Li}|\text{SIL}_a + \text{polymer} = 8 : 2 (a=1(a), a=1.25(b))|\text{S}_8]$ セルの定電流充放電曲線を示す。測定条件として、電圧範囲:1.0~3.3V、C/18 レートで測定を行った。 $a=1, 1.25$ 電解質を適用した電池はそれぞれ約 1110 mAhg^{-1} 、約 1060 mAhg^{-1} の放電容量の発現を確認した。しかし、 $\text{SIL}_a + \text{Polymer} = 8 : 2$ 電解質を適用した Li-S 電池は、数回の充放電サイクル経過後に充電電圧が不安定になり、また放電容量よりも高い充電容量を確認した。これは電解質内に Li_2S_n が溶出、拡散により、レドックスシャトル反応が引き起こされたためと考えられた。ゲル化していない SIL 電解液は Li_2S_n 溶出を抑制するため、電解質中にした高分子固体電解質が $[\text{Li}(\text{G4})]\text{TFSA}$ の溶媒和構造を崩す可能性が考えられる。この溶媒和構造を崩す理由として、PEO 高分子はエーテル酸素の溶媒和サイトを持つため、電解液中で Glyme 分子と PEO 高分子が Li^+ 配位を競合的する系であるためと考えられる。

また、ゲル電解質中の高分子マトリックスは $\text{SIL}_a + \text{polymer} = 8 : 2 (a=1, 1.25)$ 組成では Li_2S_n の拡散を抑制できないことが示された。これは $\text{SIL}_a + \text{polymer}$ 電解質は高分子固体電解質を導入する前の SIL_a と同程度のイオン伝導性があることから、 Li_2S_n の移動度も変わらない可能性がある。

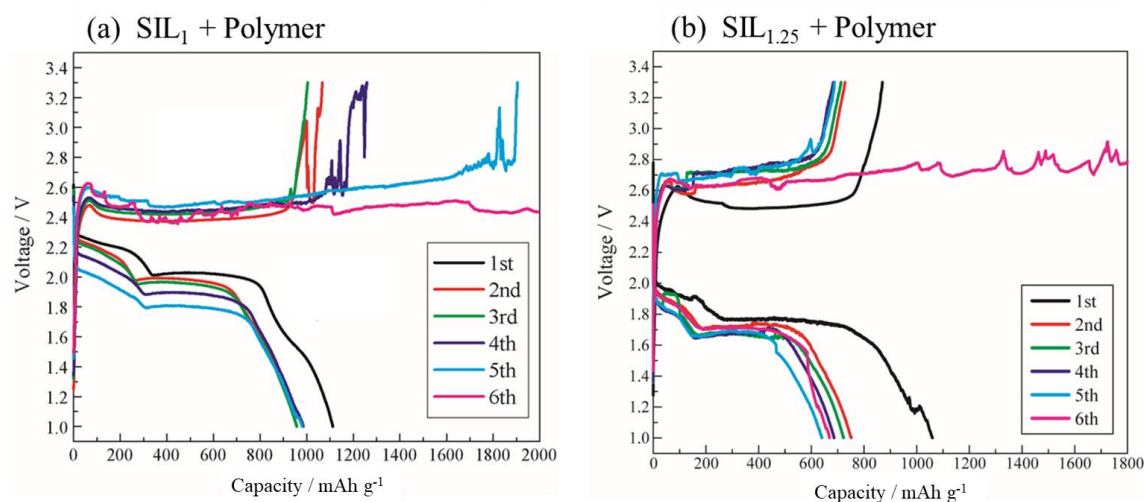


Figure 3-5. Charge/discharge profile of $[\text{Li metal} | \text{SIL}_a : \text{polymer} = 8 : 2 (a=1(a), a=1.25(b)) + \text{polymer} | \text{S}_8]$ cell at 303.15K.

4. まとめ

溶媒和イオン液体 ($[\text{Li}_1(\text{G4})_1]\text{TFSA}_1$ 、 $[\text{Li}_{1.25}(\text{G4})_1]\text{TFSA}_{1.25}$) に高分子を導入した際の物性および電池特性について調査を行った。調査した $\text{SIL}_a+\text{Polymer}$ は全ての組成で単一の T_g が観測され、高分子電解質の T_g よりも低温側に現れた。これは高分子層に均一に液相が導入されたことにより、高分子鎖の運動性を高めたためと考えられる。各組成の GPE を比較すると Li 塩組成の減少に伴い、GPE の T_g は低温側にシフトし、これは Li^+ と G4/PEO ポリマーの疑似的架橋点密度が低下したことにより T_g が低下したと考えられた。 $\text{SIL}_a+\text{Polymer}$ は溶媒を含まない高分子電解質と比較して、高いイオン伝導度を示した。またゲル電解質中のイオン伝導機構は液相が主に支配的になっていると考えられた。 $[\text{Li}|\text{SIL}_a+\text{Polymer}=8:2(a=1, 1.25)|\text{S}_8]$ セルを作製し、定電流充放電試験を実施し、良好な容量の発現を確認した。しかし、 Li_2S_n が溶出、拡散によってレドックスシャトル反応が引き起こされた。PEO 高分子の導入は SIL の溶媒和構造を崩す可能性が考えられた。

5. 参考文献

- 3-1) Rauh, R. D. Abraham, K. M. Pearson, G. F. Surprenant, J. K. Brummer, S. B., *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 523–527.
- 3-2) Manthiram, A. Fu, Y. Chung, S. h. Zu, C. Su, Y. -S., *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11761–11787.
- 3-3) Yanagi, M. Ueno, K. Ando, A. Li, S. Matsumae, Y. Liu, J. Dokko, K. Watanabe, M., *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 170531.
- 3-4) Liu, Y. Elias, Y. Meng, J. Aurbach, D. Zou, R. Xia, D. Pang, Q., *Joule* **2021**, 5, 2323–2364.
- 3-5) Shin, J. H. Cairns, E. J., *J. Power Sources* 2008, 177, 537-545.
- 3-6) Park, J. Yamauchi, K. Takashima, E. Tachikawa, N. Ueno, K. Dokko K. Watanabe, M., *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 4431–4440.
- 3-7) Park, J. Ueno, K. Tachikawa, N. Dokko K. Watanabe, M., *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 20531–20541.
- 3-8) Nakanishi, A. Ueno, K. Watanabe, D. Ugata, Y. Matsumae, Y. Liu, J. Thomas, L. M. Dokko, K. Watanabe, M., *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 14229–14238.
- 3-9) Karaseva, E. V. Kuzmina, E. V. Kolosnitsyn, D. V. Kolosnitsyn, D. V. Shakirova, N. V.: Sheina, L. V. Kolosnitsyn, V. S., *Electrochim. Acta* 2019, 296, 1102–1114.
- 3-10) Liu, J. Marium, M. Wang, B. Ueno, K. Watanabe, M., *Sustain. Energy Fuels* 2021, 5, 1821–1831.
- 3-11) Seki, S. Serizawa, N. Takei, K. Umebayashi, Y. Tsuzuki, S. Watanabe, M., *Electrochemistry* 2017, 85, 680–682.
- 3-12) Dokko, K. Tachikawa, N. Yamauchi, K. Tsuchiya, M. Yamazaki, A. Takashima, E. Park, J. Ueno, K. Seki, S. Serizawa, N. Watanabe, M., *J. Electrochem. Soc.* 2013, 160, A1304–A1310.
- 3-13) Yamada, Y. Yamada, A., *J. Electrochem. Soc.* 2015, 162, A2406–A2423.
- 3-14) Judez, X. Zhang, H. Li, C. González-Marcos, J.A. Zhou, Z. Armand, M. Rodriguez-Martinez L.M., *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 2017, 1956–1960.
- 3-15) Qian, J. Jin, B. Li, Y. Zhan, X. Hou, Y. Zhang, Q., *J. Energy. Chem.* 2021, 56, 420–437.
- 3-16) Marmorstein, D. Yu, T. H. Striebel, K. A. Mclarnon, F. R. Hou, J. Cairns, E. J., *J. Power Sources* 2000, 89, 219–226.
- 3-17) Tao, X. Liu, Y. Liu, W. Zhou, G. Zhao, J. Li, n D. Zu, C. Sheng, O. Zhang, W. Lee, H.-W. Cui, Y. , *Nano Lett.* 2017, 17, 2967–2972.
- 3-18) Song, Y. Shi, Y. Wan, J. Lang, S. Hu, X. Yan, H. Liu, B. Guo, Y. Wen, R. Wan, L., *Energy Environ. Sci.* 2019, 12, 2496–2506.
- 3-19) Wang, Q. Wen, Z. Jin, J. guo, J. Huang, X. Yang, J. Chen, C. , *Chem. Commun.* 2016, 52, 1637–1640.
- 3-20) Chen, J. Henderson, W. A. Pan, H. Perdue, B. R. Cao, R. Hu, J.Z. Wan, C. Han, K. S. Mueller,

- K. T. Zhang, J.-G. Shao, Y., *Nano Lett.* 2017, 17, 3061–3067.
- 3-21) Pei, H. Guo, R. Li, Y. Fang, C. Zhang, Y. Liu, w. Wang, Y. Zie, J., *J. Electrochem. Soc.* 2019, 166, A5215–A5220.
- 3-22) Li, W. Pang, Y. Liu, J. Liu, G. Wang, Y. Xia, Y., *RSC Adv.* 2017, 7, 23494–23501.
- 3-23) Song, J. Wang, Y. Wan, C., *J. Power Sources* 1999, 77, 183–197.
- 3-24) Zaghbi, K. Charest, P. Cuerfi, A. Shim, J. Perrier, M. Striebel, K., *J. Power Sources* 2004, 134, 124–129.

第4章 Na系電解液における自己拡散係数計測およびLi系電解液との 総合的物性の比較評価

1.緒言

近年、SDGsに代表される持続可能社会の実現のため、急速な再生可能エネルギー(太陽光、風力など)の普及・拡大や電気自動車の市場拡大が望まれている。いずれの目的実現にもエネルギーを急速貯蔵・利用できる蓄電池が不可欠であり、現在はLiイオン二次電池がその代表格として期待される。そのため、今後の蓄電池の需要拡大に対応する生産体制・資源確保が重要となるが、資源としてのLi元素には限りがあり、その供給が電池の生産量に影響するため、永続的なLIBの供給は困難である。そのため、Liと比べてクラーク数が約100倍高いNaをキャリアイオンに用いたNaイオン電池(SIB)が期待されている^{1,2,3}。特に、Naは鉱物からだけではなく海水からも精製できるため、材料価格の低減による電池の低コスト化への寄与が期待される⁴。一方で、近年のSIB研究は負極及び正極材料の開発にほとんどの焦点が当てられる⁵。しかし、更なる高性能SIBを開発するためには、Na⁺電解液の物理化学的特性の正確な把握することも併せて重要となる。例えば、これまで報告される有機溶媒を用いたNa系電解液はLi系電解液と比較して低い粘性・高いイオン伝導度等、電気化学デバイスとして有意な情報が示されている^{6,7,8}。Li⁺とNa⁺はそれぞれ1価のカチオンであり、これらの間での差は単純にイオン半径が異なるのみである⁹。しかし、これらの金属塩と溶媒からなる電解液を構成する場合にはイオン半径の差に加えて、電荷密度・ストロークス半径(流体力学的半径)・溶媒和数等などが其々異なることが予想された^{10,11,12}。従って、Na系電解質とLi系の電解質の溶液構造に着目した物性評価を多軸的に行い、その差を明確にする必要があった。従って、本報告では6種の溶媒を用いた1.0 mol kg⁻¹のNa系及びLi系電解液を調製し、電解液物性を総合的に評価した。用いた6つの溶媒としては分子量・誘電率などを基準として汎用的に用いられるEthylene carbonate(EC)、Propylene carbonate(PC)および濃厚電解質等の電解液として報告される γ -butyrolactone(GBL)、*N,N*-dimethylformamide(DMF)、Acetonitrile(AN)、H₂Oを選定し^{13,14,15,16}、これらを用いた。電解質塩として弱いルイス塩基性アニオンを有するMTFSA(*M*=Li, Na)を用いた。作製したNa/Li電解質の物理化学的特性を総括的に比較するため、第一原理計算(DFT)を用いた溶媒-カチオンの相互作用エネルギーの計算、及び実験的な自己拡散係数、密度、粘度、イオン伝導度のデータを系統的に取得した。特に、パルス磁場勾配(PFG)-NMRを用いた自己拡散係数(*D*)測定は、電解質系内のカチオン、アニオン、溶媒の各拡散種を独立して測定することが可能であり、粘度・イオン伝導度に代表されるマクロ物性との比較により、溶液構造(イオンの会合状態)の明確化が期待された^{17,18,19}。一般に電解液を蓄電池に用いる際には、電気化学安定性が最も注目されるが、溶媒和・イオン対の形成、粘度、移動度などの物理的パラメーターも考慮すべき重要な要素である。本報告の最大の特徴は⁷Li、²³Na(cation)、¹⁹F(anion)、¹H(溶媒)の其々の拡散成分をPFG-NMRによって定量的に測定することにあ

る。

一方、有機液体電解質中の ^{23}Na の D をパルス PFG-NMR で測定することは、一般的に難しいとされる。これは、 ^{23}Na は四極子モーメント quadrupole moment (Q ; ^{23}Na : +0.104 Barn、 ^7Li : +0.04 Barn)が高いことに由来して、スピン-格子緩和時間(T_1)、スピンスピン緩和時間(T_2)が短いためである。そのため、有機液体電解質中の ^{23}Na の D 値に関する報告はほとんどない。本研究では、強い PFG 印加後に短時間で渦電流影響を低減できる PFG プローブの導入と短い T_1 、 T_2 に適したパルスシーケンスの適応により、有機電解質中の ^{23}Na の D 測定に成功した。 T_2 が短い試料の D 測定にはシグナルの歪みを引き起こす PFG-probe 自体の Eddy-current を最小限に抑える必要があるが、我々の使用した PFG-probe は 0.35 ms の短い持続時間だった。加えて、一般に PFG-NMR を用いた有機電解液の D 測定には Hahn のパルスシーケンスが用いられるが¹⁸、 T_1 T_2 が短い ^{23}Na 核種には不適であった。そのため、 ^{23}Na の測定は短い T_1 、 T_2 を持つ試料の D を評価する際に使用される stimulated-echo (STE)-mode のパルスシーケンスを適用した^{20,21}。その他の核種には Hahn のパルスシーケンスを用い、全ての核種において正確な D を観測することに成功した。以上より、カチオンの D を含めた Na 系電解質と Li 系電解質の比較の議論が可能となった。本報告では Na 電解液と Li 電解液の比較の観点から、物性を総合的に評価し、SIB を実用化する際の利点を電解質面から抽出することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料調製

この研究では、2種類の電解質塩と6種類の異なる溶媒の組み合わせからなる 1.0 mol kg^{-1} の電解液を使用された。H₂Oを溶媒に用いた電解質以外の電解質は、Ar 雰囲気中で満たされたグローブボックス内で調製された。本実験で使用した材料は電解質塩として $M[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$: TFSA, (キシダ化学株式会社)、6種類の溶媒として Ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), γ -butyrolactone (GBL), *N,N*-dimethylformamide (DMF), acetonitrile (AN), H₂O をそれぞれ使用した。本実験では 1.0 mol kg^{-1} 単位が使用されているため、溶媒と塩のモル比は溶媒の分子量とは異なる。各 1.0 mol kg^{-1} 電解液の溶媒と塩のモル比、および MTFSA のモル濃度 (mol dm^{-3}) を Table5-1 と Table5-2 にそれぞれ示す。

Table 5-1: The molar ratio of salt and solvent in each 1.0 mol kg^{-1} electrolyte.

Salt	AN	DMF	GBL	EC	PC	H2O
1	24.4	13.7	11.6	11.4	9.80	55.5

Table 5-2: The molar concentration of MTFSA salt (mol dm^{-3}) in each 1.0 mol kg^{-1} electrolyte.

