

博士論文

グライムーリチウム塩錯体系電解液中におけるグラファイト
電極の電気化学特性とリチウムイオン二次電池への応用

“Electrochemistry of graphite electrode in glyme-Li salt complex
electrolytes and application to Li-ion batteries”

国立大学法人 横浜国立大学大学院
工学府

文 喜俊
HeeJoon Moon

2015 年 3 月

2014 年度 博士論文

**グライムーリチウム塩錯体系電解液中におけるグラファイト
電極の電気化学特性とリチウムイオン二次電池への応用**

**“Electrochemistry of graphite electrode in glyme-Li salt complex electrolytes
and application to Li-ion batteries”**

横浜国立大学大学院工学府

博士課程後期

機能発現工学専攻 先端物質化学コース

渡邊・獨古研究室

12SA592 文 喜俊

目次

要旨	1
第 1 章 序論	
1.1 リチウムイオン二次電池	2
1.2 負極材料	3
1.3 正極材料	6
1.4 電解質	9
1.5 グライムーリチウム塩錯体を電解液として用いた研究と方向	12
1.6 参考文献	14
第 2 章 グライムーリチウム塩錯体を電解質とする電解液の特性	
2.1 緒言	16
2.2 実験	21
2.3 結果・考察	23
2.4 まとめ	27
2.5 参考文献	28
2.6 付録	29
第 3 章 グラファイト電極とグラライムーリチウム塩錯体の界面における Li イオンの 脱溶媒和メカニズム	
3.1 緒言	32
3.2 実験	35
3.3 結果・考察	37
3.4 まとめ	54
3.5 参考文献	55
3.6 付録	57
第 4 章 グライムーリチウム塩錯体を電解質に用いたリチウムイオン二次電池の構築	
4.1 緒言	68
4.2 実験	72
4.3 結果・考察	74
4.4 まとめ	83
4.5 参考文献	84
4.6 付録	85
第 5 章 総括	87

要旨

本研究では、グライムーリチウム塩錯体を電解質とした電解液を調製し、その物性と電気化学特性について研究を遂行した。オリゴエーテルであるグライム(glyme)にリチウム塩を溶解させると、グライム分子がリチウムイオンに溶媒和（配位）し、リチウム塩を電離させる。また、グライムとリチウム塩を定比で混合すると、錯体（溶媒和物）を形成することが知られている。リチウム塩を構成するアニオンの種類を適切に選択すると、グライムーリチウム塩錯体の融点が室温付近まで低下し、室温で溶融した状態になる。この溶融錯体は、グライム分子がリチウムイオンに配位した錯カチオン $[\text{Li}(\text{glyme})]^+$ と対アニオンから構成されるイオン液体として振る舞うことがこれまでの研究で明らかとなっている。本研究では、リチウムイオン二次電池の電解液として、グライムーリチウム塩溶融錯体およびグライムーリチウム塩錯体に低誘電率溶媒を混合した溶液を適用し、リチウムイオンの溶媒和構造や電解液の輸送特性（イオン伝導率や粘度）が電池内部での電気化学反応過程に及ぼす影響を解明することを目的とした。

グライムーリチウム塩錯体を電解質とした電解液の物性をラマン分光法およびNMRを用いて解析した。これにより、電解液中におけるリチウムイオンの溶媒和構造やイオン対形成状態を明らかにし、電解液中のイオンー溶媒相互作用、イオン間の相互作用が電解液の輸送特性（イオン伝導率や粘度）やグライムの酸化安定性に与える影響を解析した。

次に、グライムーリチウム塩錯体を電解液に用いてリチウムイオン二次電池の負極材料の一つであるグラファイト電極へのリチウムインターカレーション反応に関して検討した。従来は、グライムのようなエーテル系溶媒はドナー性が高いため、グラファイト／電解液界面でリチウムイオンの脱溶媒和が起こらず、リチウムイオンと溶媒がグラファイト層内に共挿入されることが報告されている。しかし、我々は、グライムーリチウム塩溶融錯体を電解液に用いると、グラファイト／電解液界面でリチウムイオンの脱溶媒和が起こり、可逆的なリチウム挿入・脱離が可能であることを見出した。本研究では、グラファイト負極の界面で起こるリチウムイオンの脱溶媒和過程を詳細に検討し、そのメカニズムを明らかにした。

グライムーリチウム塩錯体を電解質に用いることにより、グラファイト負極への可逆的なリチウムイオンの挿入・脱離反応が可能であることを利用し、リチウムイオン二次電池の構築を試みた。具体的には、グラファイト負極とリチウムイオン二次電池の代表的な正極材料である LiCoO_2 や、次世代リチウム二次電池の大容量正極材料として期待されている硫黄や硫化リチウムと組み合わせ、リチウムイオン二次電池を構築した。

第1章 序論

1.1 リチウムイオン二次電池

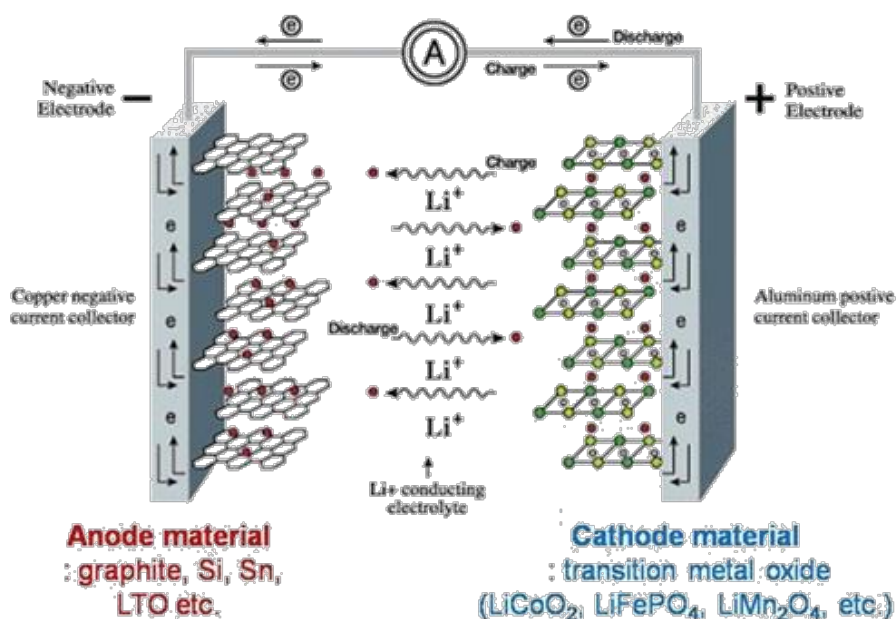


Figure 1-1 リチウムイオン二次電池の模式図^{1.1)}

リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高く、現在、携帯電話やノートパソコンなどの携帯機器用電源として広く普及している。また、リチウムイオン二次電池電気自動車およびプラグインハイブリッド自動車にも搭載されるようになってきており、現在も電池のさらなる高性能化のための研究開発が、多くの研究機関および企業において進められている。リチウムイオン二次電池は、非水電解液を用いことにより、4V 程度の作動電圧を可能にしている。この電池の放電時には、負極から Li^+ イオンが放出され、正極に Li^+ イオン吸蔵される。充電時には、逆の反応が起きる^{1.2)}。現在、市販されているリチウムイオン二次電池では、多くの場合、負極材料にグラファイトなどの炭素材料、正極材料には LiCoO_2 などの遷移金属酸化物が用いられている。グラファイト負極の場合、充電時にグラファイトの層間に Li^+ イオンが挿入され（インターカレーション）、放電時には層間から Li^+ イオンが脱離する（デインターカレーション）。正極材料の LiCoO_2 は層状の結晶構造をしており、充電時に LiCoO_2 の結晶構造から Li^+ イオンがデインターカレーションし、放電時には Li^+ イオンがインターカレーションする。このように、正極・負極ともにインターカレーション材料を電極活物質としているのが、リチウムイオン二次電池の一つの特徴である（Figure 1-1）。近年、電気自動車用などの大容量のリチウムイオン二次電池の開発が進められているが、これには次に挙げるようないくつかの解決すべき課題がある。①電池製造コストの低減、②電池の軽量化、③安全性、信頼性、寿命の改善。①の低コスト化のために、原料コストが高いコバルト系正極材料の代わりに、ニッケル系、三元系、マンガン系、リン酸鉄系などの材料系が開発されている。②の軽量化のためには、電池の出力密度・エネルギー密度の向上のための技術開発が必要である。そのため、電極材料の開発だけではなく、電池パックの軽量・コンパクト化の研究・開発が行われている。③の安全性、信頼性、寿命の向上のためには、電極材料の研究開発に加え、安全性に優れた電解液の開発も重要な課題である^{1.2)}。現在リチウムイオン二次電池では、多くの場合、エチレンカーボネート（EC）な

どのカーボネート系溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液が用いられている。その理由として、高いイオン伝導率・広い電位窓などの長所が挙げられる。一方、カーボネート系溶媒などの揮発性および引火性の有機溶媒を用いた電解液では、熱安定性が低いことが問題となっている。その解決策として、無機固体電解質やポリマー電解質、イオン液体（常温熔融塩とも呼ばれる）などの熱安定性に優れる電解質を用いた電池の研究開発が進んでいる。しかし、これらの新規電解質を用いたリチウム系二次電池の様々な課題があり、広く実用化するには至っていない。以下では、リチウムイオン二次電池を構成する電極材料と電解質について紹介する。

1.2 負極材料

1) カーボン系負極材料

リチウムイオン二次電池の負極活物質として望ましい特性としては、酸化・還元電位が低い電位で進行すること、重量及び体積当たりの充放電容量が大きいこと、酸化・還元反応速度が速いことなどが挙げられる。これらの観点から、標準電極電位が最も卑である金属リチウムを負極活物質として用いることができれば理想的である。しかしながら、金属リチウムを負極活物質として用いた場合、次のような問題がある。電池の充電時には、電解液中のリチウムイオンが還元され、金属リチウムが析出する際に、デンドライト状に析出する場合があるが、この場合、析出した金属リチウムがセパレータを突き破ることがあり、電池の内部短絡の原因になる。電池の放電時には、金属リチウムが酸化されて Li^+ イオンが溶解するが、溶解反応の過程でデンドライト状の金属リチウムが根元でちぎれてしまう場合があり、ちぎれたリチウムが電極から電氣的に孤立してしまうと、デッドリチウムとなり、以後の電池反応に寄与できず、充放電容量が低下するなど問題点がある。実用リチウムイオン二次電池においては、金属リチウムの代わりに、グラファイト（黒鉛）に代表される炭素材料が負極活物質として用いられている。グラファイト負極の場合、電池の充放電時には、金属リチウムの酸化還元反応ではなく、グラファイトの酸化還元反応が起きる。充電時には、グラフェン層が還元され（電子がグラファイト層に注入され）、電極の電氣的中性を保つために Li^+ イオンがグラファイトの層間に挿入（インターカレーション）する。放電時には、リチウム化グラファイトの酸化反応が起こり、電子がグラフェン層から放出されると同時に、電極の電氣的中性を保つために Li^+ イオンが層間から脱離（デインターカレーション）する。このグラファイトの酸化還元反応は、低い電位（0.3 V vs Li/Li^+ 以下）で進行する。グラファイト負極の場合、 LiC_6 の化学組成までリチウムイオンを吸蔵することが可能であり、この場合のグラファイトの単位重量当たりの理論充放電容量は 372 mA h g^{-1} であり、金属リチウム負極の理論容量 3862 mA h g^{-1} と比べて 1/10 程度の値である。しかし、グラファイトの単位体積当たりの充放電容量は、 819 mA h cm^{-3} ($372 \text{ mA h g}^{-1} \times 2.2 \text{ g cm}^{-3}$) であり、リチウム金属の体積あたりの充放電容量 $2063 \text{ mA h cm}^{-3}$ と比較して、1/2.5 程度になる。グラファイトを負極活物質として用いることにより、電池の小型化が可能であり、充放電サイクル安定性も優れるため、リチウムイオン二次電池の負極活物質として広く用いられている。グラファイト以外にもカーボンブラック、活性炭、カーボンナノチューブ、など多くの種類の炭素材料が存在するが、リチウムイオン二次電池負極に用いることができるのは、可逆的にリチウムイオンの挿入・脱離が可能なものに限定される。グラファイト以外の負極用炭素材料としては、低結晶性炭素が挙げられる。低結晶性炭素では、結晶子は積層構造を有するものの、結晶子が非常に小さく、層間距離もグラファイトと比べて大きいといった特徴があ

る。低結晶性炭素は、熱処理に伴う構造変化のしやすさによって、2 種類に分類されている。熱処理によりグラファイト化が進行しやすい材料は、易黒鉛化炭素と呼ばれる。

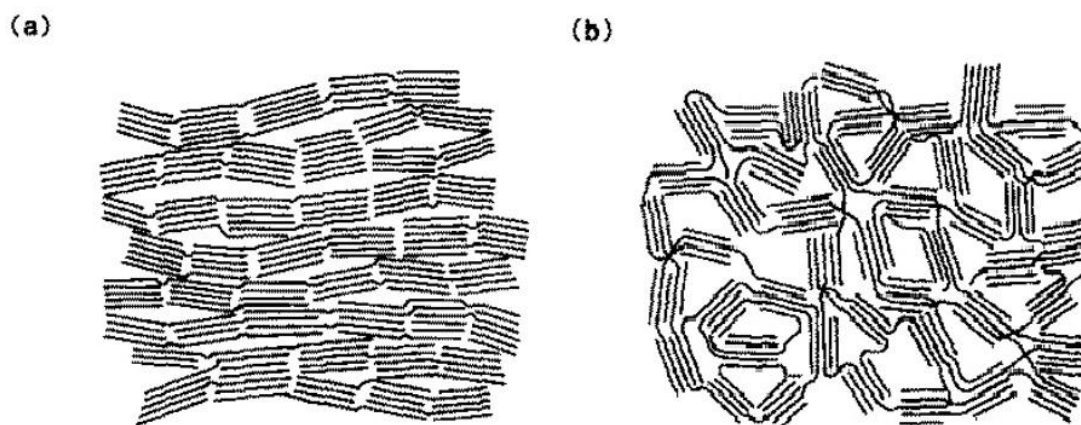


Figure 1-2 (a)易黒鉛化炭材料と(b)難黒鉛化炭素材料の構造モデル^{1.3)}

易黒鉛化炭素では、結晶子が **Figure 1-2 (a)**に示すように比較的規則正しく並んでいる場合が多く、熱処理することでグラファイト構造に変化しやすく、2000 °C 以上の温度で熱処理を施すと黒鉛化が進行する。易黒鉛化炭素はソフトカーボンとも呼ばれる。一方、熱処理を施しても黒鉛化が進行しにくい低結晶性炭素は、難黒鉛化炭素と呼ばれる。難黒鉛化炭素では、結晶子の配向に規則性が少なく (**Figure 1-2 (b)**)、熱処理を施してもグラファイトのようにグラフェンの積層構造が発達し難い構造を有している。難黒鉛化炭素の場合、3000 °C 以上の温度で熱処理を施しても黒鉛化しない。難黒鉛化炭素はハードカーボンと呼ばれる。

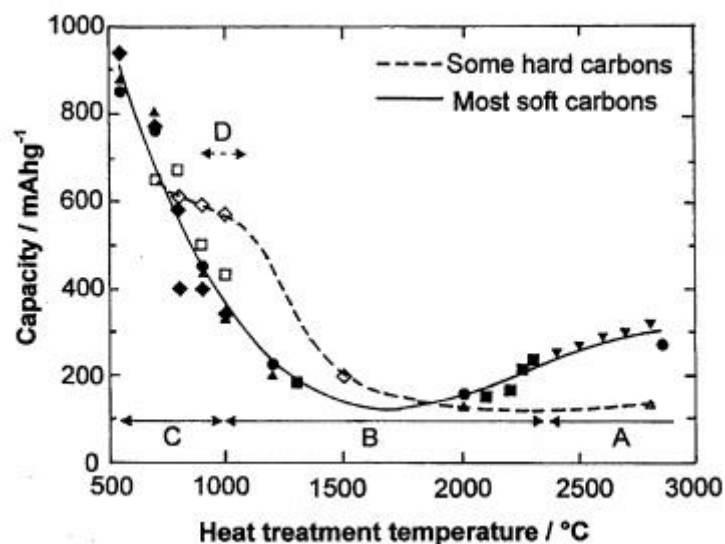


Figure 1-3 炭素材料の熱処理温度と可逆容量の関係^{1.4)}

Figure 1-3 に炭素材料の熱処理温度と可逆的にリチウムイオンを吸蔵できる容量（充放電容量）の関係を示す。易黒鉛化炭素の場合、2400 °C 以上で熱処理すると黒鉛化が進行し、結晶構造の発達に伴って充放電容量が増大し、300~370 mAh g⁻¹の可逆容量を示す (**Figure 1-3** の A の領域)。熱処理温度が 2400 °C よりも低いと、結晶性が低いため充放電容量は小さく、結晶性の低下に伴って容量は低下する傾向がある (**Figure 1-3** の B の領域)。しかし、1000 °C 以下の熱処理で得られる低温焼成炭素では (**Figure 1-3** の C の領域)、熱処理温度の低下とともに可逆

容量が増加し、 $500\sim1000\text{ mA h g}^{-1}$ という大きな容量を示す材料が存在する。一部の難黒鉛化性炭素（Figure 1-3 の D の領域）は $400\sim700\text{ mA h g}^{-1}$ の大きな可逆容量を有する場合もある。このように炭素材料には様々な種類があり、種類によって電気化学特性（充放電挙動）も変化する。例えば、グラファイトの場合、 $0.3\sim0\text{V vs. Li/Li}^+$ の狭いで電位範囲で Li^+ イオンの挿入・脱離が起きるのに対し、ハードカーボンでは、 $0\sim1.0\text{ V vs Li/Li}^+$ の広い電位範囲で充放電反応が起こり、充電反応および放電反応の進行に伴う電位の変化もなだらかなとなる。ハードカーボンを負極としたリチウムイオン電池では、電圧の変化によって残存容量を容易にモニターすることが可能となる。このため、電気自動車やハイブリッド自動車用のリチウムイオン二次電池の負極材料として、ハードカーボンの利用も検討されている^{1,5)}。

2) スズ系負極材料

スズ(Sn)は、電気化学的に Li と合金を形成することが可能であり、最大で $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ の組成まで Li を吸蔵することが可能である。この場合、Sn の単位重量あたりの理論容量は、 994 mA h g^{-1} でグラファイト (372 mA h g^{-1}) の理論充放電容量よりも大きいため、高容量負極材料として期待されている。Sn は比較的安価なことから魅力的な負極活物質である^{1,6), 1,7)}。Sn の場合、電極作製にめっき技術が適用可能であり^{1,8)-1,10)}、膜化やコンポジット化が容易である。Sn は、リチウムとの合金化により体積膨張するため、Sn を電極活物質とした場合、充放電を繰り返すことにより、電極構造が徐々に破壊されるという問題がある。この問題を解決するため、Sn 粒子をマイクロ化やナノサイズにすることで体積膨張の影響を低減させる試みが行われてしる。Sn 単体を電極とした場合の欠点を補うために、Sn と他の不活性な金属の合金化や金属間化合物化、炭素材料とのコンポジット化に関する検討が行われている^{1,8), 1,9), 1,11), 1,12)}。例えば、Li と合金を形成しない Fe, Co, Cu などと Sn を合金化または複合化することにより^{1,13), 1,10) 1,14)}、Li と Sn の合金化反応による体積変化によって引き起こされる電極の崩壊を抑制する試みがなされている。

3) シリコン (Si) 系負極材料

Si は電気化学的に Li と合金を形成することが可能であり、最大で $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ の組成まで Li を吸蔵することが可能である。この場合、Si はグラファイトの 10 倍以上の容量 (4200 mA h g^{-1}) となる。また、安価で環境や人体への影響も少ないことから、現在、活発な研究開発がなされている負極活物質である。しかし、充電過程による体積膨張のため、Sn の場合と同様に、充放電サイクル安定性が課題となっている。

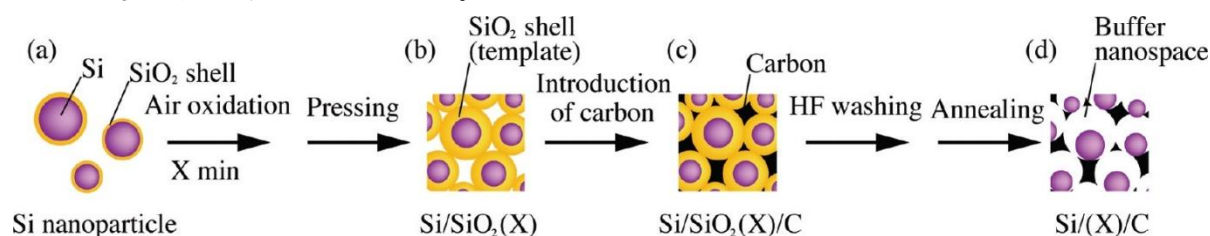


Figure 1-4 Preparation scheme of the Si/C composite. (a) Si nanoparticles originally have a thin SiO₂ layer. They were oxidized with air for X min (X = 10, 90, 200, or 400) to form Si/SiO₂ core-shell structure. Then, the particles were molded into a (b) Si/SiO₂(X) disk, and carbon was introduced into the interparticle spaces inside the disk to obtain a (c) Si/SiO₂(X)/C composite. Finally, the SiO₂ shell was removed with HF washing, and an annealing treatment was performed. Thus, the (d) Si(X)/C composite was obtained.^{1,15)}

この課題を解決するため、様々な検討がなされている。例えば、リチウム挿入に伴う Si の体積膨張を収容できる電極構造を電極内に構築するなどの検討がなされている。Figure 1-4 に示すように、ナノサイズの Si 粒子の表面に SiO_2 を形成し、この Si-SiO₂ 粒子を炭素と複合化した後、 SiO_2 を HF でエッチングすることにより、炭素—Si ナノ粒子複合体を形成することが可能である。この場合、Figure 1-4d に示すように、炭素—Si ナノ粒子複合体中に Si 粒子が膨張できるスペースが予め形成されており、充放電反応に伴って Si 粒子が体積膨張・収縮しても電極構造を維持することが可能になる^{1.15)}。また、Si に関しては、薄膜電極に関する研究報告が多数あるが、2 μm 程度までの薄膜電極である場合が多く、グラファイト電極の場合と比較して、電極の単位面積当たりの充放電容量が小さくなってしまうため、魅力が乏しい^{1.16)}。また、Si 粒子表面に電子伝導性が高い炭素材料を被覆することで、電極の抵抗を低減し、電極反応速度を向上させる試みなどもなされている^{1.17)}。

4) チタン酸リチウム

チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はスピネル型の結晶構造を有し、Ti の還元・酸化により、リチウムイオンを可逆的に挿入・脱離が可能な材料である。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に Li^+ イオンがインターカレーションすることにより、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ になる。この場合、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の単位重量あたり、 175 mA h g^{-1} の理論充放電容量を持つ。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極の Li^+ イオン挿入・脱離反応は、 $1.56 \text{ V vs. Li/Li}^+$ の電位で起こり、充放電深度によってほとんど電位が変化しない（非常に平坦な充放電電位を示す）^{1.18)}。チタン酸リチウムは、 Li^+ イオン挿入・脱離反応が起きても結晶の膨張収縮（体積膨張・収縮）がほとんど起こらない。このため、充放電サイクル安定性に優れる負極材料として、一部実用化されている。また、グラファイト電極と比較して充放電反応の電位が高い。このため、電解液の還元分解も抑制されるため、電池の安全性の観点からは有利である。チタン酸リチウムを負極とした電池は、黒鉛を負極とした電池よりも電圧が低くなってしまうため、電池のエネルギー密度の観点からは不利であるが、安全性、電池の長寿命化の観点から、一部実用化されている。チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は絶縁体であるが、Ti が還元され、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ になると電子伝導性が高くなり、比較的高速での充放電も可能である。電極の抵抗を低減するため、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と炭素を複合化し、電子伝導性を向上させる試みも行われている。

1.3 正極材料

1) LiCoO_2

LiCoO_2 は層状岩塩型構造を有しており、この結晶構造中では酸化物イオンが面心立方格子をとり、立方最密充填となっている。 LiCoO_2 の結晶構造中では、 CoO_6 八面体からなる層間にリチウムイオンが存在している。電池の充放電の過程では、 LiCoO_2 結晶中で $\text{Co}^{3+/4+}$ の酸化・還元反応に伴い、 Li^+ イオンが CoO_6 八面体からなる層間を移動し（拡散）、電極/電解質界面において脱離（デインターカレーション）・挿入（インターカレーション）する。つまり、 CoO_6 八面体で構成された骨格構造が保たれたまま、リチウムイオンの脱離・挿入が起こるため、充放電反応の進行に伴うホスト材料の劣化は抑制され、良好な充放電サイクル安定性を示す。しかしながら、リチウムイオンの脱離量が 0.5 を超える（ Li_xCoO_2 の $x < 0.5$ の組成になる）と、結晶構造が不安定化し、充放電反応の可逆性が低くなってしまう。このため、電池の充放電を繰り返して安定に行うためには、 Li_xCoO_2 の $x \geq 0.5$ の組成範囲で作動させなければならない。そのため、

LiCoO₂の充放電容量は単位重量あたり、137 mA h g⁻¹ (1 ≤ x ≤ 0.5) となる。LiCoO₂は合成が容易であり、レート特性（出力特性）にも優れることから、リチウムイオン二次電池の正極材料として広く用いられてきた。しかし、コバルトはレアメタルであり、コストが比較的高いなどの問題もある。さらに、LiCoO₂は、充電状態において熱安定性が低いという課題を抱えており、代替材料の研究・開発が活発に行われている。

2) LiNiO₂^{1.5)}

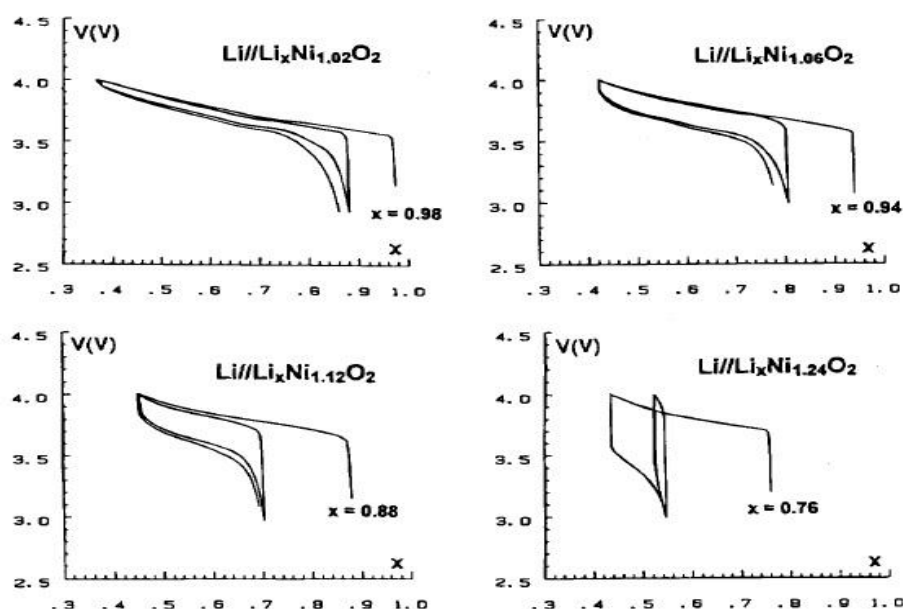


Figure 1-5 Variation of the cell voltage vs. composition for the first two charge/discharge cycles of Li/Li_xNi_{1+z}O₂ cells (z = 0.02, 0.06, 0.12, 0.24) under a current density of 280 μA/cm².^{1.20)}

LiCoO₂と同じ層状岩塩型構造を有する LiNiO₂は、可逆な充放電容量が 200 mA h g⁻¹以上の正極材料であり、活発に研究がなされた。ニッケルはコバルトと比較して埋蔵量も多く、安価であることから、材料コストの観点からも有利である。しかし、LiNiO₂は合成が LiCoO₂の場合と比較して難しく、ニッケルを三価の状態まで酸化するため空気の代わりに酸素雰囲気中で焼成するなどの工夫が必要である。ニッケルの酸化が十分ではない場合には、ニッケルの一部が二価の状態となり、この Ni²⁺の一部がリチウムサイトに侵入した構造になる場合がある。リチウム層中に Ni²⁺が存在すると、結晶内での Li⁺イオンの拡散が阻害され、**Figure 1-5**に示すように、電極反応速度（充放電速度）が著しく低下する。^{1.20)} また、充電状態の Li_xNiO₂ (x < 0.5)は、熱安定性が低いという問題もある。Li_xNiO₂の熱安定性を向上させるため、ニッケルの一部をアルミニウムなどで置換するなどの検討がなされている^{1.21)}。

3) LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO₂^{1.22)-1.30)}

LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO₂は、LiCoO₂と同様の層状岩塩型構造を有している。LiCoO₂中の Co³⁺を Ni 及び Mn イオンによって置換した材料である^{1.22), 1.23)}。LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO₂の結晶構造中では Co が 3 価、Mn が 4 価、Ni が 2 価となっていると報告されている。この材料の電気化学的なリチウムの挿入・脱離反応は、結晶構造中で Ni^{2+/4+}および Co^{3+/4+}の酸化・還元反応に伴うものであり、Mn⁴⁺イオンは電気化学的反応には関与していないと考えられている。LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO₂は、

Figure 1-6 に示すように可逆な充放電が可能であり、充放電サイクル安定性にも優れることから、近年多くの電池製造企業において正極材料として採用されている。

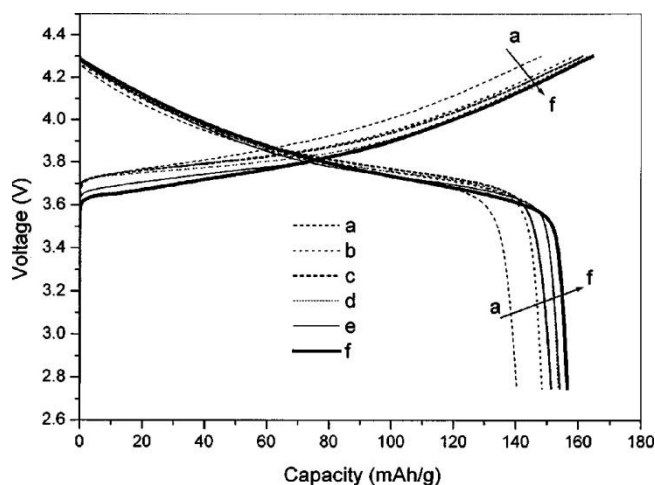


Figure 1-6 Voltage vs. capacity of $\text{LiMn}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Ni}_{0.5-x}\text{O}_2$ with different $2x$ values. (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.15, (d) 0.25, (e) 0.3, and (f) 0.5, $I_c=I_d=20$ mA/g..^{1.24)}

また、リチウム過剰の化学組成である $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x)_{1-x}\text{O}_2$ に関しても、近年活発な研究が行われている。リチウム過剰とすることで、結晶構造の安定化や充放電容量の向上が可能との報告がある^{1.31), 1.32)}。他の正極材料の場合にも、リチウム過剰の化学組成とすることで、結晶構造の安定化が行われている。例えば、結晶構造はまったく異なるが、スピネル型構造を有する LiMn_2O_4 中の Mn の一部を Li で置換することで、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中の Mn^{4+} の割合を増加させ、電解液中への Mn の溶解を抑制することが可能である^{1.33)}。また、 LiCoO_2 では充電過程で結晶の相転移起きることがよく知られているが、リチウム過剰の組成の材料 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ では、相転移が抑制されるという報告もある^{1.34)}。