	AN	DMF	GBL	EC	PC	H2O
NaTFSA	0.697	0.823	0.960	1.11	1.01	0.871
LiTFSA	0.701	0.828	0.964	1.02	1.12	0.872

2.2 計算方法

密度汎関数理論(DFT)計算は、Gaussian 16 プログラムを使用して実行された。孤立した溶媒の形状と Na/Li カチオン-溶媒錯体は、B3LYP/6-311G**レベルで最適化された。溶媒から Na/Li カチオン-溶媒錯体への分子間相互作用エネルギー(E_{int})は、supermolecule method を使用して B3LYP/6-311G**レベルで計算された。基底関数の重ね合わせ誤差(BSSE)は、相互作用エネルギー計算の counterpoise method によって修正された。孤立した溶媒から複合体を形成するための安定化エネルギー(E_{form})は、 E_{int} と変形エネルギー(E_{def})の合計として計算された。 E_{def} は、錯体形成に伴う分子形状の変形による溶媒分子のエネルギー増加の合計である。各溶媒の体積は、B3LYP/6-311G**レベルで Gaussian 16 プログラムを使用して計算され、100 回の計算から得られた溶媒体積の平均から、最終的な溶媒体積を決定した。

2.3 自己拡散係数測定

自己拡散係数 (D) は、パルス磁場勾配 (PGF) -NMR 法により、PGF 印加下のエコー信号を使用して、測定された。PGF-NMR 測定は、JEOL 製の ECX400 NMR コンソールとパルス磁場勾配プローブを備えた 13.5T 超伝導磁石を使用して行われた。測定温度は JEOL コンソールによって制御された。PGF-NMR 測定では、各電解質を 5 mm (外径) の NMR マイクロチューブ (BMS-005J, Sigemi) に 5 mm の高さまで導入し、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で密封した。溶媒(EC、PC、GBL、DMF、AN、H₂O)、カチオン(Li⁺、Na⁺)、およびアニオン(TFSA⁻)の NMR スペクトルは、¹H、⁷Li、²³Na、および ¹⁹F を使用し、それぞれ 399.8、155.4、105.7、376.7 MHz の周波数によって測定された。 D は、Stejskal-Tanner 式を使用してエコー減衰 (E) を観察することによって得られた。

$$S(g, \delta, \Delta) = \frac{E}{E_0} = \exp\left(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) = \exp(-bD) \quad (4-1)$$

ここで、 γ は測定核の磁気回転比、 δ は強度、 g は PGF の持続時間、 Δ は観測時間である。エコー信号 E の減衰は、固定振幅 g で PGF の持続時間 δ を変化させることによって得られた。渦電流効果は PGF の照射直後から 0.35 ms で消失した。 D 測定は、測定前に熱平衡時間として、30 分間試料を静置した。

2.4 粘度測定

電解質溶液の粘度(η)は、温度調節された Stabinger 型粘度計(Anton Paar, SVM3000G2)を使用して測定した。測定試料は、熱平衡時間として、測定前に少なくとも 15 分間静置された。

2.5 イオン伝導度測定

イオン伝導度(σ)は、[SUS/電解液/SUS]セルを用いて、AC インピーダンス法により測定され、測定条件は周波数範囲 200 kHz-50 mHz、印加電圧: 10 mV、温度 303 K とした。測定試料は、熱平衡時間として、測定前に少なくとも 90 分間静置された。

3. 結果および考察

3.1 溶媒とカチオン間の分子間相互作用エネルギー

希薄電解液中の Na^+ と Li^+ の輸送物性にカチオン-溶媒の相互作用が与える影響を検討するため、DFT 法によりカチオンと溶媒間の相互作用を計算した。Fig. 4-1 に、溶媒の分子量とカチオンと溶媒の複合体が生成する際の安定化エネルギー (E_{form}) の関係を示す。

同一の溶媒における Na^+ と Li^+ の $-E_{\text{form}}$ を比較すると全ての溶媒で Na^+ の方が低い値を示した。一般に 1 価の Na^+ と Li^+ の有効イオン半径はそれぞれ 76pm, 102pm であり、 Na^+ の電荷密度の方が Li^+ より低い。従って、 Na^+ は静電力や誘起力が小さくなり溶媒との相互作用は Li^+ より小さくなると考えられた。 Na^+ と溶媒から構成される複合体の低い $-E_{\text{form}}$ は、 Na^+ の速いリガンド交換速度を意味し、Na 系電解質のイオン伝導度やカチオン輸率、粘性に影響を与えることが示唆された。 Na^+ と Li^+ の複合体の E_{form} 値の差は、全ての溶媒種で比較的小さく (2.60-3.93 kJ mol⁻¹ の間の値)、この差はカチオンの持つ電荷密度によるものと示唆された。6 種の溶媒の $-E_{\text{form}}$ の比較は、DMF が最も高く、 H_2O が最も低かった。また、環状のカルボニル酸素を持つ溶媒種 (GBL, EC, PC) の $-E_{\text{form}}$ はほぼ同じであった。従って、溶媒種による E_{form} の違いは、溶媒の分子量ではなく、むしろ分子構造が関与する可能性が示唆された。

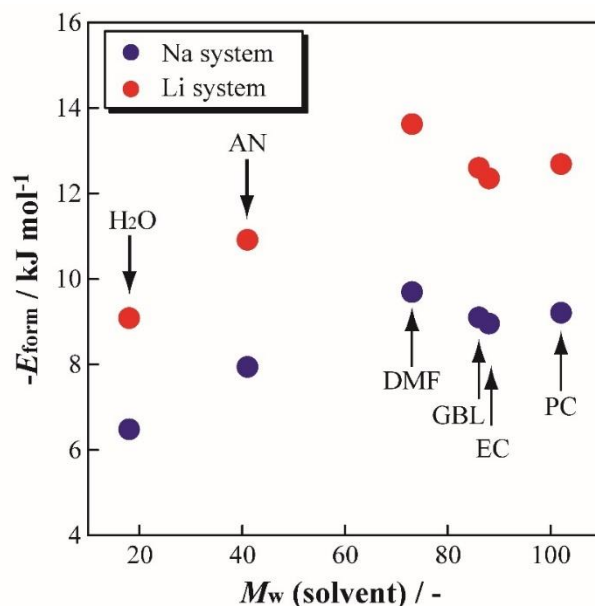


Figure 4-1. Relationship of E_{form} and molecular weight of solvents. E_{form} is the stabilization energy for forming a complex from a single isolated cation and solvent molecule.

3.2 自己拡散係数

PFG-NMRにより、Na/Li電解質中の溶媒・イオンの D をそれぞれ測定し、カチオン種が拡散に与える影響を検討した。NMRの測定核種は溶媒(^1H)、カチオン(^7Li 、 ^{23}Na)及びアニオン(^{19}F)とした。本研究では電解液中に含まれるカチオン、アニオン、溶媒のそれぞれの D の相関関係を含めた議論を行うことに力点を置く。一般に、拡散種の D は自身の濃度、他成分との相互作用、配位形態(i.e.孤立状態、イオン対状態、溶媒和状態)に影響を受ける。PFG-NMRにより測定された D は電解液中の各拡散種の状態の加重平均である。一方、本実験の電解液は 1.0 mol kg^{-1} の濃度であり、これはTable1に示す通り塩1分子に対して概ね10個以上の溶媒が存在する、溶媒量が過剰な組成と解釈できる。Fig.4-2に303Kにおける各成分の D とNa系電解液(a)及びLi系電解液(b)の溶媒分子量の関係を示す。 H_2O 系を除き、電解液中の全ての拡散種の D は溶媒の分子量に伴い拡散種の D は一樣に低くなる傾向を示した。一般にStokes-Einstein式に従う系では、電解液に含まれる各拡散種の D はストークス半径(流体力学的半径)及びマクロな粘性に依存するため、溶媒種の分子量がこれらのパラメーターに寄与していることが示唆された。一般に D は溶媒の分子量だけでなく、電解質を構成するイオン・溶媒の大きさ、形、イオン間相互作用の強さ、コンフォメーションの自由度など種々の要因の影響を受ける。カチオンの D に着目すると、溶媒種に関わらずNa核種はLi核種より高い D を示した。カチオンの D は溶媒和の影響を強く受け、本報告の塩濃度では完全に溶媒和したカチオンの D を観測している。すなわち、Na核種とLi核種の D 値の差は、 Na^+ のストークス半径は Li^+ より小さいためと考えられる。また、溶媒およびアニオンの D に着目すると、カチオンと同様にNa電解質系の D はLi電解質系より高かった。アニオンと溶媒間の相互作用は比較的弱いと推察され、アニオンの D は系内の粘性及びカチオンとの相互作用に影響を受けると考えられる。本研究の場合には、主にTFSA $^-$ と Na^+ または Li^+ 間の相互作用が、Li系とNa系のアニオンの D に明確な差を与えたと考えられた。本報告の場合には過剰量の溶媒が存在する電解液系であるため、電解液中の溶媒の D には遊離した溶媒単分子の拡散が強く反映しており、一般的なマクロな粘性と相関している。しかし、溶媒の D はカチオン種の違いにより明確な差が観測された。溶媒が過剰に存在する 1.0 mol kg^{-1} の電解液系でも、溶媒とカチオンの相互作用は電解液の D に影響を与えることが示された。一方、電解液の各拡散種の D の順序に注目すると、 H_2O を除き、その順序は溶媒>アニオン>カチオンだった。一方で、 H_2O を溶媒に用いた電解液では、拡散種の D の順序は溶媒>カチオン>アニオンであり、有機電解液系と比較してカチオンとアニオンの D の順序が逆転した。電解液中の各拡散種の D の順序は主に拡散種の平均的なストークス半径の大きさによる。 H_2O を溶媒に用いた電解液系のカチオンとアニオンの D の順序は、アニオンのストークス半径の増大によりものと考えられる。 H_2O の水素原子の大きい正電荷が $\text{H}_2\text{O}-\text{M}^+$ だけでなく、 $\text{H}_2\text{O}-\text{TFSA}^-$ に強い相互作用を引き起こしたと考えられる。電解液中の H_2O とアニオンの相互作用はこれまで詳しく調査されていないが、アニオンの D に大き

な影響を与えている可能性がある。

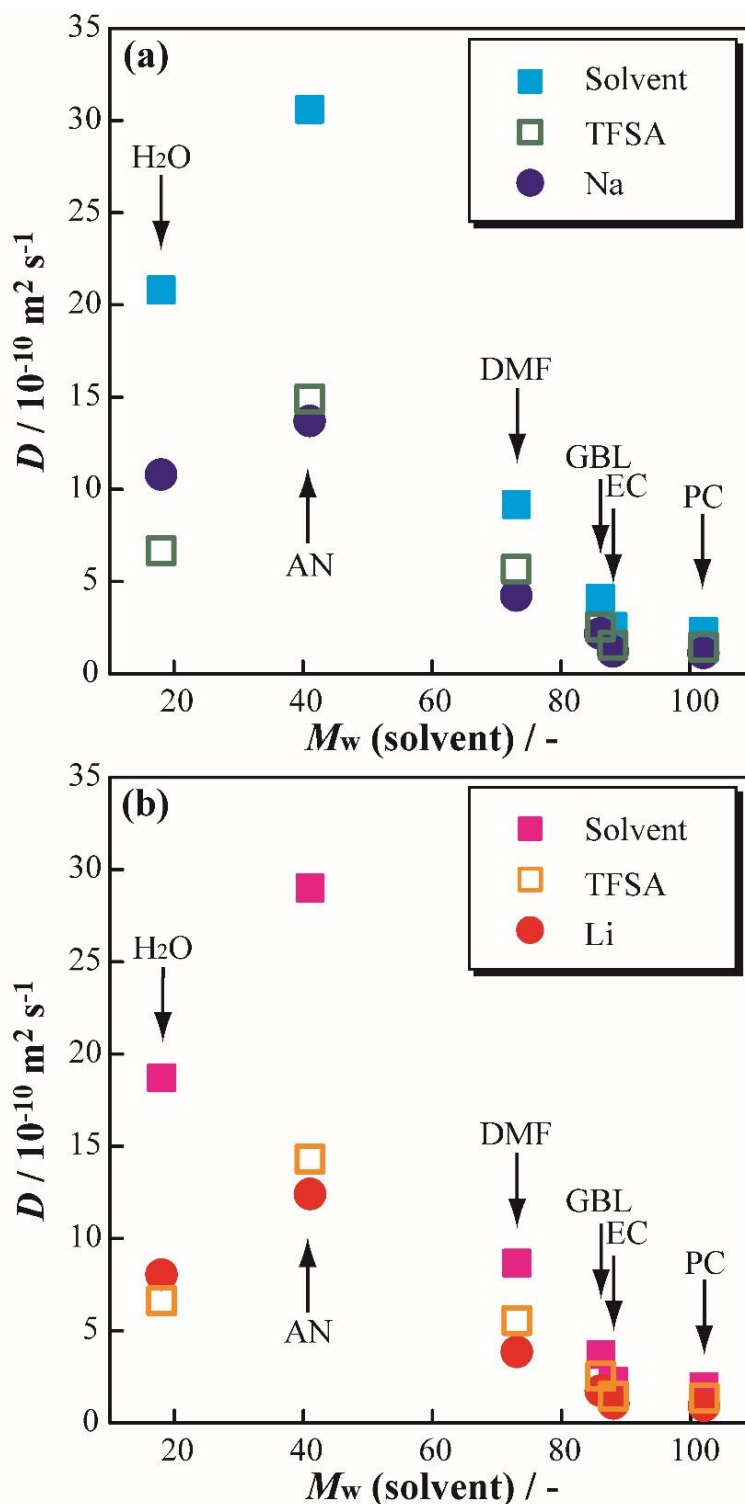


Figure 4-2 Relationship of molecule weight of solvent species and self-diffusion coefficients of cations, anions, solvents in Na-based electrolytes(a), Li-based electrolytes(b) using PFG-NMR measure at 303 K.

3.3 カチオン輸率

カチオン輸率は電解質内で輸送される全電荷の移動に対するキャリアーイオンの移動度の割合であり、電解質のイオンの輸送特性を特徴付ける重要なパラメーターである。カチオン輸率の評価は実際に電池動作時と電解質状態に近い条件で、簡易に測定できるため、直流分極法・インピーダンス計測等の電気化学的手法が多く報告されている。PFG-NMR による D から算出されるカチオン輸率は、静的環境下における電解液物性として評価される。本報告で取り扱う一般的な電解液濃度では、PFG-NMR 法により得られたカチオン輸率は、電気化学的手法から得られる値とほぼ同等の値を示す。本研究では PFG-NMR 測定により実験的に得られた D の値を用いて、見かけのカチオン輸率(t_+)を次式によって算出した。

$$t_+ = D_{\text{cation}} / (D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}}) \quad (4-2)$$

ここで D_{cation} 、 D_{anion} はそれぞれ PFG-NMR によって測定された M^+ 、TFSA $^-$ の自己拡散係数である。Fig.4-3 に 303 K における溶媒の DFT 法により算出された $-E_{\text{form}}$ と各電解質において計算された t_+ の関係を示す。Na 電解液の t_+ は同じ溶媒種を用いた Li 系電解液より一様に高い値を示した。また、算出した t_+ と DFT 計算により算出した $-E_{\text{form}}$ には、 H_2O 系を除いた電解液で直線関係が見られ、 $-E_{\text{form}}$ 値が低いほど t_+ が高くなった。従って、 t_+ はカチオン-溶媒間の相互作用の影響を受ける。また H_2O 系が直線より高い t_+ を示す理由は H_2O とアニオンの相互作用によりアニオンの D が低くなったためと考えられた。

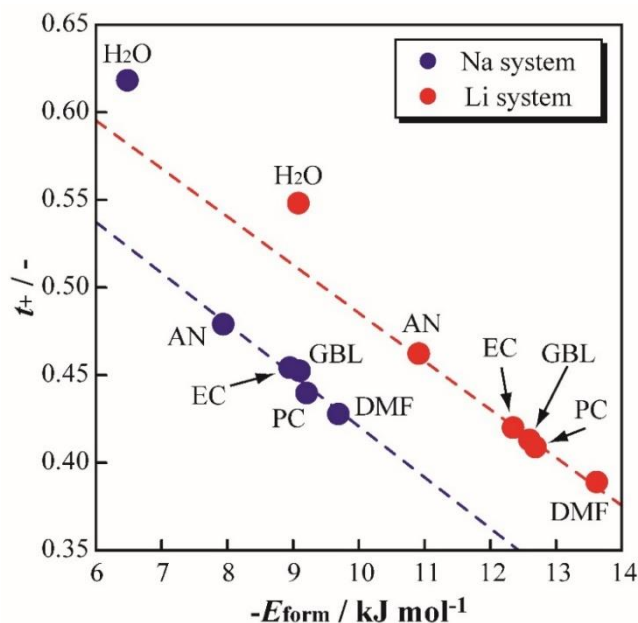


Figure 4-3 Relationship of dielectric constant of solvents and apparent cation transport number in each electrolyte at 303 K. Apparent cation transport numbers were estimated experimental self-diffusion coefficient value using PFG-NMR measurement.