4) LiFePO_4

電気自動車用などの大型のリチウムイオン二次電池に適した正極材料の一つとして LiFePO_4 が挙げられる。 LiFePO_4 は、リン酸塩化合物であり、結晶構造中では酸素がリンと共有結合で結びついているため、熱安定性に優れる。充電状態における化学組成 Li_xFePO_4 ($1 > x \geq 0$) であっても熱的に安定であり、酸素の放出が起きない。このため、リチウムイオン二次電池が過充電状態になり、多量の熱が万が一発生したとしても電池内で酸素放出が起きないため、電池の発火や破裂が起こりにくく、電池の安全性の観点からは有利である。大型電池の場合、電池の安全性の確保は最重要であるため、 LiFePO_4 は大型電池の正極活物質の一つの候補材料である。 LiFePO_4 は比較的合成が容易であり、固相反応法^{1.35)}、水熱合成法^{1.36)}などで得られる。 LiFePO_4 の理論容量はで 170 mA h g^{-1} あり、充放電反応は $3.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ の電位付近で起きる。定電流で充電・放電を行った場合には、 $3.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 付近に平坦電位を示す。 LiFePO_4 の充放電反応では、二相共存状態で反応が進行する。 Li^+ イオンがほぼ完全に脱離した結晶相 $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ ($\beta \approx 0$) と LiFePO_4 から少し Li^+ イオンが脱離した結晶相 $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ ($\alpha \approx 1$) が共存し、充放電反応が進行する。この相転移により、平坦な定電流充放電曲線を示すのである。どちらの結晶相もオリビン型の構造を有しているが、格子定数が少し異なる。 LiFePO_4 の最大の弱点は乏しい電子伝導性である。 LiFePO_4 粒子を電気化学反応させるためには、 LiFePO_4 粒子からの集電をする必要がある。

LiFePO₄ 粒子の電気化学反応を促進するため、カーボンとの複合化や^{1.37) 1.38)}、異種元素ドーピング^{1.39)}、ナノ粒子化^{1.40)}などの検討がなされた。また、LiFePO₄ を合成する際に還元雰囲気で焼成することにより、LiFePO₄ 表面に微量の電子伝導性の Fe₂P を生成させることも有効であると報告されている^{1.41)}。Chung らは LiFePO₄ の Fe の一部を他の金属イオンで 1 atom %程度置換（異種元素ドーピング）することにより、電子伝導性が 10⁻⁹ から 10⁻¹ S cm⁻¹ 程度に向上すると報告しているが（Figure 1-7）^{1.39)}、この電子伝導性向上が異種元素ドーピングによる効果なのか、焼成の際に微量の Fe₂P が LiFePO₄ 粒子表面に析出した効果なのか、については不明である。その他、高性能な LiFePO₄ を低コストで合成プロセスとして、マイクロウェーブ合成^{1.42)}、熔融急冷法^{1.43)} など、様々な手法が提案されている。

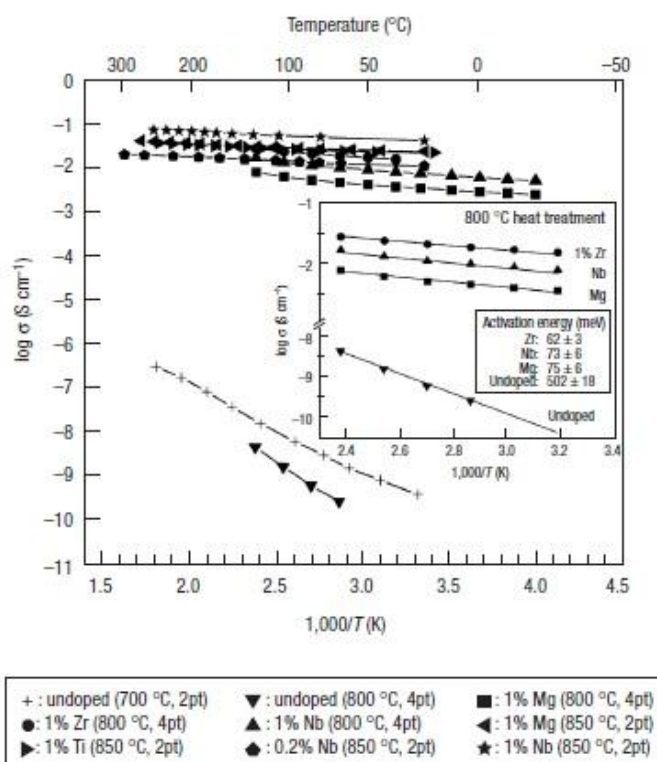


Figure 1-7 Doped olivines of stoichiometry Li_{1-x}M_xFePO₄ show electrical conductivity at room temperature that is a factor of ~10⁸ greater than in undoped LiFePO₄, and absolute values >10⁻³ S cm⁻¹ over the temperature range -20 °C to +150 °C of interest for battery applications.^{1.39)}

1.4 電解質

リチウムイオン二次電池において、電解液は正極と負極の間でのリチウムイオンの輸送を担う。また、電池の充放電時には、電極／電解液の界面でリチウムイオンの挿入・脱離反応が起きる。電解液・電解質材料は、電池のエネルギー密度には直接寄与しないが、電解液中の Li⁺イオンの輸送過程や界面における反応速度に大きな影響を及ぼすため、極めて重要な役割を電池内部で担っている。電解液や電解質材料を改良することにより、電池のレート特性（出力特性）の向上や電池の安全性の向上など、電池性能向上への大きな効果が見込める。現行のリチウムイオン二次電池においては、高い比誘電率および比較的広い範囲の耐電圧性を有するカーボネート系混合溶媒に 1 mol dm⁻³ 程度のリチウム塩を溶解させたものが主に用いられている。溶媒としては、高誘電率のエチレンカーボネート（EC）と低粘性の鎖状カーボネートを混合したもの、電解質塩としては LiPF₆ が主に用いられている。このような電解液は室温付近で 10⁻² S cm⁻¹

程度の高いイオン伝導率を示す。しかしながら、このような有機電解液の問題として、溶媒の高い揮発性や引火性など、熱安定性が低い点が挙げられる。自動車用などの大型電池への展開に向けて、電池の安全性を確保するため、電解液を難燃化するなどの検討が行われている。これらに加え、イオン伝導性の向上、低温特性の改善のための電解液組成の最適化や、酸化・還元安定性（耐電圧）の向上に向けて、様々な研究・開発が行われている。

1) ポリマー電解質

ポリマー電解質はポリマーと Li 塩を複合化することにより調製される。有機溶媒にポリエチレンオキシド (PEO) などのポリマーと LiClO_4 などのリチウム塩を同時に溶解させ、この後、溶媒を蒸発させると均一な固体を得ることができる。この固体中では、ポリマーマトリクス中の極性基が、Li 塩を電離させることにより、イオン伝導性を示す。PEO の場合、エーテル鎖がリチウムイオンと錯形成することにより、 Li^+ イオンを安定化し、リチウム塩の電離を促進する。このようなポリマー電解質中におけるリチウムイオンの輸送は、PEO のセグメント運動と連動して起こる。このため、ポリマー電解質は、ガラス状態ではイオン伝導性はきわめて低くなってしまう。そこで、ポリマーのガラス転移点を低下させ、室温付近でのイオン伝導性を向上させる試みが多くなされている。最も高いものでは $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 10^{-4} S cm^{-1} 程度のイオン伝導率を示すものが知られている^{1.44), 1.45)}。これまでは非結晶質ポリマー電解質に関する研究が主流であったが、近年、結晶性ポリマー中でのリチウムイオン伝導の可能性も示唆されており、今後の展開に興味を持たれる^{1.46)}。ポリマー電解質の場合にも、電解質バルクのリチウムイオン輸送特性に加え、電極／電解質界面における電荷移動反応過程も重要である。PEO 系のポリマー電解質の場合には、酸化安定性に問題があり、4V 級リチウムイオン二次電池への適用に関しては課題が残っている。このため、PEO 系ポリマー電解質と充放電電位が比較的低い正極材料である MnO_2 (Figure 1-8) や LiFePO_4 などと組み合わせた電池が提案されている^{1.47)}。

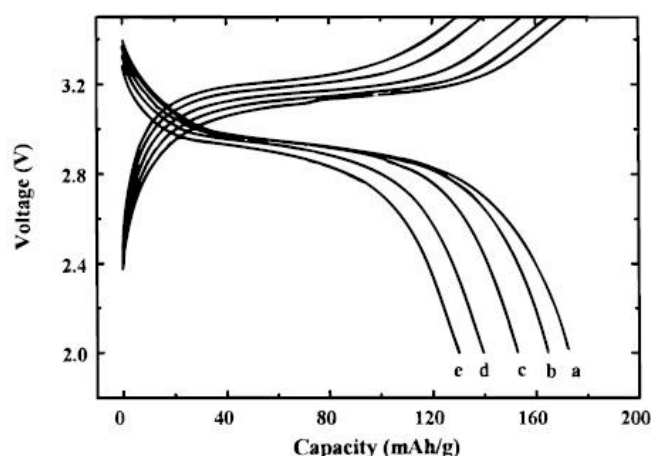


Figure 1-8 Charge-discharge curves for a Li/SSPE/LixMnO₂ at different cycles: (a) 3rd, (b) 10th, (c) 25th, (d) 50th, and (e) 70th..^{1.47)}

2) イオン液体

イオン液体は、融点が室温近傍の塩（常温溶融塩）であり、室温近傍で溶融し、イオン伝導性を示す。イオン液体は分子性溶媒による溶媒和なしの状態でも電離するため、電池用電解液として使用できる可能性がある。イオン液体は、多くの場合、有機カチオン（例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン (EMI^+) など）と対アニオンから構成されている。この

ようなイオン液体は、 Li^+ イオンを含んでいないため、リチウムイオン二次電池に適用するために、イオン液体と Li 塩を混合し、リチウムイオン伝導性を付与して用いられてきた。イオン液体をリチウムイオン二次電池に適用する際に、問題となるのがグラファイト負極との適合性である。イオン液体/ Li 塩混合電解液中でグラファイト負極の充放電を行うと、イオン液体を構成する有機カチオン (EMI^+ など) がグラファイトに不可逆的にインターカレーションすることが知られていた。しかし、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMI^+) とビス (フルオロスルホン) アミドアニオン (FSA^-) からなる $\text{EMI}[\text{FSA}]$ イオン液体にとリチウム塩を混合して調製した電解液では、**Figure 1-9** に示すように、 EMI^+ のグラファイトへのインターカレーションは抑制され、 Li^+ イオンの可逆なインターカレーション/デインターカレーションが可能であることが報告された^{1.48)}。これらの研究を端緒に、イオン液体をリチウムイオン二次電池に適用しようとする試みが一層盛んになっており、実用化を目指した開発が進められている。

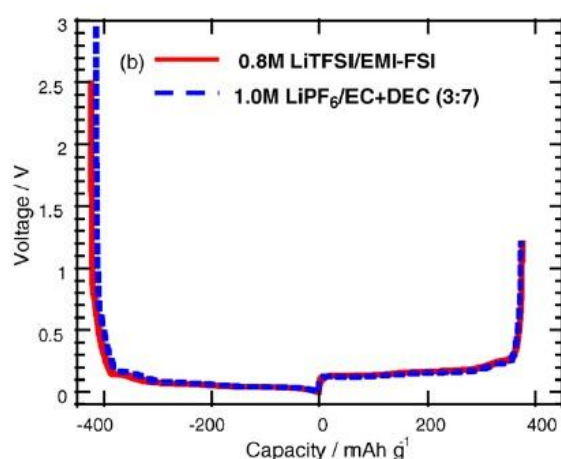


Figure 1-9 Charge-discharge profiles of natural graphite during the first cycle, with various electrolytes at a charge-discharge rate of 0.2 C: (b) 0.8M LiTFSI/EMI-FSI and 1.0M LiPF₆/EC +DEC (3:7 vol. ratio).^{1.48)}

3) 無機固体電解質

現在の多くのリチウムイオン二次電池の電解液として使用されている可燃性の有機電解液の代わりに、無機系固体電解質を用いたリチウムイオン二次電池の研究開発も活発に行われている。無機系固体電解質を用いることにより、電池を全固体化することにより、電池の安全性および信頼性を向上できるものと期待されている。ポリマー電解質の場合とは異なり、無機固体電解質はイオン伝導緩和モードと構造緩和のモードが連動していない典型的な *decouple* 系である^{1.49)}。さらに、リチウムイオンのみが伝導に寄与する無機固体電解質では、電解質中の Li^+ イオンの輸率がほぼ1であり、電池作動時にも電解質中で Li^+ イオンの濃度分布 (濃度分極) が生じないため、良好な電極/固体電解質界面を構築できれば、高出力な電池を開発できる可能性もある。これまで、 Li^+ イオン伝導性の無機固体電解質材料として、結晶材料と非晶質 (ガラス) 材料など、様々な電解質の研究・開発が進められてきた。例えば、LiPON ($\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.22}$) は Li_3PO_4 の酸素の一部を窒素に置き換えることで、室温で $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の伝導率を示す^{1.50)}。LiPON は、窒素雰囲気でのスパッタリング法によって薄膜の作製ができるため、LiPON 薄膜を用いた薄膜電池に関する研究が多数報告されており、良好な充放電サイクル安定性を示すことが報告されている。しかしながら、LiPON は、スパッタリング法のみによって合成可能であり、イオン伝導率が $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 程度と高くないため、LiPON を用いた大型電池 (バルク型全固体

電池：固体電解質の微粒子および電極活物質の微粒子の積層によって作製される電池）の構築は困難である。一方、硫化物系の固体電解質を用いたバルク型全固体電池の研究開発が近年活発化している。硫化物ガラス電解質 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ や結晶性の固体電解質 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ は、室温において 10^{-4} – 10^{-2}S cm^{-1} 程度の高い Li^+ イオン伝導性を示す^{1.51), 1.52)}。実際に、これらの硫化物系固体電解質を用いることにより、バルク型全固体電池の作製が可能であり注目を集めており、今後の展開が期待される。

1.5 グライムーリチウム塩錯体を電解液として用いた研究と方向

グライムーリチウム塩錯体

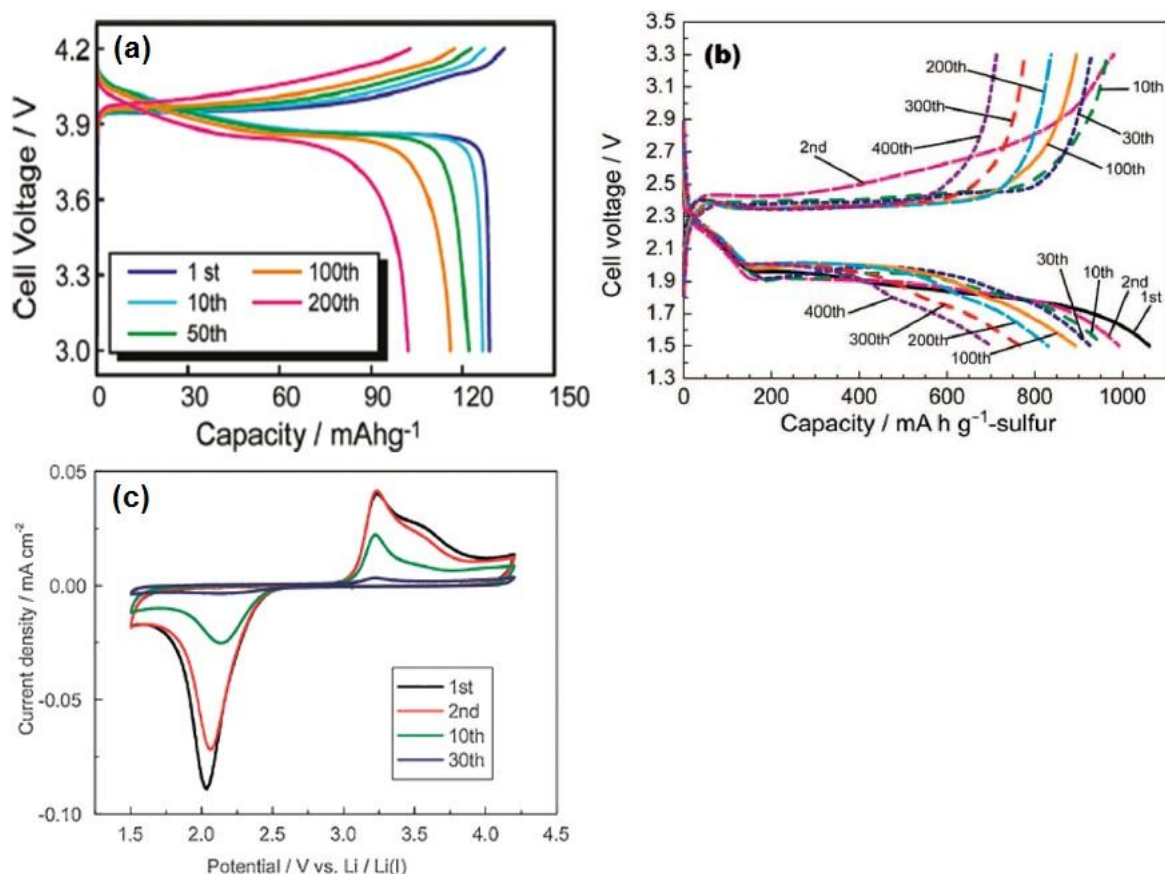


Figure 1-10 グライムーリチウム塩錯体を電解液とした電池: (a) Charge and discharge curves of the [Li metal anode || [Li(G3)1][TFSA] || LiCoO₂ cathode] cells measured with a current density of $50\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ (1/8 C-rate) at $30\text{ }^\circ\text{C}$.^{1.55)} (b) Discharge-charge curves of Li-S cells with [Li(G3)1][TFSA] (mass ratio of S/C/PVA=57:28:15), measured at $30\text{ }^\circ\text{C}$ with rates of 1/18 C.^{1.58)} (c) Cyclic voltammograms for GC electrode in [Li(G3)₁][NTf₂] saturated with O₂ at $30\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 cycles in potential range 1.5–4.2V. Scan rate: 10 mVs^{-1} .^{1.57)}

我々の研究グループは、グライム類 ($\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, $n = 3$ or 4) と Li[TFSA] の等モル比混合物が室温で液体状態であり、難燃性、難揮発性、広い電位窓などのイオン液体と類似な特性を示すことを報告してきた^{1.53), 1.54)}。この等モル混合物中では、 Li^+ イオンはグライム分子と 1 : 1 で錯カチオン $[\text{Li}(\text{glyme})_1]^+$ を形成している。熔融状態のグライム-Li[TFSA] 錯体は、錯カチオン $[\text{Li}(\text{glyme})_1]^+$ と $[\text{TFSA}]^-$ アニオンから構成されたイオン液体（溶媒和イオン液体）として振る舞い、上述したように優れた物理・電気化学的な特性を示す。我々はこのようなグライム-Li[TFSA] 錯体の特徴を生かして、**Figure 1-10** に示したように (a) 4 V 級 LiCoO₂ 電池^{1.55)} だけではなくポストリチウムイオン二次電池である (b) 硫黄電池^{1.56)} や (c) 空気電池^{1.57)} などへ適用

し、電解液としての可能性を評価している。しかし、グライムーLi[TFSA]錯体を用いた電解液中におけるグラファイト負極の電気化学特性については、これまでほとんど研究がなされてこなかった。グライムのようなエーテル系溶媒を用いた電解液では、グラファイト／電解液界面において、 Li^+ イオンが脱溶媒和することなく、錯カチオンがグラファイトの層間に挿入される、すなわち Li^+ イオンと溶媒の共挿入が起こるためである。これは、エーテル系溶媒はドナー性（電子供与性）強く、ルイス酸性の Li^+ イオンと強い相互作用により錯体を形成するため、界面での脱溶媒和が進行しにくいと考えられる。本研究において、グライムと Li[TFSA]を混合して調製した電解液中におけるグラファイト負極の電気化学特性を研究した結果、電解液中のリチウム塩の濃度が濃い場合には、錯カチオン錯カチオン $[\text{Li}(\text{glyme})_i]^+$ の脱溶媒和による可逆な充放電が可能であることを確認した。一方、リチウム塩の濃度が薄い場合には Li^+ イオンと溶媒の共挿入が起こることが分かった。他の研究グループも、プロピレンカーボネート（PC）やジメチルスルホキシド（DMSO）などを溶媒とした電解液中におけるグラファイト負極の電気化学特性について報告している^{1.58), 1.59)}。PC や DMSO などを溶媒とした電解液の場合も、溶媒と Li^+ イオンの共挿入が起きることが知られているが、これらの電解液中のリチウム塩の濃度を高くすると、グラファイト／電解液界面において Li^+ イオンの脱溶媒和が起きようになり、安定なグラファイトの充放電が可能であることが最近になり報告された。しかしながら、グラファイト電極／濃厚電解液界面における脱溶媒和メカニズムについては不明であった。本研究では、グライムと Li[TFSA]を混合して調製した電解液中におけるグラファイト電極の電気化学特性を詳細に検討し、界面における Li^+ イオンの脱溶媒和のメカニズムを明らかにした。さらに、難燃性低極性のフッ素系溶媒とグライムーリチウム塩錯体を混合することにより、電解液の粘度を低下させ、イオン伝導率を向上させることにより、グラファイト電極の電気化学反応速度の向上を図った。フッ素系溶媒を添加したグライムーリチウム塩錯体系電解液の物理化学特性および電気化学特性を解析した。フッ素系溶媒を添加したグライムーリチウム塩錯体系電解液を用いて、グラファイト負極、 LiCoO_2 正極、硫黄正極の電気化学特性を解析することにより、電解液の物理化学特性が電気化学反応過程に及ぼす影響を明らかにした。

本論文の構成

本論文は以下の 5 章で構成される。

第 1 章 序論

第 2 章 グライムーリチウム塩錯体を電解質とする電解液の特性

グライムーリチウム塩溶融錯体およびグライムーリチウム塩錯体に低誘電率溶媒を混合した溶液を調製し、その物性を検討した。電解液中におけるリチウムイオンの溶媒和構造やイオン対形成に関してラマン分光法および NMR を用いて解析した。さらに、電解液中のイオンー溶媒相互作用、イオン間の相互作用が電解液の輸送特性（イオン伝導率や粘度）やグライムの酸化安定性に与える影響を解析した。

第 3 章 グラファイト電極とグライムーリチウム塩錯体の界面における Li イオンの脱溶媒和メカニズム

従来のリチウムイオン二次電池では、エチレンカーボネート(EC)を溶媒とする電解液が用いられている。リチウムイオン二次電池の初期充電過程で微量の EC がグラファイト負極で還元分解され、電極表面に SEI と呼ばれる表面皮膜を形成することが知られている。SEI が形成されると、それ以降の電解液の還元分解が抑制されるとともに、黒鉛層間に溶媒の侵入が抑制され、これが黒鉛負極の可逆的な充放電反応に重要な役割を演じていると報告されている。

一方、これまでグライム類を溶媒とした電解液はリチウムイオン二次電池には用いられていなかった。グライムのようなエーテル系溶媒はドナー性が高いため、グラファイト界面でリチウムイオンの脱溶媒和が起こらず、溶媒とリチウムイオンがグラファイト層間に共挿入され、黒鉛の層構造が破壊されてしまうためである。しかし、我々は、グライムーリチウム塩溶融錯体を電解液に用いると、グライムの黒鉛層間への共挿入がほとんど起こらないことを見出した。本章では、グライムーリチウム塩錯体を電解質とした電解液中で、グラファイト電極の電気化学特性を解析し、グラファイト／電解液界面におけるリチウムイオンと溶媒（グライム）の共挿入、および、リチウムイオンの脱溶媒和過程について詳細に検討した。

第4章 グライムーリチウム塩錯体を電解質に用いたリチウムイオン二次電池の構築

グライムーリチウム塩錯体を電解質に用いることにより、グラファイト負極への可逆的なリチウムイオンの挿入・脱離反応が可能であることを利用し、リチウムイオン二次電池の構築を試みた。具体的には、グラファイト負極とリチウムイオン二次電池の代表的な正極材料である LiCoO_2 や、次世代リチウム二次電池の大容量正極材料として期待されている硫黄や硫化リチウムと組み合わせ、リチウムイオン二次電池を構築した。グライムーリチウム塩錯体を電解質とする電解液中における LiCoO_2 や硫黄、硫化リチウムの電気化学特性を解析し、電池性能を決定する因子について検討を行った。

第5章 総括

2~4章で行った議論を総括する。

1.7 参考文献

- 1.1) <http://corrosion.kaist.ac.kr/battery.htm>
- 1.2) 金村聖地監修、次世代自動車用リチウムイオン電池の材料開発、シーエムシー出版（2008）。
- 1.3) <http://astamuse.com/ja/published/JP/No/2010107340>.
- 1.4) Ogumi, Z.; Inaba, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 521.
- 1.5) 高分子学会編集、最先端材料システム One Point 2 イオン液体、共立出版（2012）。
- 1.6) Obrovac, N. N.; Christensen, L.; Le, D. B.; Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, A849.
- 1.7) Yochimura, K.; Suzuki, J.; Sekine, K.; Takamura, T., *J. Power Sources*, **2007**, 174, 653.
- 1.8) Tamura, N.; Fujimoto, M.; Kamino, M.; Fujitani, S., *Electrochim. Acta.*, **2004**, 49, 1949.
- 1.9) Horimoto, H.; Tobishima, S.; Negishi, H., *J. Power Sources*, **2005**, 146, 469.
- 1.10) Tamura, N.; Ohshita, R.; Fujimoto, M.; Kamino, M.; Yonezu, I., *J. Power Sources*, **2002**, 107, 48.
- 1.11) Guo, B.; Shu, J.; Tang, K.; Bai, Y.; Wang, Z.; Chen, L.; *J. Power Sources*, **2008**, 177, 205.
- 1.12) Wang, L.; Kitamura, S.; Obata, K.; Tanase, S.; Sakai, T., *J. Power Sources*, **2005**, 141, 286.
- 1.13) Mao, O.; Dunlap, R. A.; Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146, 405.
- 1.14) Valvo, M.; Lafont, U.; Simonin, L.; Kelder, E. M., *J. Power Sources*, **2007**, 174, 428.
- 1.15) Iwamura, S.; Nishihara, H.; Kyotani, T., *J. Phys. Chem. C.*, **2012**, 116, 6004.
- 1.16) Hatchard, T. D.; Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A838.
- 1.17) Dimov, N.; Kugino, S.; Yoshio, M., *Electrochim. Acta.*, **2003**, 48, 1579.
- 1.18) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 1431.
- 1.19) 小久見善八編著、リチウム二次電池、オーム社（2008）。
- 1.20) Rougier, A.; Gravereau, P.; Delmas, C., *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 1168.

- 1.21) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Kouguchi, M., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 4033.
- 1.22) Lu, Z.; MacNeil, D. D.; Dahn, J. R., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**, *4*, A200.
- 1.23) Hwang, B. J.; Tsai, Y. W.; Carlier, D.; Ceder, G., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3676.
- 1.24) Sun, Y.; Ouyang, C.; Wang, Z.; Huang, X.; Chen, L., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, A504.
- 1.25) Jiang, J.; Eberman, K. W.; Krause, L. J.; Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, A566.
- 1.26) Shannon, R. D., *Acta Crystallogr. Sect. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.*, **1976**, *A32*, 751.
- 1.27) Kang, K. S.; Meng, Y. S.; Greger, J.; Grey, C. P.; Ceder, G., *Science.*, **2006**, *311*, 977.
- 1.28) Myung, S. -T.; Komaba, S.; Hosoya, K.; Hirosaki, N.; Miura, Y.; Kumagai, N., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 2427.
- 1.29) Kim, J. -M.; Chung, H. -T., *Electrochim. Acta.*, **2004**, *49*, 937.
- 1.30) Whittingham, M. S., *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4271.
- 1.31) Todorov, Y. M.; Numata, K., *Electrochim. Acta.*, **2004**, *50*, 495.
- 1.32) Kang, S.; Park, S.; Johnson, C.; Amine, K., *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*, A268.
- 1.33) Gummow, R. J.; Kock, A. de.; Thackeray, M. M., *Solid State Ionics.*, **1994**, *69*, 59.
- 1.34) Levasseur, S.; Ménétrier, M.; Suard, E.; Delmas, C., *M Solid State Ionics.*, **2000**, *128*, 11.
- 1.35) Kang, H. -C.; Jun, D. -K.; Jin, B.; Jin, E. -M.; Park, K. -H.; Gu, H. -B.; Kim, K. -W., *J. Power Sources*, **2008**, *179*, 340.
- 1.36) Sasaki, T.; Abe, T.; Iriyama, Y.; Inaba, M.; Ogumi, Z., *J. Power Sources*, **2005**, *150*, 208.
- 1.37) Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J. F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M., *J. Power Sources*, **2001**, *503*, 97.
- 1.38) Hwang, H.; Yin, S. -C.; Nazar, L. F., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**, *4*, A170.
- 1.39) Chung, S. -Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. -M., *Nature Materials*, **2002**, *1*, 123.
- 1.40) Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K., *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, A224.
- 1.41) Herle, P. S.; Ellis, B.; Coombs, N.; Nazar, L. F., *Nature Materials*, **2004**, *3*, 147.
- 1.42) Park, K. S.; Son, J. T.; Chung, H. T.; Kim, S. J.; Lee, C. H.; Kim, H. G., *Electrochem. commun.*, **2003**, *5*, 839.
- 1.43) Okada, S.; Okazaki, Y.; Yamamoto, T.; Yamaki, J.; Nishida, T., *Meeting Abstract of 2004 ECS Joint International Meeting at Hawaii.*, **2003**, Abstract No.584.
- 1.44) Xia, D. W.; Soltz, D.; Smid, J., *Solid State Ionics.*, **1984**, *14*, 221.
- 1.45) Hall, P. G.; Davies, G. R.; McIntyre, J. E.; Ward, I. M.; Bannister, J.; LeBrocq, K. M. F., *Polym. Commun.*, **1986**, *27*, 98.
- 1.46) Golodnisky, D.; Livshits, E.; Peled, E., *Macromol. Symp.*, **2005**, *203*, 27.
- 1.47) Xia, Y.; Tatsumi, K.; Fujita, T.; Prosini, P. P.; Sakai, T., *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*, 2050.
- 1.48) Ishikawa, M.; Sugimoto, T.; Kikuta, M.; Ishiko, E.; Kono, M., *J. Power Sources* **2006**, *162*, 658.
- 1.49) Angell, C. A., *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 523.
- 1.50) Yu, X.; Bates, J. B.; Jellison, G. E.; Hart, F. X., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, 524.
- 1.51) Hayashi, A.; Hama, S.; Minami, T.; Tatsumisago, M., *Electrochem. Commun.*, **2003**, *5*, 111.
- 1.52) Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A., *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, 682.
- 1.53) Tamura, T.; Hachida, T.; Yoshida, K.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 6095.
- 1.54) Tamura, T.; Yoshida, K.; Hachida, T.; Tsuchiya, M.; Nakamura, M.; Kazue, Y.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 753.
- 1.55) Yoshida, K.; Nakamura, M.; Kazue, Y.; Tachikawa, N.; Tsuzuki, S.; Seki, S.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13121.
- 1.56) 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.*, **2013**, *160*, A1304.
- 1.57) Tatara, R.; Tachikawa, N.; Kwon, H. M.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M., *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 1053.
- 1.58) Jeong, S.-K.; Inaba, M.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z., Electrochemical Intercalation of Lithium Ion within Graphite from Propylene Carbonate Solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A13–A15.
- 1.59) Yamada, Y.; Usui, K.; Chiang, C. H.; Kikuchi, K.; Furukawa, K.; Yamada, A. General Observation of Lithium Intercalation into Graphite in Ethylene-Carbonate-Free Superconcentrated Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 10892–10899.