3.4 溶媒基準の拡散半径(R)

系全体の流動性を示す D_{solvent} とその中の伝導種となる D_{cation} 及び D_{anion} は全ての溶媒種に関して一義的に線形関係を示し(Fig. 4-4)、主に溶媒の拡散に伴いイオンの拡散速度が決まると理解できる。

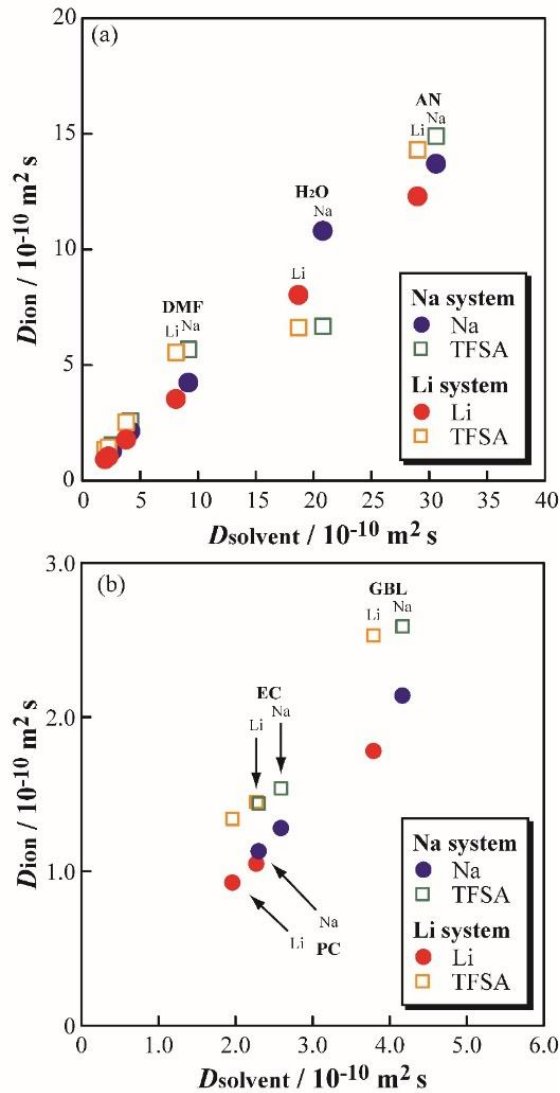


Figure. 4-4. Relationship of self-diffusion coefficient of solvent and ion in each electrolyte at 303 K.

本研究で用いた電解液の濃度は全て 1.0 mol kg^{-1} の溶媒過剰系であるため、一般的な Stokes-Einstein 式

$$D = \frac{kT}{\pi\eta cr_s} \quad (4-3)$$

に従う D が溶媒・イオン共に得られるはずである。ここで、 k はボルツマン定数、 η は粘度、

c は定数、 r_s はストークス半径である。定数 c は slip と stick 境界条件であり、それぞれ理論的に 4-6 の値を取る。更に、式 (3) を用いて、溶媒・イオンそれぞれの溶媒和半径を考慮した半径比 (ion/solvent) を R とし、以下の式 (4) として定義した。

$$\frac{D_{solvent}}{D_{ion}} \approx \frac{r_s^{ion}}{r_s^{solv}} = R \quad (4-4)$$

ここで r_s^{ion} 、 r_s^{solv} はそれぞれイオンと溶媒のストークス半径であり、 R はストークス半径比を評価する半定量的尺度と言い換えられる。Fig.4-5 に 303K における DFT 法により算出された溶媒分子の体積と各電解液の R の関係を示す。H₂O を除き、カチオンの R はアニオンのそれよりも常に大きな値を示した。一般的に溶媒及びカチオンは互いに強く相互作用 (溶媒和) することにより、Stokes 半径を大きくする。一方、アニオンは解離後の溶媒との相互作用は小さく (i.e.カチオン-アニオン間の相互作用が最も大きい)、Stokes 半径の変化も小さいと考えられ、得られた R と矛盾しない。加えて、 R は溶媒分子の体積に伴い一様な低下傾向を示した。カチオンの影響に着目すると、溶媒種に依らず常に Li 系の方が Na 系よりも高い R を示した。Li⁺のストークス半径は Na⁺より大きいこととなり、水系電解液におけるアルカリ金属イオンのストークス半径に関する報告結果と一致している²¹。アニオンの影響に着目すると、溶媒分子の体積に伴い R は若干の減少傾向を示し、溶媒の Stokes 半径の変化の影響が相対的に小さくなったためと考えられる。言い換えると、アニオンの R はアニオンの特性を反映するものではなく、主に r_s^{solv} の変化を反映するパラメータであると言える。一方、H₂O の場合には溶媒との配位は非常に強いためカチオンの R の変化は見られなかったものの、アニオンの変化は大きい傾向を示した。上述したカチオン輸率の結果と同様に H₂O-アニオン相互作用の存在により傾向の違いが見られたと考えられる。

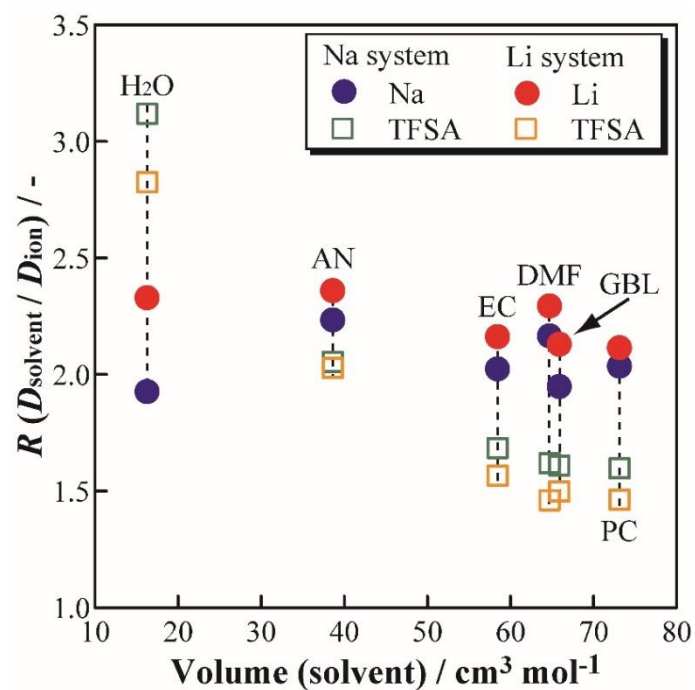


Figure 4-5 Relationship of viscosity and Stokes radii ratio(R) of the cations (Na^+ , Li^+) and anions (TFSA^-) relative to the solvent in each electrolyte. The R values were calculated as the ratios of the diffusion coefficient of the solvent to those of the ions; i.e., $R_{\text{Na}}=D_{\text{solvent}}/D_{\text{Na}^+}$, $R_{\text{Li}}=D_{\text{solvent}}/D_{\text{Li}^+}$ and $R_{\text{TFSA}^-}=D_{\text{solvent}}/D_{\text{TFSA}^-}$.

3.4 自己拡散係数と粘度及びイオン伝導度の関係

電解液を構成する溶媒・イオンの拡散速度と、液体分子の摩擦力を表す粘性の関係を整理する。Fig.4-6 (a)に 303K における各電解質の自己拡散係数 D と粘度の逆数 (η^{-1}) の関係を示す。本研究の場合、全ての電解液の塩濃度は 1.0 mol kg^{-1} と、溶媒 x : 電解質塩 $1-x$ のモル分率は $x=0.90$ 以上であり、 η は主に遊離溶媒の影響により決定されるパラメータとなる。

溶媒単体の拡散に着目すると、 D_{solvent} と η^{-1} の間には概ね直線関係が見いだされ、全ての電解液構成種でその直線性は維持された。 H_2O を除き、電解液の各拡散種の D の序列は $D_{\text{solvent}} > D_{\text{anion}} > D_{\text{cation}}$ を示した。また、 D_{solvent} と D_{cation} は概ね平行の関係が得られたが、 D_{solvent} は M^+ -溶媒の相互作用によるストークス半径の増大に伴う遅い拡散成分 (D_{cation} とほぼ一致) 及び遊離溶媒の速い拡散成分の合算値を反映する数値と考えられる。一方で、 D_{anion} は D_{solvent} または D_{cation} と平行の関係を示さず、解離イオンとしての相互作用の弱さを示唆するものである。一方、同一溶媒に LiTFSA 及び NaTFSA を同一濃度で溶解させた場合、Na 系の方が常に高い η^{-1} (低い η) 及び D (solvent, cation, anion) を示し、相互作用エネルギーの大小とも相関する結果である。拡散特性と粘性の概ねの相関は確認されたものの、この関係がイオン伝導度に対しては成立する必然性は無い。従って、イオンと溶媒の相互作用は溶媒により異なり、イオンの輸送特性が変化する可能性がある。故に、塩の解離特性を評価するため、イオン伝導度と各 D の関係を調べた。Fig.4-6 (b)に 303K における各電解質の自己拡散係数 D とイオン伝導度 (σ) の関係を示す。 H_2O を除いて、全ての構成成分において一義的な直線関係が確認された。また、上述した η^{-1} 及び D と同様に、常に Na 系は Li 系より高い σ を示した。すなわち、カチオン種の変更に伴う σ の変化は、金属塩の①カチオン-アニオンの相互作用、②カチオン-溶媒の相互作用大小に支配されたと考えられる。相対的に高い σ が H_2O を溶媒とした際には確認された。一般的な有機電解液の場合、イオン伝導は溶媒和したカチオン及び解離したアニオンの運動性を反映したものとなるが、水系電解液にはこれに加えて H_2O 間でのプロトン移動に伴う伝導が加味されることにより高い σ が確認された可能性がある。

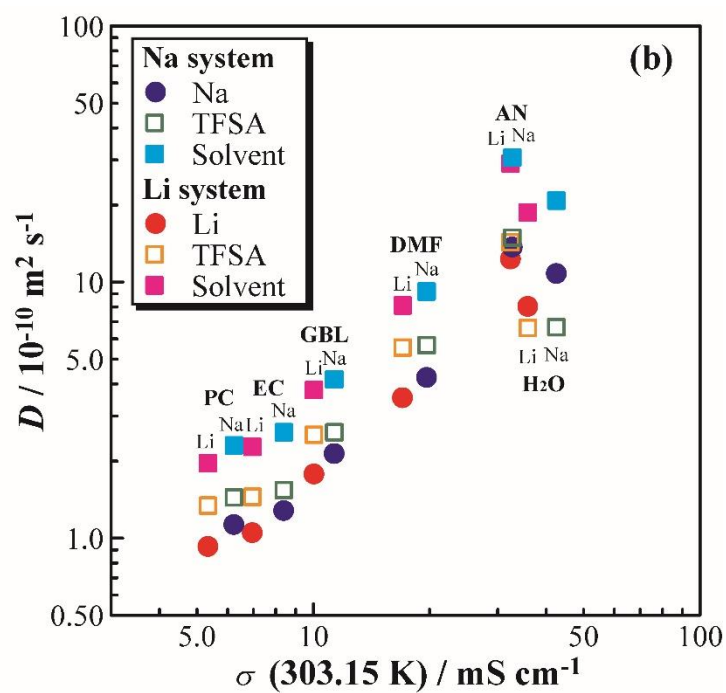
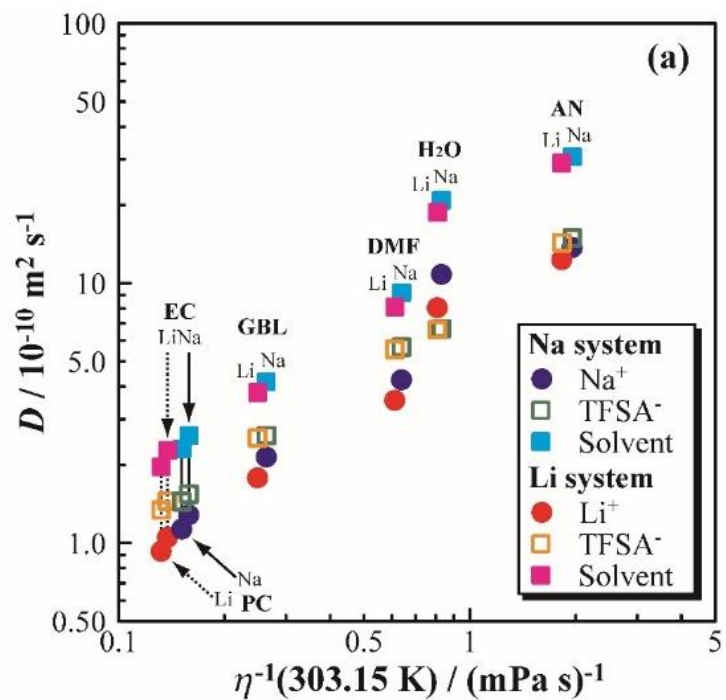


Figure 4-6 Relationship between the self-diffusion coefficient and the inverse of viscosity(a) and molar conductivity(b) in each electrolyte at 303K.

3.5 解離度

電解質の解離・会合状態の調査は、カチオン/アニオン種が変化した際のイオン伝導のメカニズム理解のためには非常に重要である。調製した電解液の解離特性を評価するため、Fig.4-7(a)に 303K における各電解質の η と当量イオン伝導度(A_{imp})の関係を表す Walden plot を示す。 A_{imp} は各 1.0 mol kg^{-1} 電解質の σ と密度(Table5-3)により算出された。また、電解質塩が完全に解離する 1.0 M KCl 溶液を Ideal line として Fig. 4-7(a)に併せて示す。

一般に電解質中の塩の解離度が大きくなると最大で理想線(100%の解離状態)となる。検討された電解質は理想線より下にプロットが存在し、完全に解離していないことが確認された。水系を除き、有機電解液は理想線に対して、平行にプロットされ、Walden plot による解離度の大きな違いはないことが確認された。また、AN を除き、Na 系と Li 系を比較すると、Na 系の方が若干理想線に近く、Na 系電解液の解離度が若干高いことが確認された。AN を溶媒に用いた Li 系電解液では、Na 系より高い解離度が確認された。これは AN 溶媒と Na^+ の相互作用(E_{form})が比較的弱いため、溶媒による Na 塩の解離が促進されにくかった可能性がある。水系に注目すると、有機電解液系より理想線に近づき、高い解離性が確認された。

Table 5-3: The density of each 1.0 mol kg^{-1} electrolyte at 303 K.