第2章 グライムーリチウム塩錯体を電解質とする電解液の特性

2.1 緒言

我々はグライムとリチウム塩を等モル比で混合し、その混合物が錯カチオン ($[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$) を形成することで難燃性、難揮発性、広い電位窓、高い化学的安定性等イオン液体と類似な特性を報告した^{2.1)–2.4)}。そして、このような性質を活かしてリチウム金属酸化物や硫黄電極等の電解液として適用し、その可能性を報告してきた^{2.5)–2.9)}。我々の研究グループで得ているグライムーリチウム塩混合溶液 ($[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$) の物理化学特性および電気化学特性に関するこれまでの知見を紹介する^{2.2), 2.6), 2.10)}。2013年3月に横浜国立大学 大学院工学府 博士課程後期を修了した吉田和生 博士の博士學位論文^{2.10)}に掲載されている実験結果の一部を引用しながら、グライムーリチウム塩混合溶液の特徴を記述する。実験結果の電子データをご提供いただいた吉田和生 博士に謝意を表す。

グライムーリチウム塩混合溶液の物理化学特性^{2.2), 2.10)}

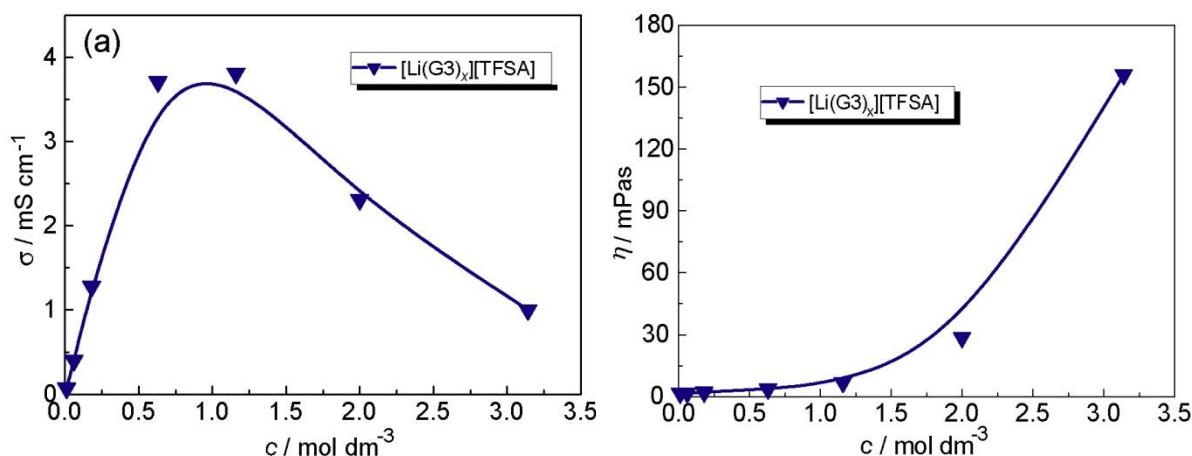


Figure 2-1 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ の 30 °C における (a) イオン伝導率と (b) 粘度の濃度依存性^{2.2)}

Figure 2-1 に G3 と $\text{Li}[\text{TFSA}]$ の混合溶液 ($[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$) の 30 °C における (a) イオン伝導率と (b) 粘度の濃度依存性を示す。(a) イオン伝導率の場合、0–1.0 mol dm^{-3} の濃度範囲では、電解液中のリチウム塩の濃度が増加することに伴うイオン伝導率の増加が確認された。これは電解液中でのチャージキャリア数増加に起因すると考えられる。一方、電解液中のリチウム塩の濃度が 1.0 mol dm^{-3} 以上になることでイオン伝導率の減少が確認された。この結果はリチウム塩の濃度増加による粘度の増加が原因になってイオンの移動度が減少したと考えられる (Figure 2-1(b))。

電解液中の各イオン (グライム、 Li^+ 、 $[\text{TFSA}]^-$) の 30 °C での拡散係数を磁場勾配 NMR 法によって求めた結果を Figure 2-2 に示す。電解液中のリチウム塩の濃度が低い場合、グライムの拡散が Li^+ より早いことが確認された。これは典型的な有機電解液での結果と類似である。一方、G3/ $\text{Li}[\text{TFSA}]$ の比が 1 の場合、グライムと Li^+ の拡散係数が一致する。これは $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ 中では全てのグライム分子が Li^+ と錯カチオンを形成して一緒に拡散することを示唆する。

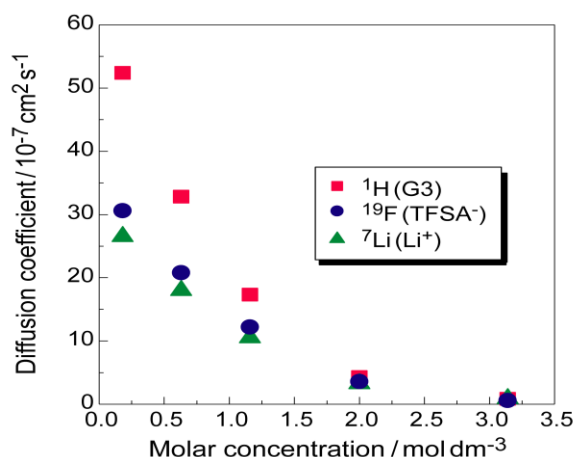


Figure 2-2 [Li(G3)_x][TFSA]中の 30 °C におけるグラ임、[TFSA]⁻、Li⁺の自己拡散係数^{2,2)}

このような結果から、電解液中のリチウム塩の濃度が高くなることでイオン伝導率が減少するが単純に粘度の問題か電解液中での溶媒和構造の変化によることかを確認するために、電解液中でのリチウム塩の濃度に依存する $A_{\text{imp}} / A_{\text{NMR}}$ 値を求めて Figure 2-3 に示した。 A_{imp} は電解液のリチウム塩の濃度とイオン伝導率から求めた値で、電解液中のイオンが実際に電気伝導に寄与する時のモル伝導率を意味し、以下の式で表す。

$$A_{\text{imp}} = \frac{\sigma}{c} \quad (2-1)$$

A_{NMR} は電解液中のカチオンとアニオンの拡散係数から求めた値で、全てのイオンが電気伝導に寄与すると仮定したモル伝導率を意味し、以下の式で表す。

$$A_{\text{NMR}} = \frac{F^2}{RT} (D_{\text{Li}^+} + D_-) \quad (2-2)$$

つまり、 $A_{\text{imp}} / A_{\text{NMR}}$ の値は実際のイオン伝導に寄与する電解液中のイオンの割合を示し、解離度のパラメータとしても良く用いられ、イオニシティと呼ばれる。Figure 2-3 の結果によると、電解液中のリチウム塩の濃度が高くなることによって電解液中でのイオニシティの増加が確認された。この結果より、電解液のリチウム塩の濃度が増加するとイオン伝導に寄与するイオンの割合は高くなるが、粘度が高いためイオン伝導率が減少することが分かった。

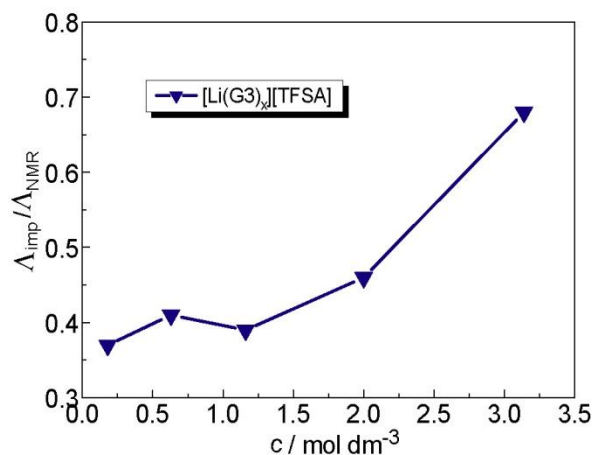


Figure 2-3 [Li(G3)_x][TFSA]の 30 °C における $A_{\text{imp}} / A_{\text{NMR}}$ 値の濃度依存性^{2,2)}

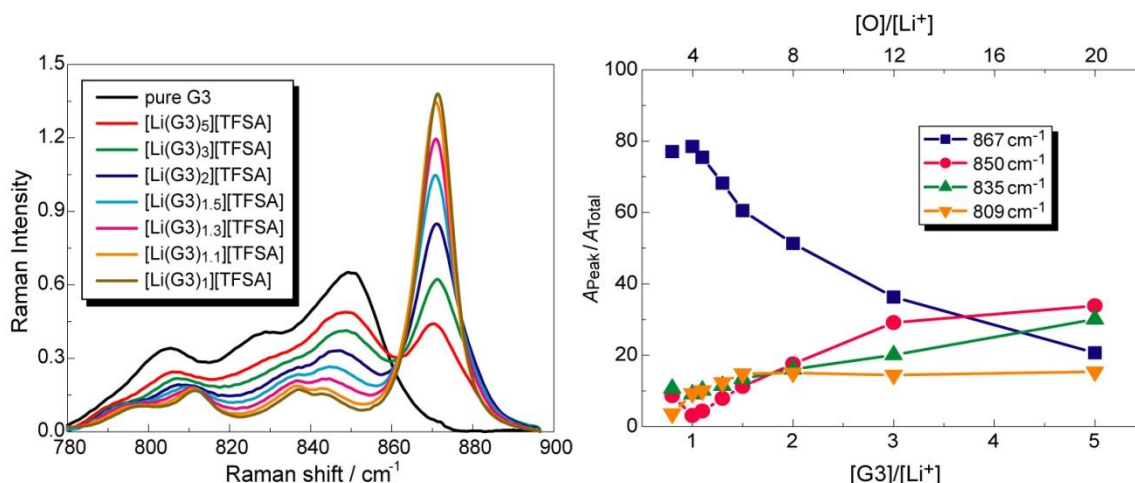


Figure 2-4 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ 中の 20°C におけるグライム側 ($780\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) のラマンスペクトル (左) と各ピークにおけるデコンボリューション結果 (右) ^{2,10)}.

ラマン分光測定を行って、 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ での錯カチオンの形成や溶媒和構造の変化を確認した。まず、 20°C での $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ のグライム側 ($780\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) のラマンスペクトル (左) と各ラマンスペクトルをデコンボリューションし、各ピークの面積の比を計算した結果 (右) を **Figure 2-4** に示す。ピュアな G3 は 849 cm^{-1} 、 827 cm^{-1} 、 806 cm^{-1} にピークが観測される。これはグライム分子の COC 伸縮運動と CH_2 のロッキングモードに対応するピークである。一方、ピュアな G3 に $\text{Li}[\text{TFSA}]$ を混合することによって、 870 cm^{-1} 付近に新しいピークが観測される。このピークは”breathing mode”と呼ばれるものとしてグライム分子がアルカリ金属イオンに配位した時に現れる。つまり、錯カチオン ($[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$) 形成を意味する。 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ 中でのリチウム塩の濃度が高くなることによって、この錯カチオン由来のピークの面積は高くなり、G3 由来のピークは低くなる。この結果より、電解液中でのリチウム塩の濃度が高くなることによって、グライム分子が Li^+ と錯カチオンを形成し、フリーなグライム (溶媒和に寄与しないグライム) は減少する。

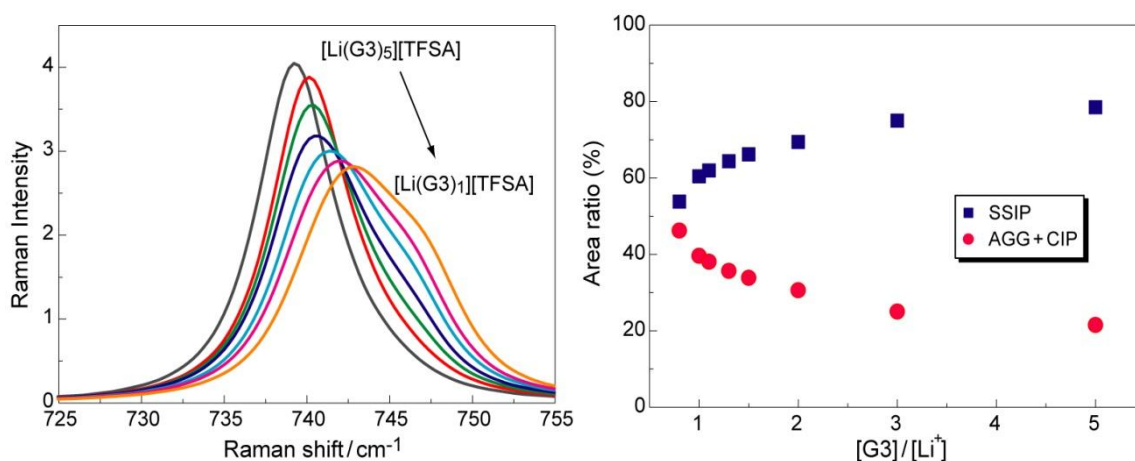


Figure 2-5 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ 中の 20°C における $[\text{TFSA}]^-$ 側 ($725\text{--}755\text{ cm}^{-1}$) のラマンスペクトル (左) と各ピークにおけるデコンボリューション結果 (右) ^{2,10)}

Figure 2-5 に 20°C での $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ の $[\text{TFSA}]^-$ 側 ($725\text{--}755\text{ cm}^{-1}$) のラマンスペクトル (左) と各ラマンスペクトルをデコンボリューションし、各ピークの面積の比を計算した結果 (右) を示す。 $725\text{--}755\text{ cm}^{-1}$ の範囲は $[\text{TFSA}]^-$ の N-S 伸縮運動に対応することで、電解液中での溶媒和構造の変化を見積もることが出来る。ラマンスペクトルの結果から、電解液中でのリ

チウム塩の濃度が高くなることによって[TFSA]⁻のピークのシフトが観測された。747 cm⁻¹ 付近のピークは電解液の中で[TFSA]⁻のスルホニル基が Li⁺に配位し、AGG 構造 (Aggregate) や CIP 構造 (Contact Ion Pairs) を形成する時に観測されるピークであり、742 cm⁻¹ 付近のピークは [TFSA]⁻のスルホニル基が Li⁺に配位していない場合、すなわち SSIP 構造 (Solvent Separated Ion Pairs) を形成する時に観測されるピークである。すなわち、ピークのシフトは電解液中のリチウム塩の濃度増加による溶媒和構造の変化を意味し、デコンボリューションの結果からもリチウム塩の濃度が高くなることで、AGG や CIP 構造の増加が確認された。しかし、この結果は **Figure 2-3** の結果と一致していない。NMR の測定タイムスケールとラマン分光法の測定タイムスケールが違うためこのような結果が得られたと推測されるがまだ詳細には分かっていない。

グライムーリチウム塩錯体の電気化学的安定性^{2,6)}

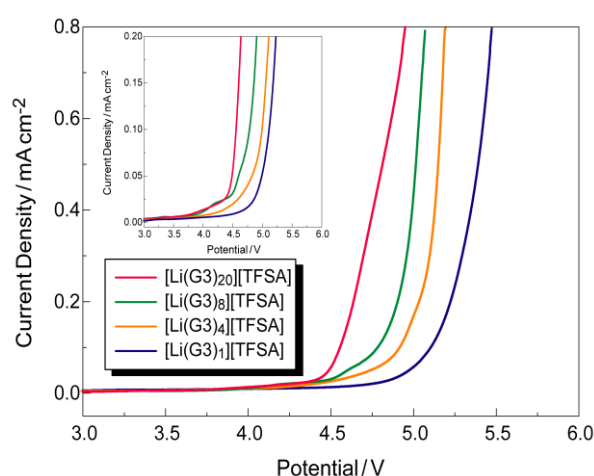


Figure 2-6 [Li(G3)_x][TFSA] (x=1, 4, 8, 20) LSV 測定結果。走査速度 1 mV s⁻¹、温度 30 °C。インセットは電流の立ち上がる範囲の拡大図^{2,6)}

グライムーリチウム塩錯体の酸化安定性を検討するために、[Li | [Li(glyme)_x][TFSA] | Pt]を作製し、30 °C で LSV 測定を行った。その結果 **Figure 2-6** に示す。グライムのようなエーテル系溶媒の酸化限界は 4 V vs. Li/Li⁺であることがよく知られているが、グライムーリチウム塩混合溶液では電解液中でのリチウム塩の濃度が高くなることによって電解液の酸化限界も高くなることを確認される。更に、[Li(G3)₁][TFSA]の場合、約 4.5 V vs. Li/Li⁺まで安定であった。この原因を分析するためにピュアな G3、[Li(G3)₁]⁺、[Li(G3)₁][TFSA]の HOMO エネルギーレベルを計算し **Table 2-1** に示す。[Li(G3)₁]⁺の場合、ピュアな G3 より HOMO エネルギーレベルが低いことが確認される。グライム分子の電気化学的酸化はグライム分子の HOMO から電子を引き抜く反応に対応するため、高い HOMO エネルギーレベルを持つ物質は酸化されやすいことを意味する。つまり、電解液のリチウム塩の濃度が高くなることによる錯カチオン形成の増加とフリーなグライムの減少で酸化安定性が高くなったと考えられる。

Table 2-1 G3、[Li(G3)₁]⁺、[Li(G3)₁][TFSA]の HOMO エネルギーレベルの計算結果

Sample	Atomic unit	eV
G3 (<i>all trans</i>)	-0.42093	-11.45
[Li(G3) ₁] ⁺	-0.57001	-15.51
[Li(G3) ₁][TFSA]	-0.44483	-12.10

低誘電率溶媒との混合

グライムーリチウム塩混合溶液の結果から、電解液中のリチウム塩の増加によって酸化安定性が高くなることが確認された。しかし、グライムーリチウム塩錯体は粘度の影響が相当に高いため、イオン伝導率が室温で約 1 mS cm^{-1} と、有機電解液に比べ 1/10 程度低く、実用化を目指すためには大きな課題となっている。そこで、我々はグライムーリチウム塩錯体を HFE と混合し、リチウムの濃度を低下させ粘度の低下、導電率の増加による電解液としての性能の向上を図った。

混合溶媒として HFE を選んだ理由を語ると HFE の誘電率 ($\epsilon_r=6.21$, 25°C) ^{2.11)} が G3 の誘電率 ($\epsilon_r=7.63$, 25°C) ^{2.12)} より相対的に低い、**Figure 2-8** に示すように HFE はドナー数が 10 以下である ^{2.11)} ため、HFE とグライムーリチウム塩錯体を混合しても相対的に高いドナー性を持つグライム (G3 のドナー数: 14) ^{2.12)} が優先的に Li^+ に配位し、錯体構造が維持されることで、電気化学的な安定性は保たれたまま、伝導率だけを向上させることが出来るためである。

本章ではリチウム塩の濃度を 1 mol dm^{-3} に固定したグライムーリチウム塩-HFE の混合溶液を調製し、電解液としての物理・電気化学的な特性を検討した。また、HFE の混合が溶媒和構造に与える影響についても議論した。

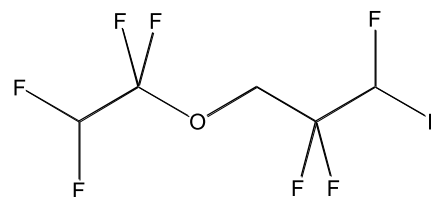


Figure 2-7 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether(HFE)の化学構造

Figure 2-7 に示す低誘電率溶媒である

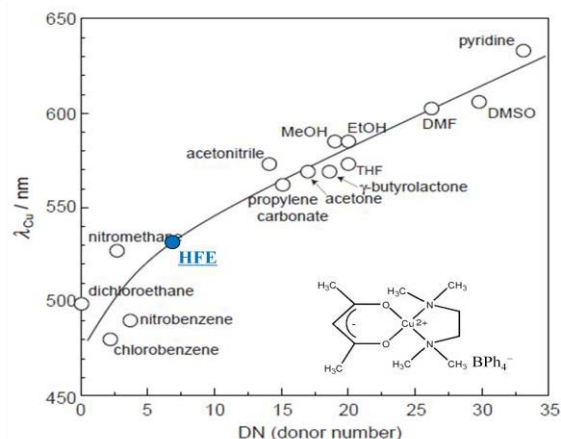


Figure 2-8 ソルバトクロミズムから測定した HFE のドナー数 ^{2.11)}

2.2 実験

グライムーリチウム塩-HFE 混合溶液の調製

グローブボックス内にて、全ての混合溶液のリチウムの濃度が 1 mol dm^{-3} になるように $\text{Li}[\text{TFSA}]$ を一定にして G3 と HFE のモル比だけを変えて溶液を調整した。G3 と HFE のモル比によって $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]-x\text{G3}-y\text{HFE}$ のように表す。以下の **Figure 2-9** に溶媒の混合比と予想される溶媒和構造を示す。混合は 30°C でスターラーによって攪拌を行った。HFE の水分含有量は 10 ppm 以下であった。

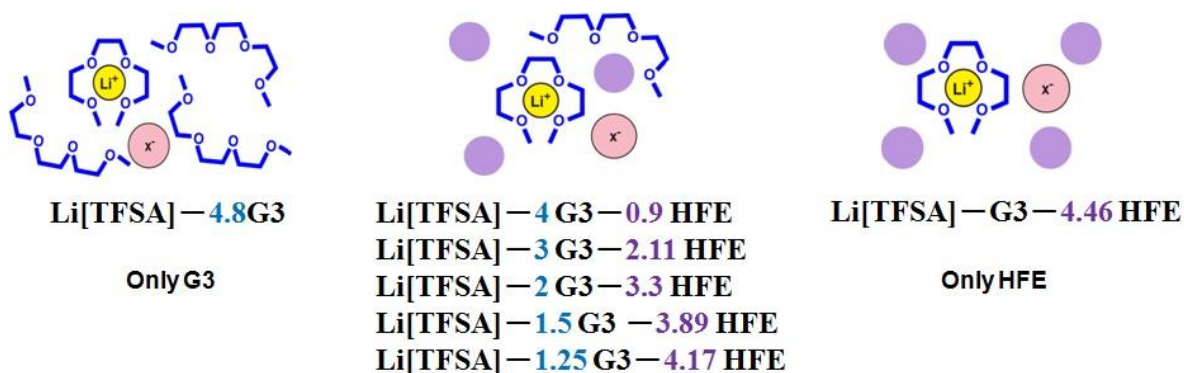


Figure 2-9 $1\text{M Li}[\text{TFSA}]-x\text{G3}-y\text{HFE}$ 中の溶媒和構造と混合比

粘度測定

粘度の測定は、Anton Paar 社製の SVM 3000 により測定を行った。測定温度範囲は 10°C ～ 30°C の温度範囲で 10°C 間隔で測定した。

イオン伝導度測定

イオン伝導度測定は交流インピーダンス法により測定した。インピーダンスアナライザーとして Princeton Applied Research 社製の VMP2 Multi Potentiostat を用いて周波数範囲 500 kHz から 10 Hz 、印加電圧 10 mV とし、測定温度範囲は 10°C ～ 30°C の温度範囲で 10°C 間隔で測定した。測定前に各温度にて熱的に安定するように少なくとも一時間以上静置した。測定サンプルはグローブボックス中で白金黒電極セル(TOA CG-511B)に導入し、パラフィルムとテフロンテープを用いて密封した。なお、白金黒電極セルは $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ 水溶液 ($N/100$) にてセル定数を算出した。温度制御は恒温装置である Tabai Espec SU-220 によって行った。

自己拡散係数測定

磁場勾配 NMR 法(Pulsed-Field-Gradient Spin-Echo NMR : PGSE-NMR)による自己拡散係数の測定は JEOL 社製の ECX-400 分光器を用い、同社の磁場勾配プローブと電流アンプを用いて測定した。傾斜磁場パルスには Sin 波を用いた。測定には hahn のパルス系列に二つの等価な傾斜磁場パルスを導入することによって構成された、最も基本的なパルス系列を用いた (**Figure 2-10**)。ここで g を磁場勾配強度、 δ は傾斜磁場パルスの照射時間、 Δ は傾斜磁場パルスの照射間隔であり、 Δ の間に空間的に移動する距離を NMR シグナルの減衰として観測することになる。このエコーシグナル(E)を Stejskal-Tanner の式

$$\ln(E) = \ln(S/S_{\delta=0}) = -\gamma^2 g^2 D \delta^2 (4\Delta - \delta) / \pi^2$$

にフィッティングすることにより、自己拡散係数 D を算出した。本測定においては、 g と Δ ($\Delta = 50$ ms) を一定値に固定し、 δ を変化させ NMR シグナルの減衰を観察した。積算回数は一回とし十分に緩和する繰り返し時間 ($PD > 5T_1$) をとった。尚、磁場勾配強度は H_2O を用いて校正を行った。 1H 核を測定することによってグライム類の自己拡散係数を、 ^{19}F 核ではアニオンの自己拡散係数を、また 7Li 核では Li^+ の自己拡散係数を観測した。測定温度は $30\text{ }^{\circ}C$ や $60\text{ }^{\circ}C$ とし各温度にて熱的に安定するように少なくとも一時間以上静置した。測定サンプルはグローブボックス中にて PGSE-NMR 専用 NMR 管 (BMS-005J, Shigemi) 中に、対流の影響を受けないようにするため、底から 5 mm の高さになるように入れ、密封した。

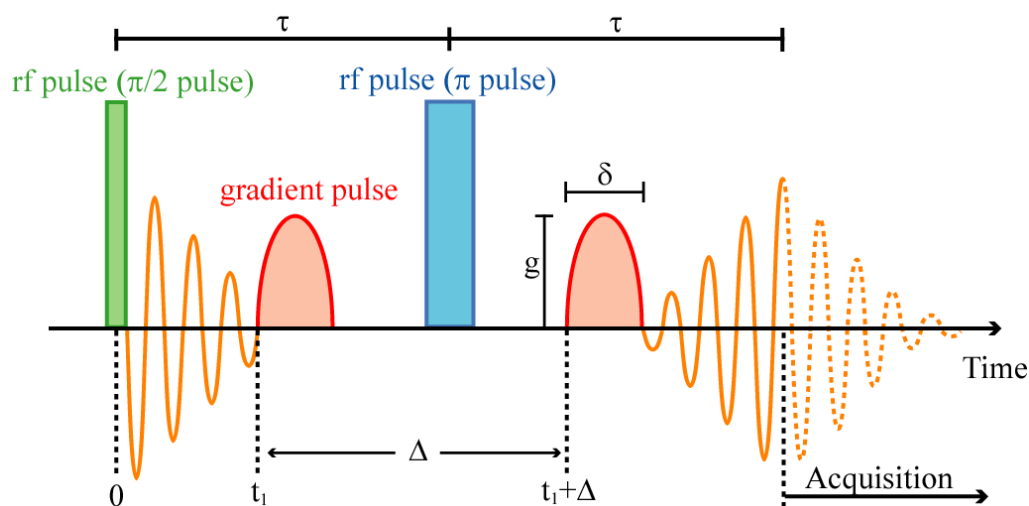


Figure 2-10 PGSE-NMR の Pulse sequence 方法

ラマン分光測定

電気液中の溶媒和構造を推定するために、ラマン分光測定を行った。顕微ラマン分光装置 (Jasco 社製の RMP-330) にて、 $30\text{ }^{\circ}C$ でラマンスペクトルを得た。露光時間は 30s、積算回数は 10 回とした。全ての測定前にシリコン (532 nm) にてキャリブレーションを行った。

LSV 測定

グライムーリチウム塩錯体の酸化安定性を Linear Sweep Voltammetry (LSV) 測定を行って見積もった。作用極と対極に Pt を参照極には Li を用いて作製した 3 極式セルで測定を行った。なお、セルの組み立ては全てアルゴン雰囲気下グローブボックス中に行っている。LSV 測定は Princeton Applied Research 社製の VMP2 Multi Potentiostat を用いて行い、掃引速度 1.0 mV s^{-1} 、測定温度は $30\text{ }^{\circ}C$ とした。測定前には必ず熱的に安定するように少なくとも一時間以上静置した。

2.3 結果・考察

グライムーリチウム塩-HFE 混合溶液の物理化学特性

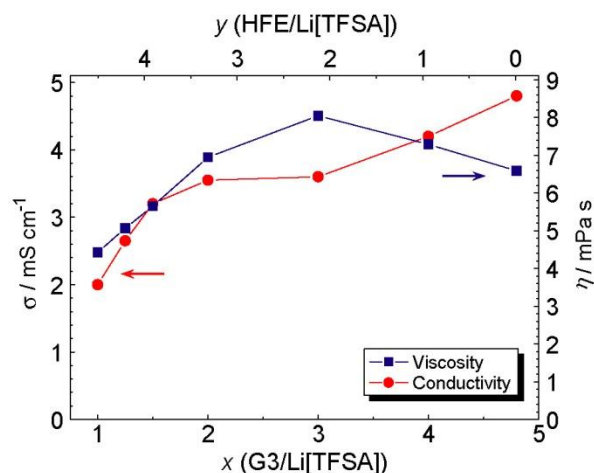


Figure 2-11 1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE の 30 °C におけるイオン伝導率と粘度

リチウム塩の濃度を 1 mol dm^{-3} に一定にして G3（下）と HFE（上）のモル比だけを変えて混合した 1 mol dm^{-3} Li[TFSA]-xG3-yHFE の 30 °C におけるイオン伝導率（左）と粘度（右）を Figure 2-11 に示した。イオン伝導率は電解液中の G3 のモル比（ x ）の増加に伴って徐々に増加することが観測された。一方、粘度の場合には G3 のモル比が $1 \leq x \leq 3$ の範囲では徐々に増加し、 $x > 3$ の場合にはまた減少する面白い結果が得られた。G3 の粘度（1.89 cP, 30 °C）が HFE（1.3 cP）より高いため G3 のモル比の増加に伴う粘度の増加は当然なことと考えられるが、その後の粘度の減少は不思議なことである。一方、イオン伝導率は電解液中の G3 のモル比の増加によって向上する。この結果は電解液の中でグライム分子の増加によってイオンキャリア数が増加し、イオン伝導率が向上されたと考えられる。

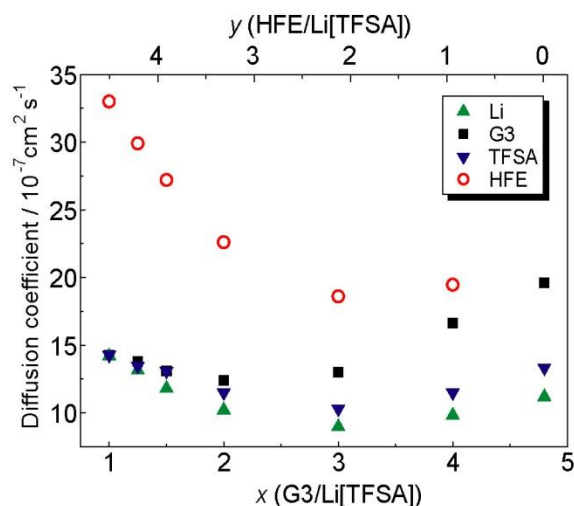


Figure 2-12 1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE の 30 °C における Li⁺、G3、[TFSA]⁻、HFE の自己拡散係数