	AN	DMF	GBL	EC	PC	H ₂ O
NaTFSA	0.9081	1.0720	1.2508	1.4495	1.3203	1.1357
LiTFSA	0.9024	1.0651	1.2414	1.4378	1.3101	1.1222

解離性のもう一つの評価方法として、各電解質の A_{imp} と PFG-NMR により測定された D により見かけの解離度 α を算出し、調製した電解液の解離度の比較を行った。 α の算出するため、PFG-NMR により測定された D からイオン伝導に寄与しない成分を含むモルイオン伝導度(A_{NMR})が以下の Nernst-Einstein の式により算出された。

$$\sigma_{\text{NMR}} = \frac{e_0^2 N}{kT} (D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}}) \quad (4-5)$$

ここで、 e_0 は電解液中のキャリアイオンの電気素量(1.602×10^{-19} C)、 N はアボガドロ数($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)、 k はボルツマン係数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)である。一般に(5)式で算出される A_{NMR} は電解液中の電荷を持つ解離(溶媒和)したイオンだけでなく、伝導に寄与しないイオン対や三重イオンなどの減衰因子を含む可能性があり、 D はそれぞれの状態での加重平均として評価される。従って、AC インピーダンス法で観測される当量イオン伝導度 A_{imp} より高い値を示す。 A_{NMR} と A_{imp} を用いて α は以下の式より定義する。

$$\alpha = \frac{A_{\text{imp}}}{A_{\text{NMR}}} \quad (4-6)$$

α は、様々な電気化学デバイスに寄与する電解質活性の重要な情報としても認識される。Fig.4-7(b)に、溶媒の誘電率 ($\epsilon_r(\text{solvent})$) と α の関係を示し、検討された全ての電解質は解離度が 60~90% ($\alpha=0.6\sim 0.9$)であることが確認された。

α は水と AN を除いた電解液において、Na 電解液の方が Li 電解液よりわずかに高い値が観測された。この結果は、Fig.4-7(a)の Walden plot の結果とも相関する。DFT(6-311+G*/B3LYP)計算により、NaTFSA は LiTFSA よりイオン対の解離エネルギーが弱いことが報告されており²²、Na 電解液の高い解離度は MTFSA の解離エネルギーの差による影響を受けた可能性がある。また、Fig.4-7 (a)の Walden plot の結果と同様に、AN を溶媒に用いた Li 系電解液は、Na 系より高い α が確認され、これは溶媒-カチオン間の E_{form} によるものと考えられた。これにより、AN を溶媒に用いた Na 電解液は、同濃度の Li 電解液より溶媒和イオンの絶対量が減少するため、 η から予測される σ より比較的低い値を取るべきである。H₂O を溶媒に用いた電解液の α は、検討した電解質系の中で最も高く、Na・Li 系でほぼ同様の α 値を示した。先述の通り、H₂O 系電解液の場合には H₂O-アニオン間の相互作用も強い可能性があり、大きな溶媒和エネルギーにより、塩の解離性が上昇した可能性がある。加えて、H₂O のプロトン伝導の影響も A_{imp} の上昇に加味され、結果としてイオンの解離性を過大に評価した可能性がある。

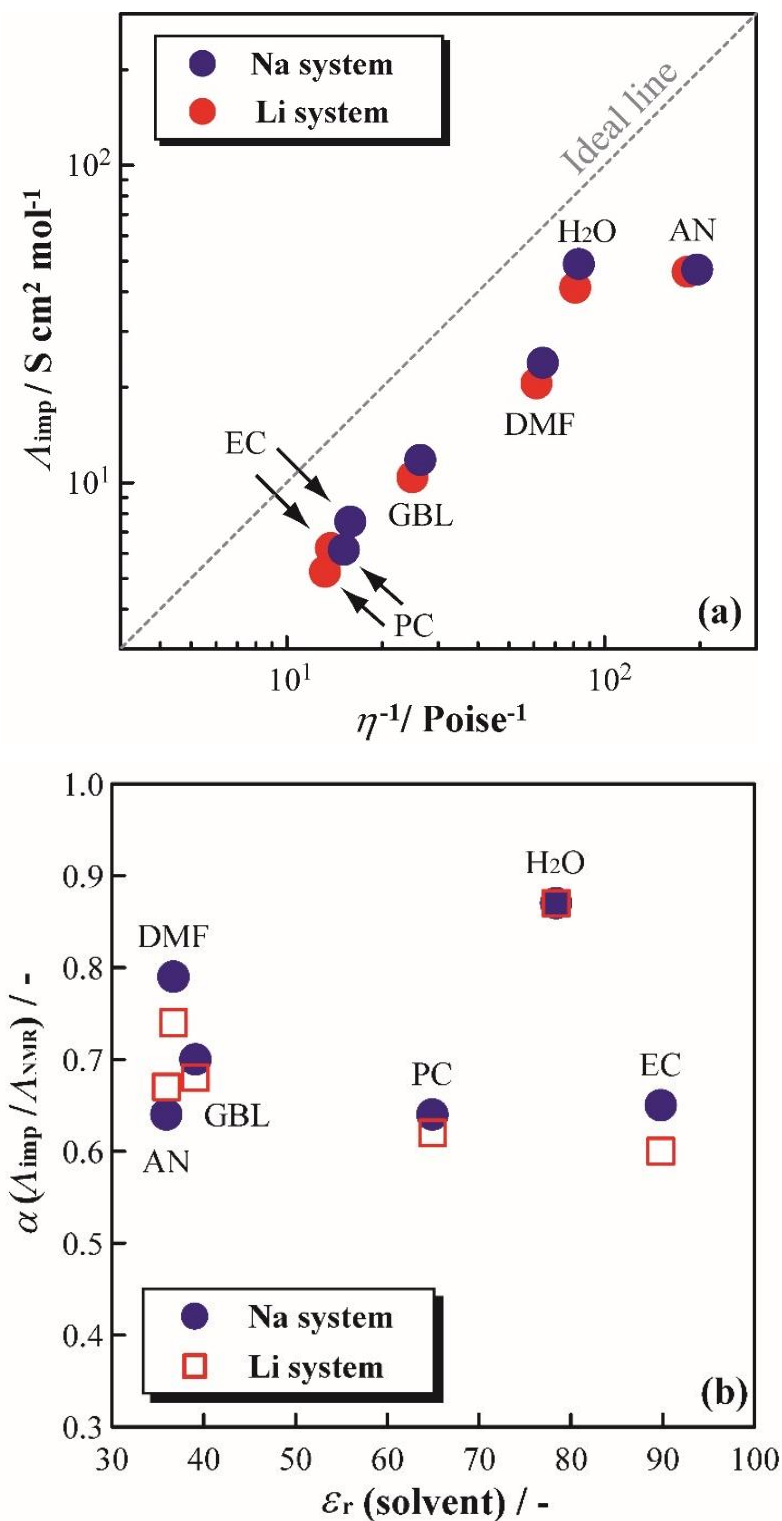


Figure 4-7: Walden plots of each electrolyte at 303 K (a), and Relationship of relative permittivity of solvents and dissociation degree ($\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$) calculated by impedance and PFG-NMR measurements of each electrolyte at 303K(b).

4. まとめ

本章では5種類の有機溶媒とH₂Oの1.0 mol kg⁻¹濃度における電解質の自己拡散係数(D)、粘度(η)、イオン伝導度(σ)について調査した。また、DFT計算により、カチオン-溶媒の複合体形成による安定化エネルギー(E_{form})を評価した。これらの結果は、Na系電解液とLi系電解液を並行して研究された。Na系電解液の $-E_{\text{form}}$ はLi系よりも常に低く、検討した有機溶媒およびH₂O中では、Na⁺と溶媒の相互作用がLi⁺と溶媒の相互作用よりも弱いことが示唆された。電解液中の自己拡散係数の比較では、 D_{Na} はいずれの系において D_{Li} より常に大きく、これはNa系では溶媒から受ける影響が少ないためと思われる。また、AN溶液を除くNa系では、イオン解離度がわずかに小さく、Na系でのイオンペア形成(カチオン-アニオン)の弱さが示唆された。Na系電解液のこれらの結果はLi系電解液と比較して、イオン伝導体として有意な性質を示すものであり、Naイオン電池の実現に貢献するものである。

5. 参考文献

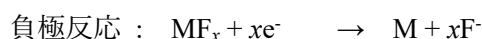
- 4-1) C. Delmas, J. Braconnier, C. Fouassier, P. Hagemuller, *Solid State Ionics*, 1981, **3-4**, 165-169.
- 4-2) N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, *Nat.Mater.*, 2012, **11**(6), 512-517.
- 4-3) A. Kamiyama, K. Kubota, T. Nakano, S. Fujimura, S. Shiraishi, H. Tsukada, S. Komaba, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**, 135-140.
- 4-4) Nagmani, D. Pahari, P. Verma, S. Puravankara, *J.Energy strage*, 2022, **56**, 105961.
- 4-5) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11636–11682.
- 4-6) K. Kuratani, N. Uemura, H. Senoh, H. T. Takeshita, *J. Power Sources.*, 2013, **223**, 175-182.
- 4-7) M. Okoshi, Y. Yamada, A. Yamada, H. Nakai, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, **160**(11), A2160
- 4-8) S. Seki, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, K. Takahashi, Y. Ishino, M. kato, E. Nozaki, H. Watanabe, Y. Umebayashi. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, A542.
- 4-9) R. D. Shannon, *Acta Crystallor.*, 1976, **A32**, 751.
- 4-10) K. Hayamizu, Y. Chiba, Y. Haishi, *RSC Adv.*, 2021 **11**, 20252–20257.
- 4-11) T. A. Pham, K. E. Kweon, A. Samanta, V. Lordi, J. E. Pask, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 21913–21920.
- 4-12) A.V. Cresce, *et. al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 574-586 (2017).
- 4-13) R. Tatara, S. Nishimura, Y. Okamoto, K. Ueno, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 15800–15811.
- 4-14) K. Fujii, H. Wakamatsu, Y. Todorov, N. Yoshimoto, M. Morita, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 17196–17204.
- 4-15) Y. Yamada, K. Furukawa, k. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5039–5046.
- 4-16) Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, A. Yamada, *Nat Energy*, 2016, **1**, 16129.
- 4-17) K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, C. G. Martinez, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 519-524.
- 4-18) V. L. Martins, N. S. Ramirez, M. C. C. Ribeiro, R. M. Torresi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 23041
- 4-19) C. Zhang, K. Ueno, A. Yamazaki, K. Yoshida, H. Moon, T. Mandai, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 5144–5153.
- 4-20) K. Hayamizu, Y. Aihara, N. Machida, *Solid State Ion.* 2014, **259**, 59-64.
- 4-21) K. Hayamizu, Y. Terada, K. Kataoka, J. Akimoto, T. Haishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 23589-23597.
- 4-22) E. Jonsson, P. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 10774–10779.

第5章 フッ化物イオン導電性高分子電解質の創製及び 全固体フッ化物シャトル電池への適用

1. 緒言

電気自動車や再生可能エネルギー発電の貯蔵用電源などの用途として、二次電池の更なる性能の向上が期待されている。現在、高いエネルギー密度や長いサイクル特性を持つとして Li イオン電池が広く使用されているが、材料設計の観点から、現状からの著しい性能向上の見込みは薄く、新しい電池系の開発が必要である¹⁻³。近年、従来の LIB に代わる電池システムとして、より高いエネルギー密度を有するフッ化物シャトル電池が注目されている⁴。一般に、FSB は金属フッ化物 (MF_x) と金属元素 (M') をそれぞれ正極と負極として構成される (M と M' は異なる金属元素)⁵。FSB における充放電反応を次のように進行する。

(discharged state) (charged state)



FSB は、フッ化物 (F^-) をキャリア種とするイオン伝導と多価金属電極での安定した酸化還元反応により動作し、充放電サイクル中に高電圧の多電子移動反応を示す。 MF_x 化合物は低分子量であるため、電極活物質として高いエネルギー密度を有する。しかし、従来のフッ化物塩は強い電気陰性度を示すため、イオン解離が阻害される。そのため、 F^- のイオン伝導度の向上が求められている。 F^- イオン伝導を制限する問題を克服するためには、電解質溶液中に高いイオン伝導を実現するのに十分な濃度の MF 塩が必要となる^{6,7}。一般に、 MF 塩は電気陰性度由来する格子エンタルピーが非常に大きいため、誘電率に関わらず極性有機溶媒に溶解しにくく、望ましい F^- 濃度を実現することが困難であった。この問題を回避するために、FSB 用電解質として MF 塩を含まない無機固体電解質系が提案されている。Reddy と Fichtner は $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ 電解質を用いて、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を超える比較的高いイオン伝導度と 423K での $[\text{MF}_x | \text{Ce metal}]$ セルの充放電動作について報告している⁸。しかし、無機固体電解質系では室温でのイオン伝導度が低いため 423K 以上の作動温度を必要とし、用途が制限される。また、無機固体電解質は電極との界面抵抗、電解質内の粒界抵抗による内部抵抗、薄膜時での機械的強度などの多くの課題が存在する⁹。このような背景から、近年、 MF 塩を解離させるため、アニオンアクセプター (AA) を含む FSB 電解液が開発されている¹⁰。AA の多くは 3 級ホウ素化合物で、 F^- を選択的に捕捉し、 MF 塩を有機溶媒に十分溶解させることができる。液体電解質系を用いた FSB の基本的な充放電動作は報告されるが、実用化に向けては電極活物質の溶解や動作メカニズムの研究が必要である。

一方で、ポリエチレンオキシド (PEO) と金属塩からなる高分子固体電解質が多く研究されている^{11,12}。PEO のエーテル酸素は双極子相互作用によって M^+ と配位することができ、 M^+ は PEO 鎖のガラス転移温度 (T_g) 以上でのセグメント運動によって協同的に伝導する¹³。高分子電解質は、高い柔軟性と優れた機械的特性を示し、薄膜状態であっても固体電極の間

に適切な界面を容易に形成することができる。また、PEO系高分子固体電解質は、 Li^+ 輸率は0.1 [-]以下であり、カチオン伝導体として不利な特性が知られているが、言い換えれば、FSB用の電解質としてPEO系高分子固体電解質の適用は高いアニオン輸率(F輸率： t_{F})が期待される。しかし、ポリマーマトリックス中での金属フッ化物塩の溶解度及びAAの効果についての検討はほとんどされていない。本研究では、PEO系高分子、MF塩、およびAAからなるF導電性固体高分子電解質について検討した。異なるMF塩 (LiF および NaF) およびAA濃度がPEOマトリックスに及ぼす影響を熱および電気化学的測定により精密に解析し、加えて、AA種の選定、FSBに固体高分子電解質を適用した電池特性について調査した。

2. 実験方法

2.1 試料調製

全てのフッ化物伝導高分子固体電解質は Ar 雰囲気グローブボックス([O₂] < 10 ppm, dewpoint < 193.15 K, Miwa Mfg Co., Ltd.)内で調製された。電解質の構成はポリマーマトリックスとして P(EO/PO) acrylate macromonomer (EO: ethylene oxide, PO: propylene oxide, ratio of EO:PO = 8:2, M_w :ca.8,000)、電解質塩として XF (X=Li, Na, [Li]/[O]=0.02, [Na]/[O]=0.4)、光架橋開始剤として DMPA(0.001 wt% based on P(EO/PO))として調製された。そこに、アニオンアクセプター(AA)として 2,4,6-trimethoxyboroxine (C₃H₉B₃O₆:TMBX)、2,4,6-triphenylboroxin (C₁₈H₁₅B₃O₃:TPBX)、tris(2-cyanoethyl)Borate (C₉H₁₂BN₃O₃:TCBO)をモル比 XF : C₃H₉B₃O₆=1 : xを調製、混合した。作製した混合物は、0.1 または 0.5 mm のテフロンスペーサーで厚さを調節した 2 枚のガラス板の間に流し込まれ、5 分間の UV 照射によってラジカル重合することで F-伝導高分子固体電解質膜を作製された。

2.2 F-伝導高分子固体電解質の熱的性質

調製した電解液の熱特性は Thermo plus EVO2 analyzer (Rigaku) を用いて、熱重量測定/示差熱分析 (TG/DTA) を実施した。TG/DTA 測定は 303.15 K から 753.15 K までの温度範囲で、10 K min⁻¹ の昇温速度の測定条件で実施された。また、同装置を用いて示差走査熱量測定 (DSC) により、調製した電解液のガラス転移温度(T_g)を調査した。DSC 測定用の試料は、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で Al パンに密閉された。DSC 測定は温度操作として、室温から 173.15 K まで冷却した後、173.15 K から 303.15 K まで加熱し、降温および昇温速度はそれぞれ 10 K min⁻¹ で実施された。 T_g の決定は、昇温時の DSC サーマグラムに表れる熱容量変化の midpoint とした。

2.3 F-伝導高分子固体電解質の電気学的性質

F-伝導高分子固体電解質のイオン伝導度(σ)は、AC インピーダンス分光法(VSP, Bio Logic)で測定した。全ての測定セルは Ar 雰囲気下のグローブボックス内で F-伝導高分子固体電解質膜は ϕ 12 mm にカットし、ステンレス鋼 (SUS) 電極間に挟み、測定セルに封入した。測定条件は周波数範囲 200 kHz-50 mHz、印加電圧 100 mV、温度範囲 353.15 K-243.15 K(降温過程)とした。また各温度においては熱的に安定するまでに少なくとも 90 min 静置してから測定を行った。

F-伝導高分子固体電解質のイオン輸率を調査するため、[Li|電解質|Li]対称セルを作製し、電解質/リチウム金属電極の界面抵抗の化学的安定性を確認後、低周波(10 μ Hz)まで AC インピーダンス測定を実施した。[Li|電解質|Li]対称セルは F-伝導高分子固体電解質膜を Li 金属電極間に挟み込み、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で 2032 型のコインセルに封入することにより作製された。[Li|電解質|Li]対称セルは 333.15 K に維持された恒温槽内に保管され、周