Figure 2-12 に磁場勾配 NMR から求めた 1 mol dm^{-3} Li[TFSA]-xG3-yHFE の 30 °C における Li⁺、G3、[TFSA]⁻そして HFE のそれぞれの自己拡散係数の結果を示した。まず、HFE の場合、他のイオンより拡散が速く、独立的に動いていることが観測された。この結果は電解液の中で HFE

リチウムイオンとの溶媒和に関与しないことを示唆する。また、 $x=1$ の場合、 Li^+ と G3 の拡散係数が一致することが確認された。この結果よりグライムーリチウム塩錯体を HFE と混合しても錯カチオン ($[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$) 構造を維持することが確認された。一方、粘度の変化に伴う拡散係数の変化が観測された。 $1 \leq x \leq 3$ の場合、粘度の増加に伴って拡散係数が減少し、 $x > 3$ の場合、また粘度が減少するため各イオンの拡散が速くなることが観測された。

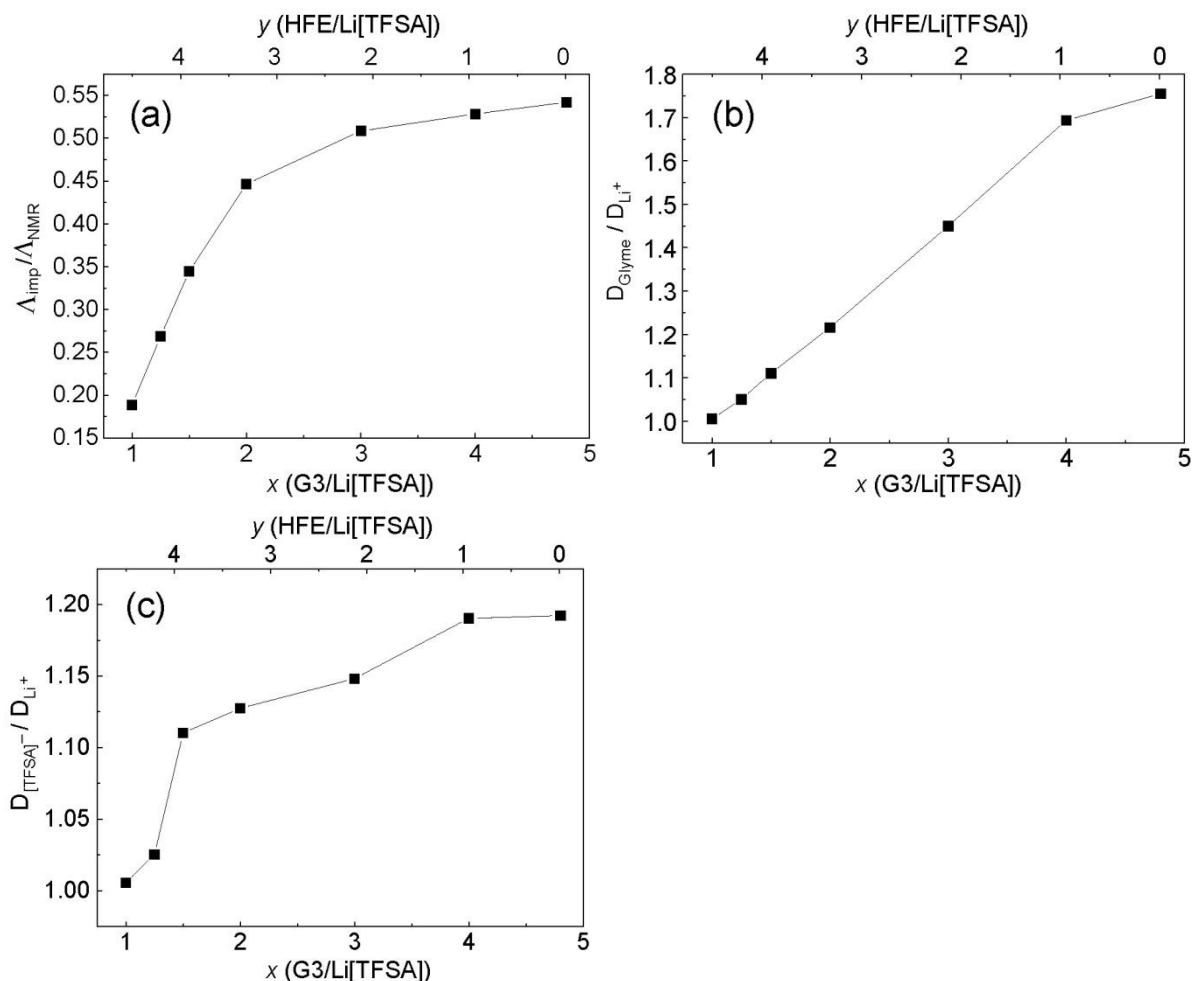
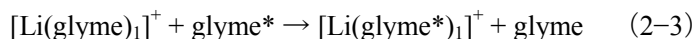


Figure 2-13 1 M Li[TFSA]- x G3- y HFE の 30 °C における (a) $A_{\text{imp}}/A_{\text{NMR}}$ 、(b) $D_{\text{glyme}}/D_{\text{Li}}$ 、(c) $D_{\text{TFSA}}/D_{\text{Li}}$

1 mol dm⁻³ Li[TFSA]- x G3- y HFE の 30 °C におけるイオニシティ ($A_{\text{imp}}/A_{\text{NMR}}$) を Figure 2-13(a) に示す。イオニシティは様々な電解液のリチウム塩の解離度を調べるために良く使われているファクターである^{2,13)-2,15)}。 $x=1$ の場合、イオニシティを計算した結果 0.19 という相当に低い数値が出た。HFE と混合する前のグライムーリチウム塩錯体のイオニシティは 0.7 ぐらいの非常に高い値を示していた (Figure 2-3)。高いイオニシティは、溶液中に錯カチオン ($[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$) と $[\text{TFSA}]^-$ の電離度が高い状態を意味する。しかし、HFE と混合した後では、 $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ と $[\text{TFSA}]^-$ が電離している SSIP 構造より $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ のような中性ペア、すなわち CIP 構造を多く形成していることが推測される。HFE と混合することでなぜ CIP 構造が増えるかを説明すると、混合溶液中 $x=1$ の場合、 $y=4.46$ である。つまり、HFE が $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ や $[\text{TFSA}]^-$ より電解液中に多く存在する。そのため誘電率が低い HFE が $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ と $[\text{TFSA}]^-$ のクーロン相互作用を強くし、CIP 構造が増えたと考えられる。一方、混合溶液中での G3 モル比の増加に伴う HFE

モル比が減少することでクーロン相互作用が弱くなってイオニシティが増加したと考えられる。電解液の溶媒和構造については、後にまた議論する。イオニシティの結果から HFE はリチウムイオンとの溶媒和に関与しないが、混合溶液中の溶媒和構造には相当な影響を与えると考えられる。

Figure 2-13(b)に電解液中の溶媒組成によるグライムとリチウムの拡散係数の比 ($D_{\text{glyme}}/D_{\text{Li}}$)を示す。 $x=1$ の場合、溶媒和に寄与しないフリーなグライムが存在しないため $D_{\text{glyme}}/D_{\text{Li}}$ は 1 になる。一方、混合溶液中でのフリーなグライムの増加と共に $D_{\text{glyme}}/D_{\text{Li}}$ も徐々に増加した。しかし、以下の 2-3 に示すようにグライム分子の交換反応が NMR 測定に要するタイムスケールよ



りも速いタイムスケールで起こるため NMR 測定においては、 Li^+ に配位しているグライム分子と Li^+ に配位していないフリーなグライム分子を区別することができない。したがって、PGSE-NMR で求めた G3 の拡散係数は電解液中に存在する溶媒和されている G3 ($[\text{Li}(\text{G3})_i]^+$) とフリーな G3 の平均値である。

Figure 2-13(c)に電解液中の溶媒組成による $[\text{TFSA}]^-$ アニオンと Li^+ カチオンの拡散係数の比 ($D_{\text{TFSA}}/D_{\text{Li}}$)を示す。 $x=1$ の場合、 $D_{\text{TFSA}}/D_{\text{Li}}$ はほぼ 1 を示す。この結果は $[\text{TFSA}]^-$ アニオンと $[\text{Li}(\text{G3})_i]^+$ が一緒に拡散すると言える。 $[\text{Li}(\text{G3})_i]^+$ は 4 個のエーテル酸素に Li^+ カチオンが配位している^{2.16), 2.17)}。文献によると溶液中の Li^+ カチオンが安定な配位数は 4~5 である^{2.18)}。すなわち、フリーな G3 がほぼ存在しない $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$ ($x=1$) 中では、 $[\text{TFSA}]^-$ アニオンが Li^+ カチオンと配位し、 $[\text{Li}(\text{G3})_i]^+[\text{TFSA}]^-$ のような CIP 構造を形成すると考えられる (この場合の Li^+ カチオンの配位数は 5)。また第一原理計算により予測されたグライム-リチウム塩錯体の真空での最適化構造は $[\text{Li}(\text{G3})_i]^+[\text{TFSA}]^-$ であるという報告もある^{2.6) 2.17)}。HFE ($\epsilon_r=6.21$) の比誘電率は PC ($\epsilon_r=64.9$) や水 ($\epsilon_r=78.4$) のような他の溶媒に比べて相対的に低い^{2.19)}。このことでカチオン ($[\text{Li}(\text{G3})_i]^+$) とアニオン ($[\text{TFSA}]^-$) 間の静電力が高くなってイオンペアを形成し、リチウム塩の解離度 (イオニシティ) は低くなる。もし、電解液中の全ての $[\text{Li}(\text{G3})_i]^+$ が CIP 構造で存在すると $D_{\text{TFSA}}/D_{\text{Li}}$ は変化しないだろうが、 $x=1$ 場合のイオン伝導率が 2 mS cm^{-1} の相対的に高いため電解液中にはある程度の SSIP 構造 ($[\text{Li}(\text{G3})_i]^+$ と $[\text{TFSA}]^-$ 分離) が確実に存在し、イオン伝導率測定のタイムスケールで CIP 構造とイオン交換反応をすることを考えられる。G3 (x) が増加することで $D_{\text{TFSA}}/D_{\text{Li}}$ も増加する。このことは、G3 の増加に伴って Li^+ に束縛されている $[\text{TFSA}]^-$ の比率が減少し、フリー $[\text{TFSA}]^-$ は増加することを意味する。それはフリーな $[\text{TFSA}]^-$ が CIP-TFSA より速く拡散するためである。以前、我々はグライムの配位力が $[\text{TFSA}]^-$ より Li^+ に向いて強いことを報告した^{2.3)}。したがって、 $x>1$ の場合、フリーな G3 が $[\text{TFSA}]^-$ の代わりに $[\text{Li}(\text{G3})_i]^+$ に配位して、フリーな $[\text{TFSA}]^-$ また SSIP-TFSA が生じると考えられる。

Figure 2-14(a)に G3、HFE、 $[\text{Li}(\text{G3})_i][\text{TFSA}]$ と $1 \text{ M Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$ の 30°C におけるグライム分子の COC 伸縮運動、 CH_2 のロッキングモードに対応するピークが有るラマンスペクトル ($780\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$) を示す^{2.20), 2.21)}。この領域でのラマンスペクトルでは 870 cm^{-1} 付近に “breathing mode” と呼ばれる $[\text{Li}(\text{G3})_i]^+$ 由来のピーク^{2.20), 2.21)}が HFE との混合後にも相変わらず同一な位置で観測されることから HFE は溶媒和に関与しないことが再確認された。一方、HFE 由来のピークが G3 由来のピークと重ねて観測されることで、グライムモル比の変化による G3 由来のピークの変化は観測しにくい。

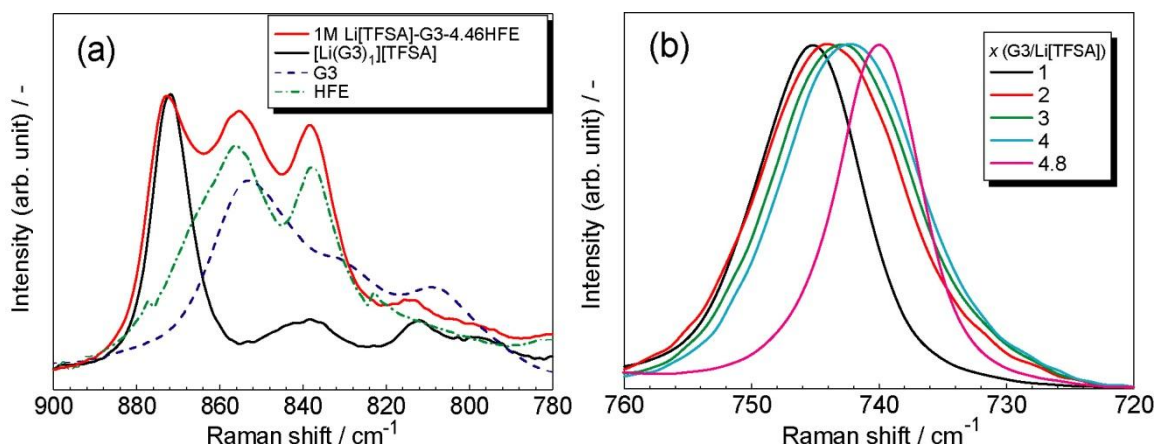


Figure 2-14 1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE の 30 °C におけるラマンスペクトル(a) 900–780、(b) 760–720 cm^{-1}

Figure 2-14(b)に 1 mol dm^{-3} Li[TFSA]-x G3-y HFE の 30 °C における[TFSA]⁻の CF_3 ベンディングと S-N 伸縮運動に対応する領域 (720–760 cm^{-1}) のラマンスペクトルを示す。この領域のラマンスペクトルは Li^+ との相互作用に敏感であるため電解液中の溶媒和構造に対する情報が得られる^{2,21), 2,22)}。745 cm^{-1} では CIP-[TFSA] 構造由来のピークが 741 cm^{-1} ではフリーまた SSIP-[TFSA] 構造由来のピークが現れる。

ただ、Figure 2-15 に示すように 743 cm^{-1} で現れる HFE の弱いピークが CIP-[TFSA] やフリー また SSIP-[TFSA] 構造を現す領域に重なることでラマンスペクトルのデコンボリューションによる電解液中の SSIP や CIP の比率を見積もることが信頼性の問題で難しくなったが、電解液中で G3 のモル比が増えることでそのピークが 746 cm^{-1} から 740 cm^{-1} にシフトすることが明らかに確認されるため CIP-[Li(G3)₁]⁺ の減少を示唆すると考えられる。解離された [Li(G3)₁]⁺ カチオンと [TFSA]⁻ アニオンはイオン伝導に寄与する。一方、電気的に中性である CIP 構造 (例: [Li(G3)₁]⁺ - [TFSA]⁻) はイオン伝導にほとんど寄与しないと考えられる。また電解液中の CIP の寿命は SSIP より長いと考えられる。しかし、NMR 測定のタイムスケールより CIP のアニオン交換が速く起こるため NMR スペクトルでは電解液中のフリー

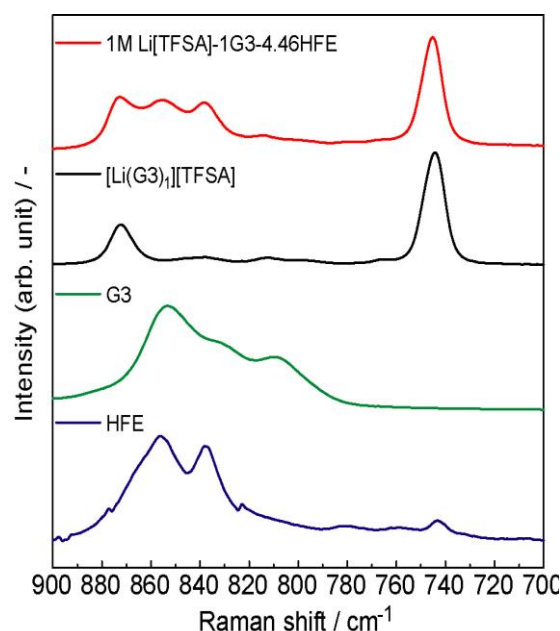


Figure 2-15 1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE の 30 °C におけるラマンスペクトル 900–700 cm^{-1}