波数範囲は 500 mV-20 mHz、印加電圧は 100 mV の測定条件で、AC インピーダンス測定を 5 時間ごとに実施された。これにより、界面抵抗の化学的安定性が確認された。その後、[Li|電解質|Li]対称セルのインピーダンススペクトルの温度依存性を 353.15 K-243.15(降温過程)の範囲で調査した。電解液/リチウム金属電極の界面抵抗の化学的安定性を確認後、周波数範囲 500 kHz-10 μ Hz、印加電圧 10 mV、測定温度は 333.15 K で測定された。

2.4 F⁻伝導高分子固体電解質のサイクリックボルタンメトリー/リニアスイープボルタンメトリー(CV/LSV)測定

Ar 雰囲気下のグローブボックス内で、作製した F⁻伝導高分子固体電解質を ϕ 12 mm の円盤状にカットし、作用極に Ni 柱(ϕ 13 mm)、対極および参照極に ϕ 13 mm の Na 箔を用いて測定セルに封入した。作製した測定セルをグローブボックスから取り出し、走査速度 10mV min⁻¹、電圧範囲 OCV - -0.5V - 10 V、温度 60°Cの測定条件で測定を実施した。

2.5 高分子固体電解質を用いた FSB 電池の特性評価

全ての電極作製は Ar 雰囲気下のグローブボックス内で実施された。電極用のバインダー溶液の作製として、ポリエーテル系高分子に P(EO/MEEGE)=0.88/0.12、電解質塩に NaF([Na]/[O]=0.04、AA に TPBX (NaF : AA = 1 : 1)、溶剤にアセトニトリル(90wt%)をそれぞれ混合、攪拌を行い、バインダー溶液を得た。正極の作製として、正極活物質に Ag、導電助剤にアセチレンブラック(AB)をメノウ乳鉢で混錬した後、作製したバインダー溶媒を加え、ペーストミキサーで攪拌し、スラリーを得た。正極の組成は Ag : AB : バインダー = 56 : 24 : 20(wt%)の割合で構成された。作製されたスラリーは卓上コーターを用いて、Al 集電体に塗布され、12 h 以上真空乾燥し、アセトニトリルを留去した。その後、 ϕ 16 mm に打ち抜き、一軸プレス機で圧着し、正極シートを作製した。負極の作製として、負極活物質に PbSnF₄、導電助剤に AB をメノウ乳鉢で混錬した後、作製したバインダー溶媒を加え、ペーストミキサーで攪拌し、スラリーを得た。負極の組成は PbSnF₄ : AB : バインダー = 41 : 19 : 40 (wt%)の割合で構成された。作製されたスラリーは卓上コーターを用いて、Cu 集電体に塗布され、12 h 以上真空乾燥し、アセトニトリルを留去した。その後、 ϕ 16 mm に打ち抜き、一軸プレス機で圧着し、負極シートを作製した。作製した正極シート (Ag : AB : binder=55 : 10 : 35 (wt%) : ϕ 16 mm)、負極シート (PbSnF₄ : AB : binder=41 : 19 : 40 (wt%) : ϕ 16 mm)、F⁻伝導高分子固体電解質(P(EO/PO)+NaF([Na]/[O]=0.04)+TPBX (NaF: TPBX =1:1) : ϕ 19 mm、厚さ 0.1 mm)をコインセルに封入し、303.15 K で 24 時間のアニールを行い、FSB を作製した。作製した FSB は、充放電試験装置(北斗電工製)を用いて定電流充放電試験を実施した。測定条件は上限電圧 3.5V、下限電圧-2.0V、測定温度 60°Cまたは 90°C、48 時間率(C/48)とした。

3. 結果及び考察

Fig. 5-1 に LiF(a)、NaF(b)と AA(TMBX)を適用したフッ化物伝導高分子固体電解質の昇温中における DSC 曲線を示す。Fig. 5-1(a)より、測定されたすべての LiF を電解質塩に適用したフッ化物伝導高分子固体電解質はポリエーテル系高分子 P(EO/PO)に起因する T_g を確認した。LiF を電解質塩に用いた際のフッ化物伝導高分子固体電解質($x=0$)は、約 210K に T_g を観測した。ここに AA を添加した系($x>0$)では、 T_g に変化は見られなかった。一般にポリエーテルベースのマトリックスポリマーに溶解した Li^+ はエーテル酸素間でイオン-双極子相互作用に起因する疑似的な架橋点を形成する。これにより、電解質中の Li^+ の伝導は、ポリエーテルの局所的なセグメント運動と協同して発現する。AA の添加によって LiF の解離が促進されると仮定すれば、高分子のエーテル酸素と疑似的な架橋点を有する Li^+ が増加し、 T_g は上昇するはずである。しかし、AA 組成の増加によって、 T_g の著しい上昇は見られなかった。これより、AA による LiF の解離効果は高くないと考えられる。Fig. 5-1(b)より、測定されたすべての NaF を電解質塩に適用したフッ化物伝導高分子固体電解質は LiF を適用した電解質と同様に高分子電解質のガラス転移に起因する T_g を確認した。NaF を電解質塩に用いた際のフッ化物伝導高分子固体電解質($x=0$)は、約 210K に T_g を観測した。AA を添加した系($x>0$)では、AA の増加によって、 T_g が高温側にシフトした。これは AA によって NaF の解離性が促進され、高分子の自由体積が小さくなったためと考えられる。Fig. 5-1(c)に LiF と NaF を用いたフッ化伝導高分子電解質の T_g の塩組成依存性を示す。電解質塩に NaF を用いた場合、LiF と比較して、 T_g は AA の添加によって著しく高温側へ変化することが観測された。この結果より、NaF は LiF に比べ、AA による解離性が高いことが示唆された。LiF と比較して、NaF を電解質塩として適用は高いイオン伝導性を示すはずである。金属カチオンと F の相互作用の強さを示す格子エンタルピーは、LiF と NaF でそれぞれ 1037 kJ mol^{-1} と 926 kJ mol^{-1} であり、この値の違いが高分子固体電解質中の AA による MF 塩の解離能に影響を与えたと考えられる。また NaF を適用する際には、LiF を電解質塩用いる場合より、電解質塩、AA が少ない量で伝導度が高い最適組成領域があることが考えられる。

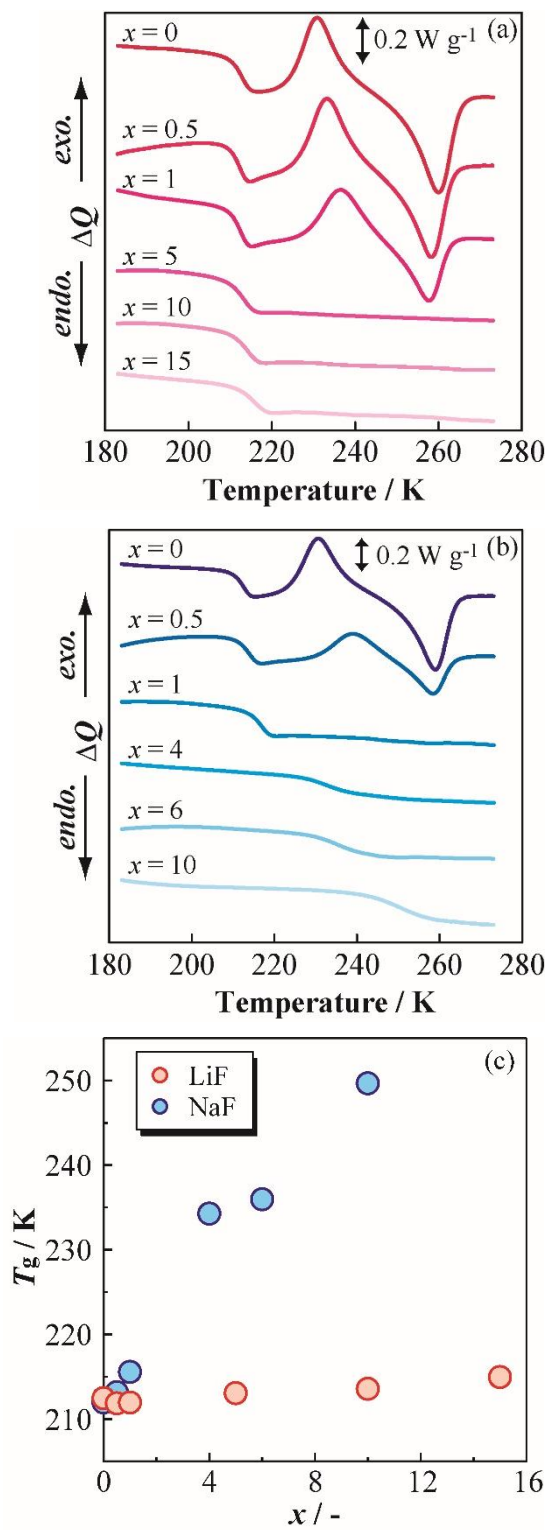


Figure 5-1 DSC thermograms of P(EO/PO) / MF / AA(TMBX) polymer electrolytes with M of (a) Li and (b) Na. Glass transition temperature (T_g) was determined as a function of AA concentration. (c)

3.2. フッ化物伝導高分子固体電解質のイオン伝導度

Fig.5-2 に LiF(a)及びNaF(b)と AA(TMBX)を電解質塩に適用したフッ化物伝導高分子固体電解質のイオン伝導度(σ)の温度依存性を示す。LiF系では、AA量に伴い σ は単調に増加し、 $x=15$ の時、最も高い σ を示した。一般に、単位体積あたりの σ は次のように定義される。

$$S = \sum_j \dot{a} n_j q_j \mu_j \quad (5-1)$$

ここで、 n 、 q 、および μ はそれぞれ単位体積におけるキャリアイオン数、電荷及び移動度であり、 j は M^+ と F^- に対応する。測定された電解質では $q=1$ （イオン種： M^+ と F^- ）であるため、 σ はキャリア密度とイオン解離に関する n と、イオン移動度に関する μ に依存するはずである。Fig. 5-1の結果から、AAの添加はLiFの解離(n の増加)を促進しないことが確認された。したがって、 μ がAA濃度に伴い、増加すると考えられ、AAが電解質中の可塑剤として働き、高速のイオン輸送をもたらした可能性がある。NaF系の場合、高温領域(333K以上)では、AA濃度の増加とともに高い σ 値が観測された。これはDSCの T_g 変化(Fig.5-1)によって確認されたAA添加による塩解離促進により、NaFの解離が促進されたため σ が向上したと考えられる。一方、低温領域(333K以下)では、AA濃度の増加に伴い σ が減少した。一般にPEOベースポリマー電解質のイオン伝導機構は、 Na^+ の連続的な溶媒和と脱溶媒和を伴うゴム状態のポリエーテル鎖のセグメント運動によって協同的にイオン伝導を引き起こされる¹³。この伝導機構は T_g により支配されるため、Fig.5-1で観察されたAA添加量増加に伴う T_g の上昇により、低温での σ が減少したと考えられる。

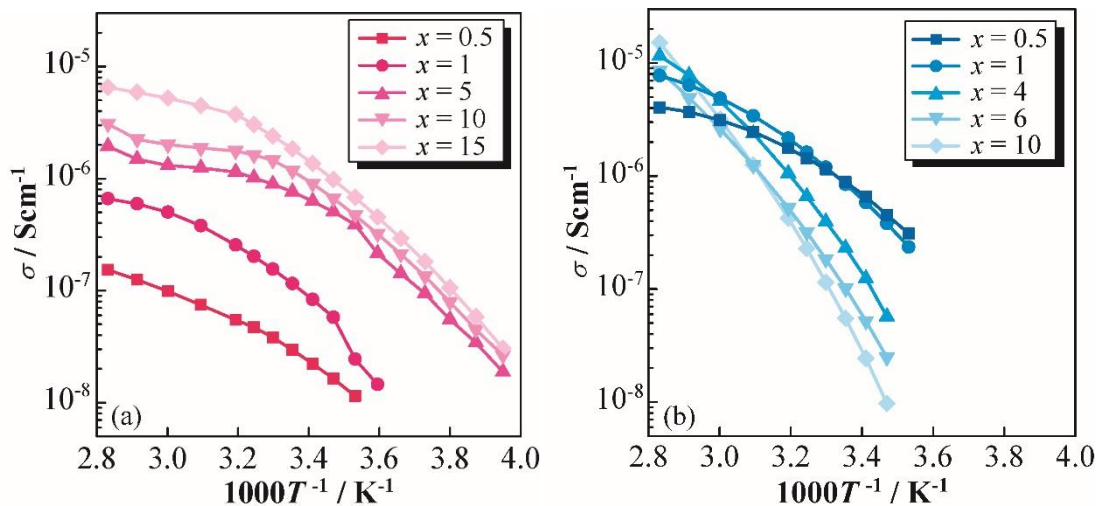


Figure 5-2 Temperature dependences of the ionic conductivity (σ) of P(EO/PO) / MF / AA(TMBX) polymer electrolytes with M of (a) Li and (b) Na upon cooling.

3.3. F-伝導高分子固体電解質のアニオン輸率と実効イオン伝導度の評価

Fig. 3 に 303K における [Li|F-伝導高分子固体電解質(LiF : x = 10、AA : TMBX)|Li] (a) と [Na|F-伝導高分子固体電解質(LiF : x = 1、AA : TMBX)|Na] (b) 対称セルのコールコールプロットを示す。

Li を用いた系では 314 kHz と 57.9 Hz と 20.1 μ Hz の周波数を持つ 3 つの半円弧が観測された。各抵抗成分は高周波側から電解質のバルク抵抗(R_{Lib})、電解質と Li 金属間の Li 電荷移動抵抗(R_{Lie})及び拡散抵抗(Z_{Lidiff})に起因していると考えられた。Na を用いた系では 79.6 kHz と 7.96 Hz と 50 μ Hz の周波数を持つ 3 つの半円弧が観測された。各抵抗成分は Li の系と同じく高周波側から電解質のバルク抵抗(R_{Nab})、電解質と Li 金属間の Li 電荷移動抵抗(R_{Nae})及び拡散抵抗(Z_{Nadiff})に起因していると考えられた。それぞれの系を比較すると、Na を用いた系では Li の系と比較して、Li 金属間の Li 電荷移動抵抗が著しく高くなった。これらの結果より Li^+ 及び Na^+ 、F の各イオン輸率を次式より算出した^[14,15]。

$$t_+ = R_b / (R_b + Z_{diff}) \quad (5-2)$$

$$t_- = 1 - t_+ \quad (5-3)$$

[Li|F-伝導高分子固体電解質(LiF : x = 10、AA : TMBX)|Li]セルでの Li^+ 、F の各イオン輸率は 0.13、0.87 であり、[Na|F-伝導高分子固体電解質(LiF : x = 1、AA : TMBX)|Na]セルでの Na^+ 、F の各イオン輸率は 0.20、0.80 だった。LiTFSA を電解質塩として用いた高分子固体電解質では Li^+ 輸率は 0.1 以下であることが知られており、これと比較すると F-輸率は極めて高いイオン輸率を示した。キャリアイオン輸率が著しく向上したため電池の出力特性の向上が見込まれた。

算出した各系での F 輸率は Fig.5-2 (a)(b)に示した σ の値と積算し、F-伝導度の温度依存性を求め、Fig. 5-4 に示す。この結果より NaF を適用した電解質は LiF を適用した電解質よりも高い F-伝導度を示した。この時、LiF を用いた電解質は NaF を用いた電解質に比べ、約 9 倍ほどの AA を添加しているが、303 K での F-伝導度は約 1/3 程度であった。Fig.5-1 で LiF は T_g に著しい上昇がない理由はイオン間の相互作用の強さを表す指標として用いられる格子エンタルピーは LiF と NaF のそれぞれで 1037 kJ mol⁻¹、926 kJ mol⁻¹ であり、LiF の値の方が大きいため、塩解離が進みにくいためと考えられる。従って、AA による電解質塩の解離を促進する効果が LiF 及び NaF を用いた場合で異なり、特に LiF を用いた場合は解離効果が低いことが考えられた。

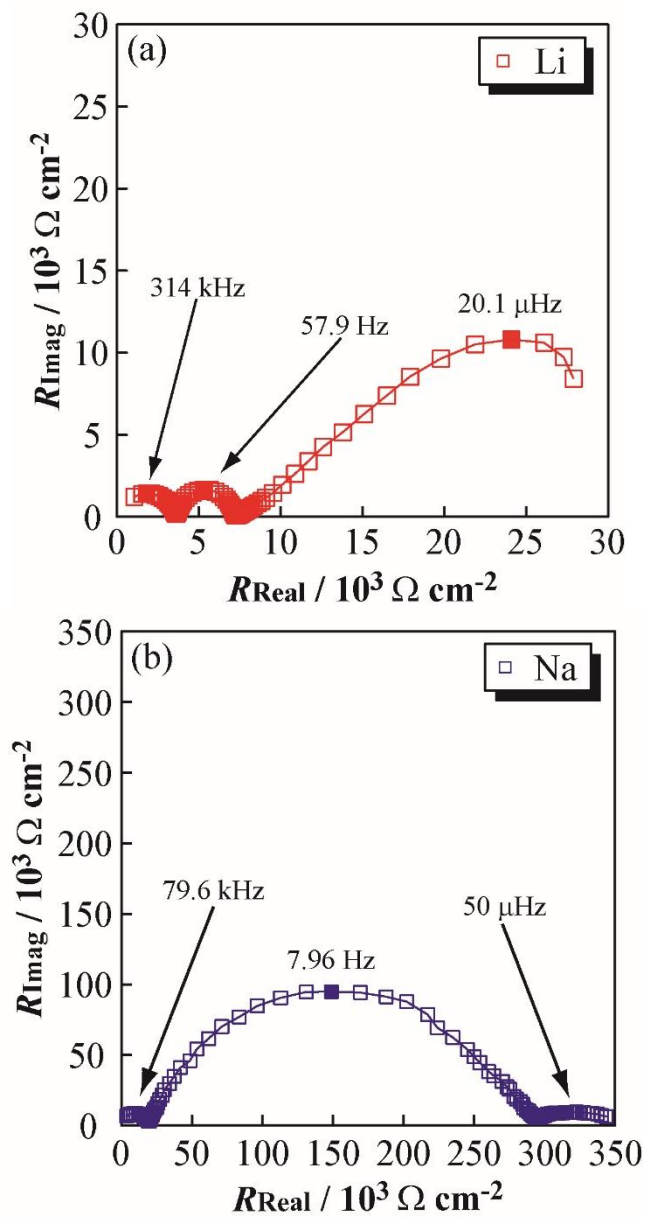


Figure 5-4. Low-frequency impedance spectra of [M | P(EO/PO) / MF / AA(TMBX) polymer electrolytes | M] symmetric cells with M of (a) Li and (b) Na at 333 K.

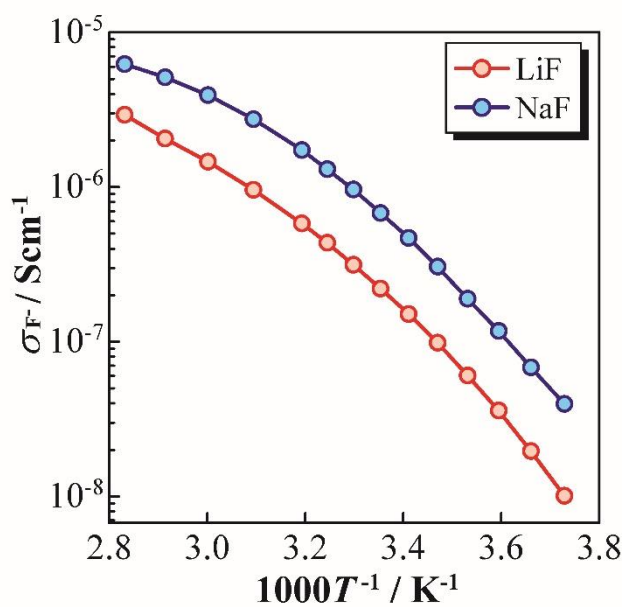


Figure 5-5. Temperature dependences of the calculated F^- conductivity (σ_{F^-}) of P(EO/PO) / MF / AA(TMBX) polymer electrolytes (M = Li or Na) upon cooling.

3.4 F⁻伝導高分子固体電解質の高性能化に向けた AA の探索

以上までに、3級ホウ素の AA として、trimethoxyboroxine(TMBX)を用いた F⁻物伝導高分子固体電解質の評価を行った。しかし、TMBX は室温で液体状態を呈するため、電池作製時に適さない材料である可能性が高く、また F⁻物伝導高分子固体電解質の更なる高性能化のため、AA の探索が必要である。本実験では Fig.5-6 に示す 3つの AA を用いた F⁻伝導高分子固体電解質を作製し、それぞれ評価を行った。

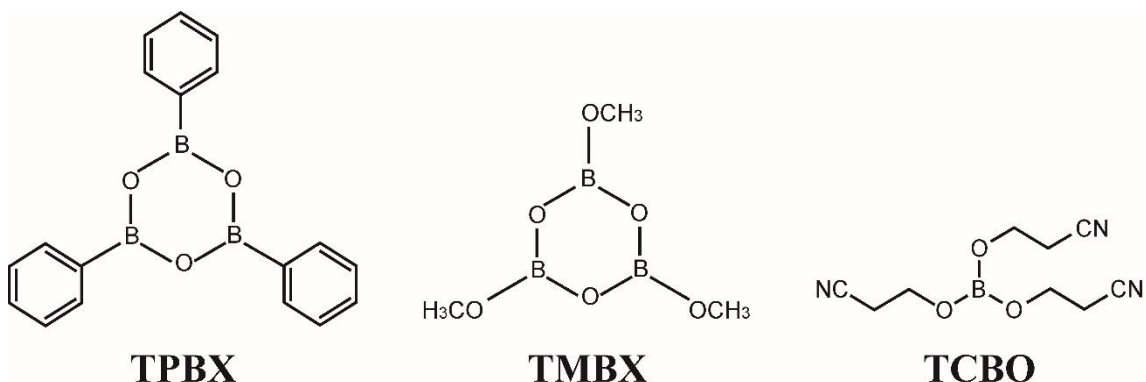


Figure5-6. Molecular structure of the three AAs investigated in this study.

3.4.1 各 AA を適用した F⁻伝導高分子固体電解質の熱的特性

Fig. 5-7 に異なる 3種類の AA を適用したフッ化物伝導高分子固体電解質(NaF : x=1)の DSC 曲線を示す。T_g は、TMBX は-56.7°C、TCBO は-58.8°C、TPBX は-58.0°Cであり、著しい差は見られなかった。AA 種の変化による NaF の解離性、及び高分子への影響に大きな差はないと考えられる。

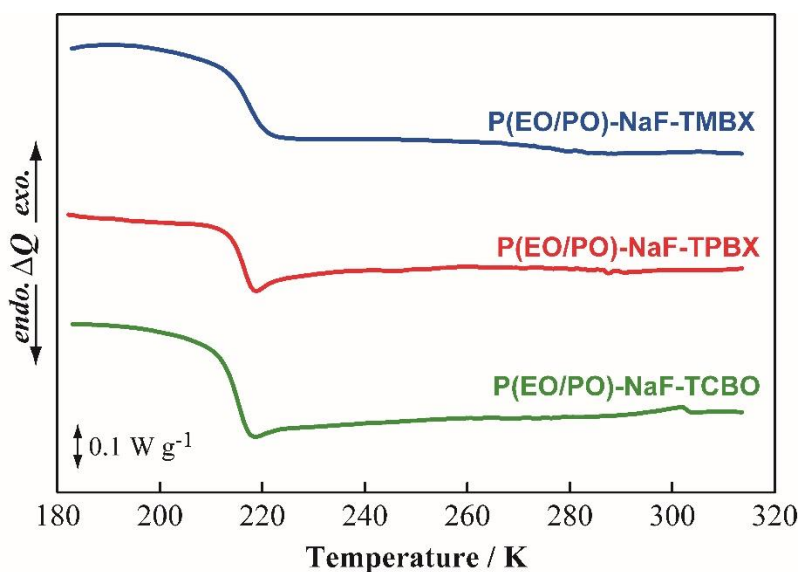


Figure 5-7. DSC curves of each F⁻ conductive polymer electrolytes with TMBX, TPBX and TCBO as AA.

3.4.2 各 AA を適用した F⁻伝導高分子固体電解質のイオン伝導度

Fig. 5-8 に異なる AA 種を適用した F⁻伝導高分子固体電解質のイオン伝導度の温度依存性を示す。303 K において TCBO、TPBX、TMBX の順で高い σ を示した。TPBX は約 -40°C まで液体であり、シアノ基が Na⁺、ホウ酸基が F⁻ とそれぞれ複合体を生成することができ、高分子固体電解質の微視的な粘性の低下及び NaF 塩の解離促進に効果的であったと考えられる。

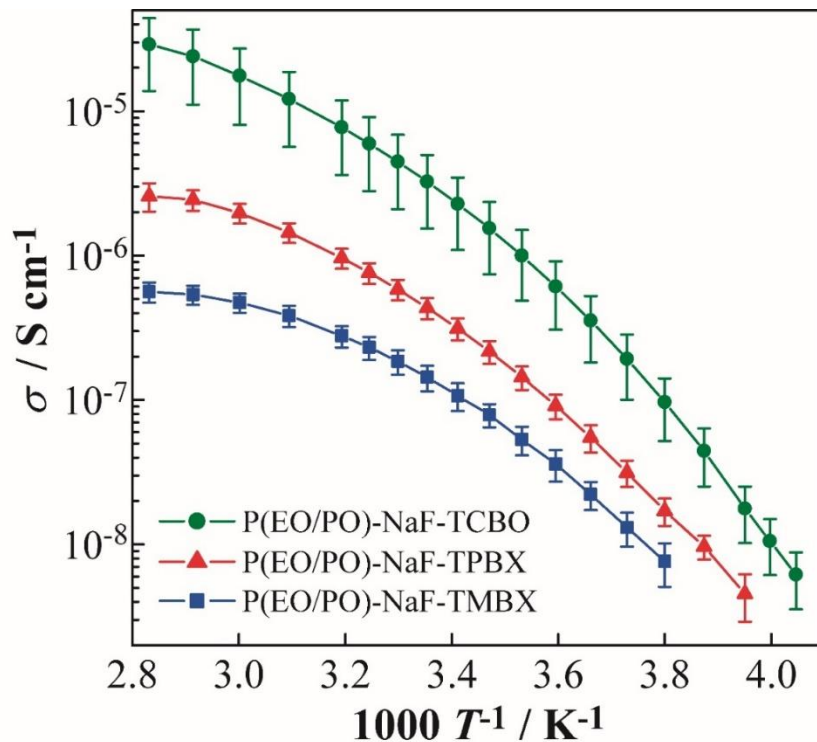


Figure 5-8. Temperature dependence of ionic conductivity of each F⁻ conductive polymer electrolytes with TMBX, TPBX and TCBO as AA.

3.4.3 各 AA を適用した F⁻物伝導高分子固体電解質の電気化学安定性

Fig. 5-9 に作製した F⁻伝導電解質の CV-LSV 測定の結果を示す。TCBO は Na の析出・溶解に伴う電流がほとんど確認されなかった。これは測定セル(Ni| F⁻伝導電解質|Na)を作製した時点から、TCBO を含む F⁻伝導電解質が Na 金属と反応し、電極電解質界面に高抵抗な被膜が生成してしまった可能性がある。と TPBX はどちらも Na の析出・溶解に伴う酸化・還元電流が確認され、イオン伝導体として F⁻伝導高分子固体電解質が機能することが確認された。しかし、TMBX と TPBX の場合、0-2V の領域において還元電流が観測されたため、AA の還元分解が生じることが推察された。また 0 V 以下においても、AA の還元分解も生じていることが考えられたが、TPBX はより急激な電流の増大が観測されたため、Na の溶解析出性能は TPBX の方が優れていると考えられた。

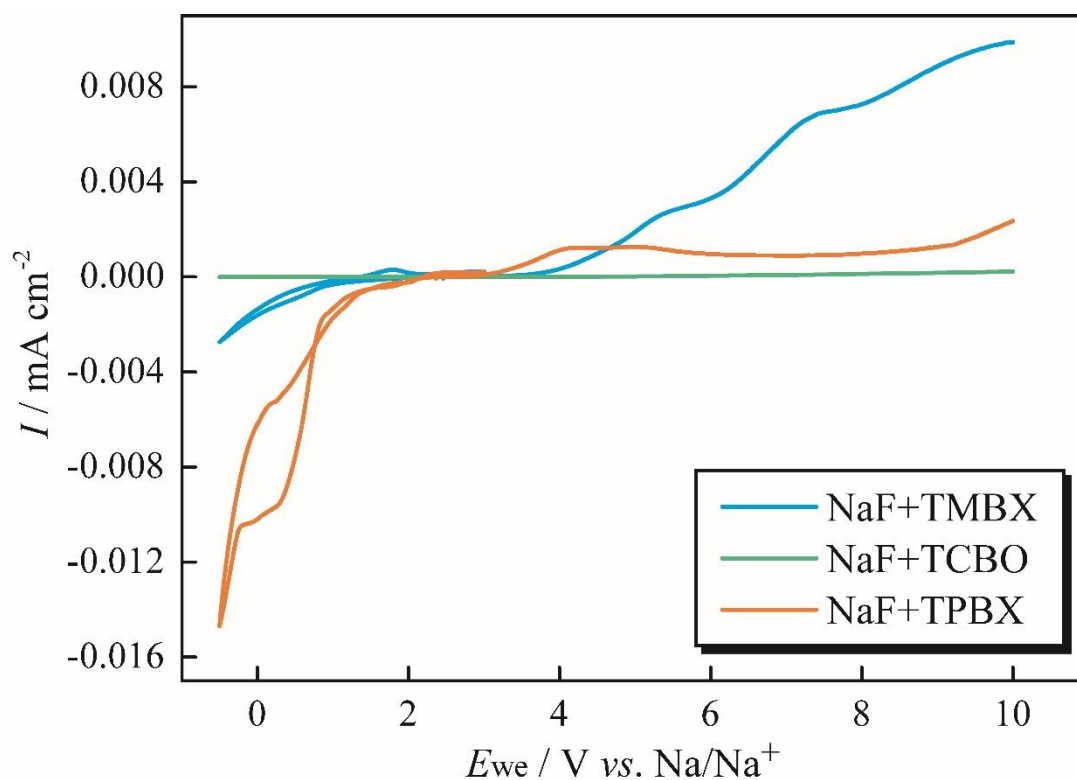


Figure 5-9. CV-LSV profiles of each F⁻ conductive polymer electrolytes with TMBX, TPBX and TCBO as AA at 333K.

3.7 F⁻伝導高分子固体電解質を用いたFSBの電池特性

TPBXが電気化学的、熱的に安定であることを確認したため、TPBXを用いてFSBを作製し、その電池特性を評価した。Fig.5-10 [Ag : AB : binder=55 : 10 : 35 (wt%) | P(EO/PO)+NaF ([Na]/[O]=0.04)+TPBX (NaF:AA=1:1) | PbSnF₄ : AB : binder=41 : 19 : 40 (wt%)]セルの充放電曲線を示す。作製したFSBの放電容量は161mAhg⁻¹を確認した。PbSnF₄正極の理論容量は267mAhg⁻¹であり、約60%の容量が確認された。また、AAを添加していないF⁻伝導性高分子固体電解質では容量は発現せず、AAによる塩解離はFSB作動のために重要であることが示唆された。全固体高分子電解質を用いたFSBの電池作動はこれまで報告されておらず、全固体高分子固体電解質を用いたFSBの有用な設計指針を示した。

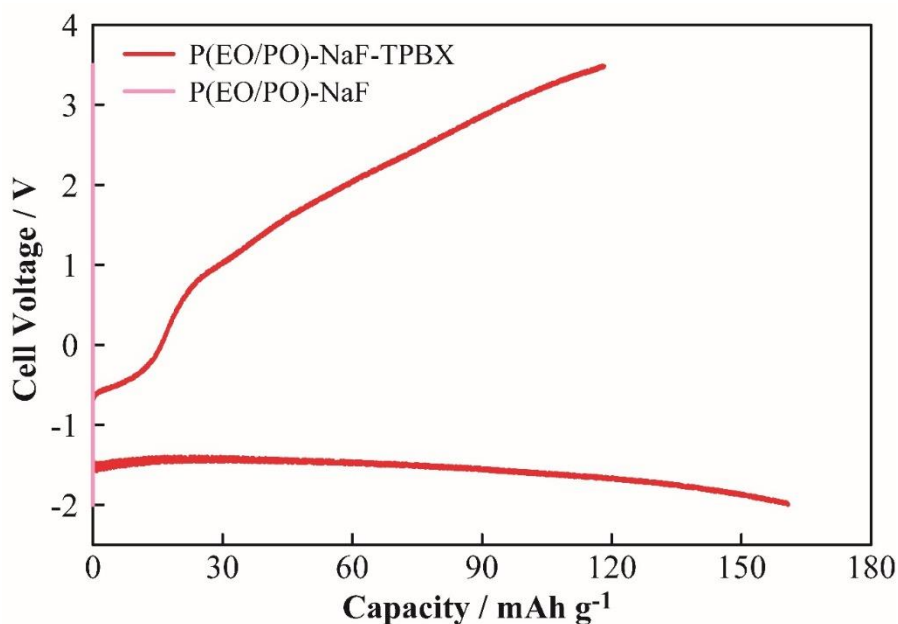


Figure5-10 Charge/discharge profile of [Ag : AB : binder=55 : 10 : 35 (wt%) | P(EO/PO)+NaF+AA (C₁₈H₁₅B₃O₃) ([Na]/[O]=0.04, NaF:AA=1:1) | PbSnF₄ : AB : binder=41 : 19 : 40 (wt%)]cell.

4. まとめ

本章では、FSB 実現に資する F 伝導高分子固体電解質の設計及びこれを用いた FSB の動作実証を実施した。

ポリエーテルベースのポリマー電解質に格子エネルギーの低い NaF 塩に AA 塩を組み合わせることで、全固体型 FSB 用の F 伝導性高分子固体電解質が得られることを確認した。作製した F 導電性高分子固体電解質は AC インピーダンス測定の評価により、303 K で約 $1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の実効 F 伝導率を示した。比較的高い実効 F 伝導率を有する柔軟な固体電解質は、FSB の性能向上が期待された。また、本研究で AA の検討を行ったところ、熱的安定性、電気化学安定性の高い 2,4,6-triphenylboroxin が FSB に適用できる F 伝導性高分子固体電解質に有用であることが示唆された。以上を踏まえて、ポリエーテルベースのポリマー電解質に NaF 塩、AA として 2,4,6-triphenylboroxin を組み合わせた F 伝導性高分子固体電解質を用いて、FSB を作製した。作製した FSB は明確な充放電反応を確認でき、全固体型 FSB の有用な設計指針を示すことができた。

5. 参考文献

- 2-1) D. Larcher and J.-M. Tarascon, *Nat. Chem.*, **7**, 19 (2015).
- 2-2) N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, *Mater. Today*, **18**, 252 (2015).
- 2-3) B. Scrosati, J. Hassouna, and Y.-K. Sun, *Energy Environ. Sci.*
- 2-4) A.E. Kharbachi, O. Zavorotynska, M. Latroche, F. Cuevas, V. Yartys, and M. Fichtner, *J. Alloy. Comp.*, **817**, 153261 (2020).
- 2-5) F. Gschwind, G. R. Garcia, D. J. S. Sandbeck, A. Gross, M. Weil, M. Fichtner, and N. Hörmann, *J. Fluorine Chem.*, **182**, 76 (2016).
- 2-6) H. Konishi, T. Minato, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Appl. Electrochem.*, **48**, 1205 (2018).
- 2-7) H. Konishi, T. Minato, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Electroanal. Chem.*, **826**, 60 (2018).
- 2-8) M. A. Reddy and M. Fichtner, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17059 (2011).
- 2-9) M. Kato, K. Hiraoka, and S. Seki, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 070559 (2020).
- 2-10) H. Konishi, T. Minato, T. Abe, and Z. Ogumi, *Chem. Lett.*, **47**, 1346 (2018).
- 2-11) S. Tabata, T. Hirakimoto, M. Nishiura, and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **48**, 2105 (2003).
- 2-12) S. Tabata, T. Hirakimoto, H. Tokuda, M. A. B. H. Susan, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19518 (2004).
- 2-13) S. Seki, M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, H. Tokuda, A. Noda, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3886 (2005).
- 2-14) J. R. Macdald, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3977 (1974).
- 2-15) S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, Y. Kobayashi, A. Usami, Y. Mita, N. Terada, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A421 (2008).

6. 総括

本論文では、高容量、低環境負荷、低コスト等の優位性が見込まれる革新蓄電池として Li-S 電池、Na イオン電池、F-シャトル電池に着目し、これらの課題克服に向けた電解質の設計、探索及びその物性評価について、取りまとめた。特に電池の構成要素の一つである電解質に着目した。電解質の物性・性能はその構成材料であるカチオン、アニオン、溶媒分子、添加剤等の選択、組み合わせにより決定される。そのため、これらの構成要素を最適化した電解質設計を行うことで、革新蓄電池系毎に必要なとされる電解質性能の発現が見込める。本論文では各革新蓄電池系への適用を目的に多様な電解質を創製し、その総合的物性評価による理解促進を通じた、高容量・低環境負荷蓄電池の実現に資する電解質設計を提案することを目的とした。

第一章では、地球環境問題への対策からエネルギーの効率利用が望まれ、高性能な電力貯蔵用のデバイスが必要とされる現状の中、社会的に要求される高い電池性能に応えうる革新二次電池の課題、及びその実用化に必要な性質・機能を電解質の側面から整理した。蓄電池を用いた電力利用が可能となれば、風力・太陽光発電等の再生可能エネルギーで課題となる電力供給の不安定さが解消される。また、更なる再生可能エネルギーの導入拡大に伴い、電池の高容量化・低環境負荷性が重要となるため、これらの課題解決に寄与できる革新蓄電池として Li-S 電池、Na イオン電池、F-シャトル電池に注目した。各電池系の高性能化及び課題克服には、新規電解質の創製及び適用により達成できる可能性があり、これを可能とする電解液の性質・機能についてそれぞれ論述した。

第二章では、高容量、低環境負荷、低コスト等の利点が期待される Li-S 電池の高性能化に寄与できる電解質を機能分担の概念より設計し、電解質内の相互作用を調査することを目的として、詳細な物性評価を実施した。Li-S 電池は、充放電反応中に硫黄正極の反応中間体である多硫化リチウム(Li_2S_n ; $n=2-8$)が電解液へ容易に溶出し、急激な電池の劣化を引き起こし、深刻な課題となっている。この課題解決に向け、 Li_2S_n の溶出抑制と高速イオン輸送の両立が期待できる高 Li 塩溶媒和イオン液体(SIL)と低粘性希釈溶媒(HFE; ハイドロフルオロエーテル)の混合電解液に着目した。SIL は低分子のエーテル分子である glyme 溶媒と弱ルイス塩基性のアニオンを有する Li 塩を等モル比で混合することで、glyme 溶媒と Li^+ が強く溶媒和し、安定な錯カチオンを形成する。これにより、 Li_2S_n 溶出の抑制が可能となり、Li-S 電池への適用が提案されている。しかし、充放電中の電極近傍において、SIL の組成及び溶媒和構造が崩れる懸念があり、これを防ぐため、高 Li 塩組成の SIL が提案された。一方で、電解液の高濃度化は粘性と電池の内部抵抗を高めるため、低粘性希釈溶媒による電解液の低粘性化が必要とされる。また、この希釈溶媒には SIL の溶媒和構造を崩さず、電解液の粘性のみを低減させる材料種が求められ、SIL とのマイクロ相分離が報告されている HFE に着目した。本章では高 Li 塩 SIL と HFE の混合電解液を作製し、熱的物性、粘度、密度をそれぞれ測定することにより、高 Li 塩 SIL と HFE 間の相互作用について評価した。SIL と

HFE の混合電解液は熱的物性から、SIL/HFE 間の相互作用が弱いことが示され、高 Li 塩 SIL への HFE 希釈は少量であっても著しく粘性が低下することが確認された。また過剰密度の概念より、高 Li 塩 SIL/HFE 間では反発する相互作用が示され、高 Li 塩 SIL の溶媒和構造を維持しつつ、粘性低減が可能であると示唆された。これにより、高 Li 塩 SIL と HFE の混合電解液は化学的に強固な電解液構造と粘度低減を両立でき、Li-S 電池の高性能化に有用な電解質設計として示された。

第三章では、Li-S 電池の高性能化のため、課題となる Li_2S_n の電解液への溶出を徹底的に抑制することを目的として、 Li_2S_n 難溶性電解液である SIL に対し、PEO 系高分子電解質を導入したゲル電解質を提案した。PEO 系高分子電解質は柔軟性が高く、薄膜が可能な電解質であり、また S_8 正極と固体/固体界面を形成することから物理的な Li_2S_n の溶出抑制が期待できる。したがって、SIL と PEO 系高分子を組み合わせることで化学的・物理的に Li_2S_n の溶出抑制ができる電解質設計として期待された。ゲル電解質は PEO 系高分子に対し、SIL を 80wt% の高組成まで導入しても力学的強度が確保された。また、ゲル電解質は SIL 組成に伴い、イオン伝導度が高くなり、PEO 系高分子 : SIL が 2 : 8 の時、303 K で約 1.0×10^{-3} の高いイオン伝導度を確認された。PEO 系高分子内で SIL は電解質の微視的粘性を低減させ、PEO 系高分子の運動性を向上させることが示唆された。ゲル電解質は高いイオン伝導度を示した一方で、ゲル電解質を用いて作製した Li-S 電池では、 Li_2S_n の溶出による副反応が観測され、PEO 系高分子中では SIL の溶媒和構造は崩れることが示唆された。SIL と PEO 系高分子は Li^+ と競争的に相互作用するため、これにより SIL の構造が崩れたと考えられた。また、 Li_2S_n の溶解抑制できる電解液として sulfolane 溶媒に高濃度の Li 塩を導入することで作製される濃厚電解液は、PEO 系高分子を導入しても Li_2S_n を溶解しないことが分かっている。以上の考察から、 Li_2S_n を溶出しないゲル電解質を設計するためには SIL の構造を維持できる高分子骨格の選択、または遊離溶媒を徹底的に生成させない電解質設計が重要であると考えられた。

第四章では、低環境負荷、低コストでの電池作製が期待される Na イオン電池に着目し、この電池系の利点を電解質の物性面から抽出することを目的に Na 系電解液と Li 系電解液の物性を総合的に比較評価した。本実験での Na・Li 系電解液は 6 種類の溶媒と NaTFSA または LiTFSA 塩を用いて、 1.0 mol kg^{-1} の濃度で調製された。Na 系電解液と Li 系電解液の物性比較は自己拡散係数(D)を軸とし、基礎的物性と合わせて総合的に実施された。本実験での D はパルス磁場勾配核磁気共鳴(PFG-NMR)測定を用いて、電解質を構成するカチオン、アニオン、溶媒をそれぞれ独立して測定した。これまで ^{23}Na 核種は核種固有の性質から、PFG-NMR を用いた自己拡散係数測定は難しいとされてきたが、これを測定条件の最適化及び高性能 PFG プローブの導入により、 ^{23}Na 核種の D 測定を可能した。また併せて、DFT 計算による Cation-溶媒の安定化エネルギー(E_{form})の算出、粘度(η)、イオン伝導度(σ)の物性を取得し、Li 系電解液と総合的に比較した。

電解液中のカチオン、アニオン、溶媒のそれぞれの D の比較において、Li 系電解液より Na 系電解液の方が高い値を示した。一般に希薄電解液中において、カチオンは複数の溶媒と溶媒和した状態で拡散することが知られており、比較的高い Na 系電解液の D が高いことから、溶媒和した溶媒を含めた Na^+ のストークス半径(拡散半径)が Li^+ ストークス半径より小さいことが考えられる。このストークス半径を Na、Li 系で比較するため、ストークス-アインシュタインの式より、ストークス半径に対応する溶媒基準のイオンの拡散半径 R を算出した。 Na^+ の R は常に Li^+ より小さい値を示し、 Na^+ のストークス半径が Li^+ より小さくなることを実験的に確認した。また、DFT 法により計算された $-E_{\text{form}}$ は Na 系電解液が Li 系よりも常に小さく、また $-E_{\text{form}}$ が低いほど、Cation 輸率が向上する傾向が確認された。また、全ての電解液で Na 系は Li 系より低い η と高い σ が観測された。電解質の解離性評価のため、見かけの解離度を D 及び σ によって算出し、Na 系・Li 系電解液で比較すると、概ね Na 系電解液の見かけの解離度が Li 系より高いことが確認された。以上の Na 系電解液と Li 系電解液を総合的な物性比較により、イオン輸送の観点から Na 系電解液は Li 系より優れることが示唆された。

第五章では、現存の Li イオン電池と比べ、大容量化が期待される F-シャトル電池(FSB)に F-伝導高分子固体電解質を適用した高分子型全固体 FSB の動作実証を目的に、その電解質設計を行った。一般的な蓄電池系ではカチオンがキャリアーイオンとなるが、FSB では F-が伝導するため、新たな電解質設計が必要とされる。本研究ではこの FSB に PEO 高分子固体電解質の適用を提案した。PEO 系高分子固体電解質は、その特徴として高いアニオン輸率と安全性を有することが知られ、F-伝導性電解質として期待される。また、F-伝導高分子固体電解質の作製には電解質塩に金属フッ化物塩が用いられる。この金属フッ化物塩は固有の高い格子エンタルピーから解離性が低く、一般的な電解液に難溶性であるため、F-を選択的にトラップできるアニオンアクセプター(AA)を添加して解離性を向上させる必要がある。したがって、F-伝導高分子固体電解質を PEO 系高分子、金属フッ化物塩(NaF 、 LiF)、AA から創製した。作製した F-伝導高分子固体電解質は塩解離性、AA の選定を熱的、電気化学特性より評価し、最終的に高分子型全固体 FSB の動作実証を行った。熱的物性及びイオン伝導性から AA の添加は、 NaF の解離の促進する効果が確認された。この F-伝導高分子固体電解質は AC インピーダンス法によって F-輸率が測定され、0.8[-]の非常に高い値が確認された。イオン伝導度、F-輸率から実効的な F-伝導度を求めた結果、金属フッ化物塩の解離度が F-伝導高分子固体電解質の実効的な F-イオン伝導度に直接影響することが確認された。並行して AA 種の選定を行い、イオン伝導度、電気化学安定性の観点から FSB の電解質に導入する AA として 2,4,6-triphenylboroxin が適すると考えられた。この AA と PEO 系高分子、 NaF から構成された F-伝導高分子固体電解質を高分子型全固体 FSB に適用すると明確な充放電作動挙動が示された。高分子型全固体 FSB の動作は未だ報告されておらず、本研究で FSB に適用した F-伝導高分子固体電解質は有用な設計指針であることが示された。

以上のことから、電解質の物性及び相互作用の理解により、高容量・低環境負荷の革新蓄電池系の実用化に資する有用な電解質設計が見出された。

研究業績

<査読付論文>

- 1) Hibiki Miyauchi, Kohei Inaba, **Keitaro Takahashi**, Nana Arai, Yasuhiro Umabayashi, Shiro Seki, Li⁺ transport properties of sulfolane-based gel polymer electrolyte and effective suppression of lithium polysulfide dissolution in lithium-sulfur batteries, *Sustainable Energy & Fuels*, **6**(18), 4218-4226, (2022).
- 2) Kazuki Machida, Hibiki Miyauchi, Yusuke Ushioda, **Keitaro Takahashi**, Shiro Seki, Investigation of Charge-Discharge Operations of Li₄Ti₅O₁₂-Sulfur Batteries by Suitable Choice of Materials and Cell Preparation, *Electrochemistry*, **90**(6), 067006, (2022).
- 3) Koji Hiraoka, Minoru Inoue, **Keitaro Takahashi**, Kikuko Hayamizu, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, Analysis of ionic transport and electrode interfacial reaction, and NMR one-dimensional imaging of ether-based polymer electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*, **168**(6), 060501, (2021).
- 4) Yusuke Ushioda, **Keitaro Takahashi**, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, Experimental methods for assembly of dendrite-free lithium-sulfur batteries, *Chemistry Letters*, **50**(6), 1217-1219, (2021).
- 5) **Keitaro Takahashi**, Atsuya Yokoo, Yukari Kaneko, Takeshi Abe, Shiro Seki, Fluoride ion conductive polymer electrolytes for all-solid-state fluoride shuttle batteries, *Electrochemistry*, **88**(4), 310-313, (2020).
- 6) **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Wataru Murata, Yasuhiro Umabayashi, Seiji Tsuzuki, Masayoshi Watanabe, Hiromitsu Takaba, Shiro Seki, Physicochemical compatibility of highly-concentrated solvate ionic liquids and a low-viscosity solvent, *RSC Advances*, **9**(43), 24922-24927, (2019).
- 7) Yuki Ishino, **Keitaro Takahashi**, Wataru Murata, Yasuhiro Umabayashi, Seiji Tsuzuki, Masayoshi Watanabe, Minoru Kamaya, Shiro Seki, Effect of Electrolyte Composition on Performance and Stability of Lithium-Sulfur Batteries, *Energy Technology*, **7**(12) 1900197, (2019).
- 8) Shiro Seki, Kikuko Hayamizu, Seiji Tsuzuki, **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Masaki Kato, Erika Nozaki, Hikari Watanabe, Yasuhiro Umabayashi, Density, Viscosity, Ionic Conductivity, and Self-Diffusion Coefficient of Organic Liquid Electrolytes: Part I. Propylene Carbonate + Li, Na, Mg and Ca Cation Salts, *Journal of The Electrochemical Society*, **165**(3), A542-A546, (2018).

<研究発表（口頭発表）>

- 1) **Keitaro Takahashi**, Hibiki Miyauchi, Shiro Seki, PACIFIC RIM MEETING ON ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE SCIENCE, 2020, Online, October 4-9(2020).
- 2) Yusuke Ushioda, Kouhei Inaba, **Keitaro Takahashi**, Kazuki Machida, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, PACIFIC RIM MEETING ON ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE SCIENCE 2020, Online, October 4-9(2020).
- 3) Hibiki Miyauchi, **Keitaro Takahashi**, Shiro Seki, PACIFIC RIM MEETING ON ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE SCIENCE 2020, Online, October 4-9(2020).
- 4) **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Wataru Murata, Hiromitsu Takaba, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science 2018, Cancun, Mexico, October 1 (2018).
- 5) Yuki Ishino, **Keitaro Takahashi**, Wataru Murata, Minori Kamaya, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science 2018, Cancun, Mexico, October 1 (2018).
- 6) **高橋 圭太郎**, 岡部 祐海, 森田 紗希, 安倍 武志, 関 志朗, 電気化学会第90回大会, 宮城, 2023年3月(予定)
- 7) 大橋 秋桜, **高橋 圭太郎**, 大竹 祐衣, 阿部 遼, 第14回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 東京, 2022年12月3日
- 8) 平岡 紘次, **高橋 圭太郎**, 早水 紀久子, 渡邊 正義, 関 志朗, 電気化学会第89回大会, オンライン, 2022年3月17日.
- 9) 古居 玲大, 宮内 響, **高橋 圭太郎**, 都築 誠二, 早水 紀久子, 関 志朗, 第44回溶液化学シンポジウム, 鹿児島, 2022年10月27日
- 10) **高橋 圭太郎**, 平岡 紘次, 早水 紀久子, 関 志朗, 第62回電池討論会, 神奈川, 2021年12月1日.
- 11) 古居 玲大, 宮内 響, **高橋 圭太郎**, 早水 紀久子, 関 志朗, 第62回電池討論会, 神奈川, 2021年12月2日.
- 12) 宮内 響, **高橋 圭太郎**, 関 志朗, 2021年電気化学秋季大会, オンライン, 2021年9月9日.
- 13) 古居 玲大, 宮内 響, **高橋 圭太郎**, 早水 紀久子, 関 志朗, 2021年電気化学秋季大会, オンライン, 2021年9月9日.
- 14) 高井 香沙音, **高橋 圭太郎**, 宮内 響, 西川 慶, 中村 龍哉, 関 志朗, 2021年電気化学秋季大会, オンライン, 2021年9月8日.
- 15) 宮内 響, 稲葉 航平, **高橋 圭太郎**, 関 志朗, 第69回電池討論会, オンライン, 2020年11月18日.
- 16) 宮内 響, 稲葉 航平, **高橋 圭太郎**, 関 志朗, 第69回高分子討論会, オンライン, 2020年9月17日.

- 17) **高橋 圭太郎**, 石野 優貴, 高羽 洋充, 梅林 泰宏, 都築 誠二, 渡邊 正義, 関 志朗, 電気化学会第87回大会, オンライン, 2020年3月17日.
- 18) 宮内 響, 稲葉 航平, **高橋 圭太郎**, 石野 優貴, 関 志朗, 電気化学会第87回大会, オンライン, 2020年3月17日.
- 19) 町田 和輝, 潮田 祐丞, 川村 達哉, 宮内 響, 稲葉 航平, 石野 優貴, **高橋 圭太郎**, 渡邊 正義, 関 志朗, 電気化学会第87回大会, オンライン, 2020年3月17日.
- 20) 稲葉 航平, **高橋 圭太郎**, 石野 優貴, 平岡 紘次, 潮田 祐丞, 横幕 裕司, 宮内 響, 渡邊 正義, 関 志朗, 電気化学会第87回大会, オンライン, 2020年3月17日.
- 21) 潮田 祐丞, 石野 優貴, **高橋 圭太郎**, 稲葉 航平, 町田 和輝, 宮内 響, 川村 達哉, 渡邊 正義, 関 志朗, 電気化学会第87回大会, オンライン, 2020年3月18日.
- 22) **高橋 圭太郎**, 石野 優貴, 高羽 洋充, 梅林 泰宏, 都築 誠二, 渡邊 正義, 関 志朗, 第60回 電池討論会, 京都, 2019年11月14日.
- 23) 石野 優貴, **高橋 圭太郎**, 釜谷 美則, 渡邊 正義, 関 志朗, 第60回 電池討論会, 京都, 2019年11月14日.
- 24) 潮田 祐丞, 稲葉 航平, 加藤 哲, 石野 優貴, **高橋 圭太郎**, 渡邊 正義, 関 志朗, 電気化学会第86回大会, 京都, 2019年3月27日.
- 25) 石野 優貴 **高橋 圭太郎**, 釜谷 美則, 渡邊 正義, 関 志朗, 第10回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 東京, 2018年12月8日
- 26) 稲葉 航平, **高橋 圭太郎**, 石野 優貴, 潮田 祐丞, 加藤 哲, 関 志朗, 第10回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 東京, 2018年12月8日
- 27) 石野 優貴, **高橋 圭太郎**, 釜谷 美則, 渡邊 正義, 関 志朗 第59回電池討論会, 大阪, 2018年11月28日.
- 28) **高橋 圭太郎**, 石野 優貴, 高羽 洋充, 関 志朗, 梅林 泰宏, 都築 誠二, 渡邊 正義, 早水 紀久子, 第59回電池討論会, 大阪, 2018年11月28日.
- 29) **高橋 圭太郎**, 柳沢 茉穂, 石野 優貴, 村田 渉, 高羽 洋充, 梅林 泰宏, 都築 誠二, 渡邊 正義, 関 志朗, 電気化学会第85回大会, 東京, 2018年3月10日.
- 30) 原田 祐弥, 城石 英伸, **高橋 圭太郎**, 関 志朗, 山田 晋矢, 齋藤 守弘, 電気化学会第85回大会, 東京, 2018年3月9日.
- 31) **高橋 圭太郎**, 柳沢 茉穂, 石野 優貴, 村田 渉, 高羽 洋充, 梅林 泰宏, 都築 誠二, 渡邊 正義, 関 志朗, 第9回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 東京, 2017年12月9日.

<研究発表（ポスター発表）>

- 1) Koji Hiraoka, **Keitaro Takahashi**, Yui Otake, Shiro Seki, 17th International Symposium on Polymer Electrolytes, Canada, October 3 (2022)
- 2) Hibiki Miyauchi, Kohei Inaba, **Keitaro Takahashi**, Shiro Seki, 239th ECS Meeting, Online, May 30 - June 3 (2021).
- 3) Kazuki Machida, Yusuke Ushioda, Hibiki Miyauchi, **Keitaro Takahashi**, Shiro Seki, 239th ECS Meeting, Online, May 30 - June 3 (2021).
- 4) Reita Furui, Kohei Inaba, **Keitaro Takahashi**, Hibiki Miyauchi, Shiro Seki, 239th ECS Meeting, Online, May 30 - June 3 (2021).
- 5) Kasane Takai, **Keitaro Takahashi**, Hibiki Miyauchi, Kei Nishikawa, Tatsuya Nakamura, Shiro Seki, 239th ECS Meeting, Online, May 30 - June 3 (2021).
- 6) **Keitaro Takahashi**, Hibiki Miyauchi, Shiro Seki, 2020 Materials Research Society Fall Meeting & exhibit, Online, December 1-6 (2020).
- 7) Hibiki Miyauchi, Kohei Inaba, **Keitaro Takahashi**, Shiro Seki, 2020 Materials Research Society Fall Meeting & exhibit, Online, December 1-6, (2020).
- 8) Yusuke Ushioda, Kohei Inaba, Kazuki Machida, **Keitaro Takahashi**, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, 2020 Materials Research Society Fall Meeting & exhibit, Online, December 1-6 (2020).
- 9) Kazuki Machida, Yusuke Ushioda, Hibiki Miyauchi, Kohei Inaba, **Keitaro Takahashi**, Shiro Seki, 2020 Materials Research Society Fall Meeting & exhibit, Online, December 1-6 (2020).
- 10) Yusuke Ushioda, Yuki Ishino, **Keitaro Takahashi**, Kohei Inaba, Kazuki Machida, Tatsuya Kawamura, Hibiki Miyauchi Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, 2019 Materials Research Society Fall Meeting & exhibit, USA, December 5 (2019).
- 11) **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Hiromitsu Takaba, Yasuhiro Umebayashi, Seiji Tsuzuki, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, South Africa, August 5 (2019).
- 12) Kohei Inaba, **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Yusuke Ushioda, Satoshi Kato, Shiro Seki, 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, South Africa, August 5 (2019).
- 13) Yuki Ishino, **Keitaro Takahashi**, Yasuhiro Umebayashi, Seiji Tsuzuki, Masayoshi Watanabe, Minoru Kamaya, Shiro Seki, 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, South Africa, August 5 (2019).
- 14) **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Yasuhiro Umebayashi, Seiji Tsuzuki, Masayoshi Watanabe, Hiromitsu Takaba, Shiro Seki, The 8th International Congress on Ionic Liquids, China, May 15 (2019).
- 15) Kohei Inaba, **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Yusuke Ushioda, Satoshi Kato, Shiro Seki, The 8th International Congress on Ionic Liquids, China, May 15 (2019).

- 16) **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Hiromitsu Takaba, Yasuhiro Umebayashi, Seiji Tsuzuki, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, International Battery Association 2019, USA March 4 (2019).
- 17) Yuki Ishino, **Keitaro Takahashi**, Minoru Kamaya, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, International Battery Association 2019, USA March 4 (2019).
- 18) Kohei Inaba, **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Yusuke Ushioda, Satoshi Katou, Shiro Seki, 17th International Symposium on Advanced Technology, Vietnam, November 14 (2018).
- 19) **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Maho Yanagisawa, Wataru Murata, Hiromitsu Takaba, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, The 19th, International Meeting on Lithium Batteries, Kyoto, June 18 (2018).
- 20) Yuki Ishino, **Keitaro Takahashi**, Wataru Murata, Minoru Kamaya, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, The 19th, International Meeting on Lithium Batteries, Kyoto, June 19 (2018).
- 21) Wataru Murata, **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Masayoshi Watanabe, Shiro Seki, 6th Workshop Lithium-Sulfur Batteries, Germany, November 6 (2017).
- 22) **Keitaro Takahashi**, Yuki Ishino, Maho Yanagisawa, Wataru Murata, Shiro Seki, 16th International Symposium on Advanced Technology, Tokyo, November 2 (2017).
- 23) Yuki Ishino, Shiro Seki, **Keitaro Takahashi**, Wataru Murata, 16th International Symposium on Advanced Technology, Tokyo, November 2 (2017).
- 24) **高橋 圭太郎**, 平岡 紘次, 都築 誠二, 早水 紀久子, 関 志朗 化学工学会第88回年次大会, 東京, 2023年3月17日. (予定)
- 25) 増井 梨乃, 茂木 麟太郎, 横山 祥希, 古居 玲大, **高橋 圭太郎**, 早水 紀久子, 関 志朗, 第44回溶液化学シンポジウム, 鹿児島, 2022年10月27日
- 26) **高橋 圭太郎**, 石野 優貴, 高羽 洋充, 関 志朗, 梅林 泰宏, 都築 誠二, 渡邊 正義, 第8回 CSJ 化学フェスタ2018, 東京, 2018年10月25日.
- 27) 石野 優貴, **高橋 圭太郎**, 釜谷 美則, 渡邊 正義, 関 志朗, 第8回 CSJ化学フェスタ2018, 東京, 2018年10月25日.
- 28) 石野 優貴, **高橋 圭太郎**, 村田 渉, 釜谷 美則, 渡邊 正義, 関 志朗, 電気化学会第85回大会, 東京, 2018年3月9日.

<書籍>

- 1) 関 志朗, 高橋 圭太朗, 平岡 紘次, 釜谷 美則, 高羽 洋充, 梅林 泰弘, 高性能蓄電池の開発に資する分析・分光技術, *Jasco Report*, **64**, 20-28, (2022).
- 2) Shiro Seki, Hiromitsu Takaba, Yuki Ishino, Keitaro Takahashi, Lithium–Sulfur Batteries, Next Generation Batteries, *Springer*, 393-402, (2021)
- 3) 関 志朗, 高橋 圭太朗, 石野 優貴, 宮内 響, 大容量蓄電を実現するリチウム硫黄電池の開発および電解質の固体化による全固体電池への展開, *化学工業*, **72**, 386-390, (2021).
- 4) 関 志朗, 高橋 圭太朗, 石野 優貴, 加藤 優輝, 平岡 紘次, 齊藤 貴洋, 高羽 洋充, 渡邊 正義, 目的・用途に応じた高性能蓄電池用電解質の設計, *分離技術*, **48**, 236-240, (2018).

<その他業績>

- 1) 高橋 圭太朗, Li-S電池の高性能化に向けた溶媒和イオン液体及び濃厚電解液を用いたゲル電解質の創製, 加藤科学振興会 研究奨励金, KS-3317 (2021).
- 2) 高橋 圭太朗, Characteristics of gel electrolyte composed of PEO-based polymer / solvated ionic liquid for high performance Li-S batteries, 公益財団法人精密測定技術振興財団 精密測定技術研究に関する国際交流等促進事業 助成金, (2020).
- 3) 第9回大学コンソーシアム八王子学生発表会, 準優秀賞, 溶媒和イオン液体及びこれを希釈するハイドロフルオロエーテルとの混合時における液体物性, 2017年12月9日

謝辞

本研究の遂行するにあたり、多大なるご助言、ご指導を多くの方々からいただきました。ここに深甚なる謝意を表します。

工学院大学大学院化学応用学専攻・関志朗准教授に感謝を申し上げます。学部から博士課程までの6年間、非常に暖かいご指導を賜りました。研究室の立ち上げに微力ながら貢献できたことや各学会、論文投稿等で研究成果を報告できたこと等は貴重な経験となりました。時には楽しく、時には厳しく厚く指導を頂けたことを心より感謝しております。

また、本論文を執筆するにあたり、貴重なご指導とご意見を賜りました工学院大学大学院化学応用学専攻・高羽洋充教授、阿相英孝教授、横浜国立大学先端科学高等研究院・渡邊正義特任教授に心より感謝申し上げます。

工学院大学大学院化学応用学専攻電気環境化学研究室客員研究員・早水紀久子博士、都築誠二博士に心より感謝申し上げます。早水先生には第四章の研究をするにあたり、PFG-NMR装置の立ち上げから測定手法の確立に至るまで多くのご助力を頂きました。都築先生にはDFT計算から考察に至るまで多くのご助言を頂き、深く感謝申し上げます。

工学院大学大学院化学応用学専攻電気環境化学研究室秘書・木戸間絵美様に感謝を申し上げます。木戸間様が親身になって話を聞いて下さり、研究室が楽しい場になりました。有難うございます。

本研究・研究生活を通し、多くのご協力頂きました工学院大学電気環境化学研究室の皆様へ心から御礼申し上げます。助けられる場面が多く、精神的に支えられてきたと痛感しております。大変お世話になりました。今後の社会でのより一層の活躍をお祈り申し上げます。

最後に、これまでの長い学生生活を支え、見守ってくれた父・高橋康夫、母・高橋マリ子、兄・高橋康太郎・弟・高橋壮太郎に感謝申し上げます。心配を掛けることが多かったと思いますが、これから少しでも恩返しができるよう精進して参ります。

以上、簡単ながら謝辞とさせていただきます。

2023年3月