[TFSA]⁻ と CIP-[TFSA] を区別することができない。したがって、CIP も確かイオン伝導にある程度寄与すると予想される。いずれにしても、Figure 2-13(a)に示したように電解液中に G3 のモル比が増加することでリチウム塩の解離度も増加されたため電解液中の電荷キャリア数が増えたと考えられる。このことで、たとえ $x=1$ の電解液より $x>1$ の電解液の粘度が高いが、電解液中の G3 のモル比の増加によってイオン伝導率が増加することが分かった。

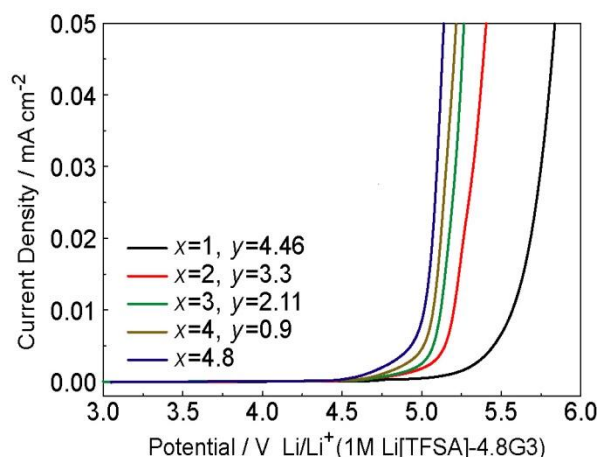


Figure 2-16 1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE の LSV 測定結果。走査速度 1 mV s^{-1} 、温度 30°C 。

1 mol dm^{-3} Li[TFSA]-xG3-yHFE の 30°C における LSV の結果を Figure 2-16 に示す。全ての電解液は作製した三極式セルを用いて測定を行った。作用極と対極には各々 Pt ディスクと Pt 針金を用い、液間電位差がないようにバイコールガラスに 1 mol dm^{-3} Li[TFSA]-4.8G3 ($y=0$) を入れてそこに浸した Li 金属を参照極として用いた。4.5 V vs. Li/Li⁺ 以下では全ての電解液に電流が流れていないが、4.5 V 以上になると電解液の酸化分解による酸化電流が観測される。グライムーリチウム塩混合溶液の結果 (Figure 2-6) のように電解液中にフリーな G3 が減少することにより電解液の酸化限界はより貴な電位の方向にシフトし、 1 mol dm^{-3} Li[TFSA]-G3-4.46HFE ($x=1$) の場合、4.5 V 以上まで安定な挙動が確認された。この結果はグライムーリチウム塩錯体の結果と類似な結果である^{2,6)}。グライムでの酸化分解はエーテル酸素原子の非共有電子対から電子が引き抜かれることで起こる。電解液中の溶媒和には寄与しないフリーな G3 のモル比が高い場合 ($x>1$) には、そのフリーな G3 から酸化分解反応が始まるためより卑な電位で酸化される。一方、 1 mol dm^{-3} Li[TFSA]-G3-4.46HFE ($x=1$) の場合、電解液中の全ての G3 が錯カチオン ($[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$) の形成し、フリーなグライムが存在しないため電解液の酸化安定性が高く、より機貴な電位で酸化されることが分かる。更に、HFE の場合、分子構造内に電子吸引基 (tetrafluoroethyl と tetrafluoropropyl groups) を持っているため 4.5 V までに酸化分解しないことが分かる。

2.4 まとめ

本章ではリチウム塩の濃度を一定にし、低誘電率溶媒である HFE と混合したグライムーリチウム塩-HFE 混合溶液を調製し、電解液中におけるリチウム塩の濃度変化やフリーな G3 のモル比変化による物理化学特性の変化を検討した。更に、PGSE-NMR とラマンスペクトルを用いて電解液におけるリチウムイオンの溶媒和構造を解析した。また、LSV 測定を行って電解液の電気化学特性 (酸化安定性) を確認した。

グライムーリチウム塩-HFE 混合溶液では、全ての溶液のリチウムの濃度が一定であるためグライムと HFE のモル比によって輸送特性が変わる。イオン伝導率は電解液中のフリーな G3 のモル比が増加することによって高くなるが、粘度の場合は G3 のモル比 3 を前後に高くなった後低くなる。HFE は G3 より相対的に低いドナー性であるため溶媒和には関与しないが、相対

的に誘電率が低いカチオン ($[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$) とアニオン ($[\text{TFSA}]^-$) 間の静電力を強くし、CIP 構造が増加された。グライムーリチウム塩錯体よりリチウム塩の濃度が低い HFE 混合溶液でもフリーなグライムが存在しなければ酸化安定性が高くなることが明らかになった。

2.5 参考文献

- 2.1) Tamura, T.; Yoshida, K.; Hachida, T.; Tsuchiya, M.; Nakamura, M.; Kazue, Y.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 753.
- 2.2) Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 18384.
- 2.3) Ueno, K.; Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116, 11323.
- 2.4) Zhang, C.; Ueno, K.; Yamazaki, A.; Yoshida, K.; Moon, H.; Mandai, T.; Umebayashi, Y.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118, 5144.
- 2.5) Tamura, T.; Yoshida, K.; Hachida, T.; Tsuchiya, M.; Nakamura, M.; Kazue, Y.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 753.
- 2.6) Yoshida, K.; Nakamura, M.; Kazue, Y.; Tachikawa, N.; Tsuzuki, S.; Seki, S.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13121.
- 2.7) Tachikawa, N.; Yamauchi, K.; Takashima, E.; Park, J. W.; Dokko, K.; Watanabe, M., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8157.
- 2.8) Ueno, K.; Park, J.-W.; Yamazaki, A.; Mandai, T.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 20509.
- 2.9) Zhang, C.; Yamazaki, A.; Murai, J.; Park, J.-W.; Mandai, T.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 17362.
- 2.10) 吉田和生、横浜国立大学 博士学位論文、2013 年 3 月。
- 2.11) 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.*, **2013**, 160, A1304.
- 2.12) Brouillette, D.; Perron, G.; Desnoyers, J. E., *J. solution Chem* **1998**, 27, 151.
- 2.13) Hayamizu, K.; Aihara, Y.; Arai, S.; Martinez, C. G., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 519.
- 2.14) Hayamizu, K.; Akiba, E.; Bando, T.; Aihara, Y., *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 5929.
- 2.15) Aihara, Y.; Sugimoto, K.; Price, W. S.; Hayamizu, K., *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 1981.
- 2.16) Mandai, T.; Yoshida, K.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 8761.
- 2.17) Tsuzuki, S.; Shinoda, W.; Seki, S.; Umebayashi, Y.; Yoshida, K.; Dokko, K.; Watanabe, M., *ChemPhysChem*. **2013**, 14, 1993.
- 2.18) Blint, R. J., *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 696.
- 2.19) Izutsu, K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions, Second, Revised and Enlarged Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- 2.20) Brouillette, D.; Irish, D.E.; Taylor, N. J.; Perron, G.; Odziemkowski, M.; Desnoyers, J. E., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 6063.
- 2.21) Grondin, J.; Lassègues, J.-C.; Chami, M.; Servant, L.; Talaga, D.; Henderson, W. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 4260.
- 2.22) Herstedt, M.; Smirnov, M.; Johansson, P.; Chami, M.; Grondin, J.; Servant, L.; Lassègues, J. C., *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 762.

2.6 付録

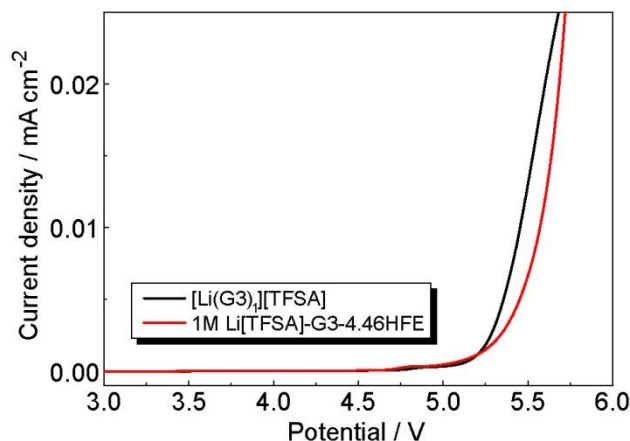


Figure 2-S1 $[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$ と 1 M $\text{Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$ の LSV 測定比較結果。走査速度 1 mV s^{-1} 、温度 30°C 。

Glyme 系 (G1–G4) 溶媒のエーテル酸素数に $\text{Li}[\text{TFSA}]$ を分けて $[\text{O}]/[\text{Li}^+] = 3, 4, 5$ の比で混ぜた溶液を Li 塩の濃度が 1 mol dm^{-3} になるようにフッ素系溶媒 $\text{HF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (HFE A と略記)、フッ素系溶媒 $\text{F}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2$ (HFE B と略記)、および Toluene (Tol と略記) で希釈した溶液の諸物性を示す。本文で用いたフッ素系溶媒は HFE A である。

(THF の場合 ; $[\text{O}]/[\text{Li}^+] = 2, 3, 4, 5, 7$)

Table2-S1 Viscosities (η), densities (d), ionic conductivity (σ) and Li salt concentrations (c) of 1 M $[\text{Li}(\text{THF})_x][\text{TFSA}]/\text{HFE A, HFE B, Tol}$ at 30°C .

THF/Li[TFSA]	$[\text{O}]/[\text{Li}^+]$	HFE A	η (mPa·s)	d (g cm ⁻³)	σ (mS cm ⁻¹)	希釈後の溶液中のLi塩濃度 (mol/L)
2	2		3.0373	1.4822	0.90	1
3	3		3.1022	1.4314	2.49	1
4	4		3.0535	1.3877	3.82	1
5	5		2.8544	1.3357	5.14	1
7	7		2.2294	1.2324	6.46	1
THF/Li[TFSA]	$[\text{O}]/[\text{Li}^+]$	HFE B				
2	2		1.6858	1.4497	1.30	1
3	3		1.7839	1.4106	2.88	1
4	4		1.8441	1.3614	4.59	1
5	5		1.8697	1.3146	5.95	1
7	7		1.722	1.2217	7.89	1
THF/Li[TFSA]	$[\text{O}]/[\text{Li}^+]$	Tol				
2	2		1.4586	1.0276	0.92	1
3	3		1.5881	1.0446	2.30	1
4	4		1.5451	1.0485	3.70	1
5	5		1.5413	1.0511	4.94	1
7	7		1.4622	1.052	7.39	1

Table2–S2 Viscosities (η), densities (d), ionic conductivity (σ) and Li salt concentrations (c) of 1 M [Li(G1)_x][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol at 30 °C.

G1/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	HFE A	η (mPa·s)	d (g cm ⁻³)	σ (mS cm ⁻¹)	希釈後の溶液中のLi塩濃度 (mol/L)
1.5	3		3.2083	1.4943	1.95	1
2	4		3.432	1.4666	3.39	1
2.5	5		3.5247	1.4322	4.50	1
G1/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	HFE B				
1.5	3		1.7592	1.4605	2.48	1
2	4		1.895	1.4349	4.33	1
2.5	5		1.9989	1.4066	5.54	1
G1/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	Tol				
1.5	3		3.5252	1.1457	2.86	-
2	4		1.7643	1.0521	2.95	-
2.5	5		1.6002	1.0404	4.10	1

Table2–S3 Viscosities (η), densities (d), ionic conductivity (σ) and Li salt concentrations (c) of 1 M [Li(G2)_x][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol at 30 °C.

G2/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	HFE A	η (mPa·s)	d (g cm ⁻³)	σ (mS cm ⁻¹)	希釈後の溶液中のLi塩濃度 (mol/L)
1	3		3.4766	1.5101	1.12	1
1.33	4		4.0664	1.4897	3.00	1
1.67	5		4.9	1.4693	4.64	1
G2/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	HFE B				
1	3		1.9097	1.4768	1.81	1
1.33	4		2.2007	1.4599	4.71	1
1.67	5		2.7059	1.442	7.18	1
G2/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	Tol				
1	3		3.2185	1.1269	1.66	-
1.33	4		2.6342	1.0946	3.78	-
1.67	5		2.8474	1.0879	5.98	-

Table2–S4 Viscosities (η), densities (d), ionic conductivity (σ) and Li salt concentrations (c) of 1 M [Li(G3)_x][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol at 30 °C.

G3/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	HFE A	η (mPa·s)	d (g cm ⁻³)	σ (mS cm ⁻¹)	希釈後の溶液中のLi塩濃度 (mol/L)
0.75	3		4.1626	1.5192	1.18	1
1	4		4.4264	1.4996	1.98	1
1.25	5		5.0676	1.4786	2.64	1
G3/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	HFE B				
0.75	3		2.2915	1.4861	1.87	1
1	4		2.5506	1.4691	3.01	1
1.25	5		2.6988	1.451	3.87	1
G3/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	Tol				
0.75	3		10.472	1.2227	1.63	-
1	4		3.179	1.1167	2.58	-
1.25	5		2.8115	1.0922	3.41	-

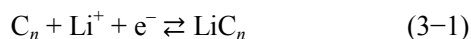
Table2–S5 Viscosities (η), densities (d), ionic conductivity (σ) and Li salt concentrations (c) of 1 M [Li(G4)_x][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol at 30 °C.

G4/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	HFE A	η (mPa · s)	d (g cm ⁻³)	σ (mS cm ⁻¹)	希釈後の溶液中のLi塩濃度 (mol/L)
0.6	3		4.4466	1.5263	2.03	1
0.8	4		4.729	1.5089	3.82	1
1	5		5.033	1.4887	5.65	1
G4/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	HFE B				
0.6	3		2.348	1.493	3.00	1
0.8	4		2.5475	1.4787	5.36	1
1	5		2.7422	1.4619	7.64	1
G4/Li[TFSA]	[O]/[Li ⁺]	Tol				
0.6	3		20.772	1.2645	1.65	-
0.8	4		5.58	1.1684	4.40	-
1	5		3.8249	1.1343	6.72	-

第3章 グラファイト電極とグライムーリチウム塩錯体の界面における Li イオンの脱溶媒和メカニズム

3.1 緒言

グラファイトは層構造であるため各種イオンを層間のスペースに受け入れ、グラファイトインターカレーション化合物 (GICs) と呼ばれる層間化合物を形成する^{3.1), 3.2)}。リチウムイオン二次電池ではこの GICs を電気化学的に反応させて得た Li^+ -グラファイトインターカレーション化合物(Li-GICs)が負極材料として使われている^{3.3-3.8)}。グラファイトでの Li^+ のインターカレーション反応は電極電位 0.3-0 V vs Li/Li⁺で起こり、その反応は次のように表せる。



この反応が可逆であるため二次電池の負極として用いられる。

Table 3-1 n th ステージによる Li^+ -グラファイトインターカレーション化合物(Li-GICs)の層間距離の観察値と計算値^{3.3)}

Stage	Repeated distance ($d_n/\text{\AA}$) observed		Calculated ^a
	Reduction	Oxidation	
1	3.703	3.703	3.703
2	7.043	7.072	7.06
3	10.401	10.473	10.41
4	13.76 ^b	13.9	13.77
8	27.186	27.22 ^b	27.19
Graphite	3.355	3.358	3.355

^aCalculation was made using $d_n = 3.703 + (n - 1) \times 3.355$.

^bSingle-stage compound was not obtained.

電気化学的に還元されるグラファイト電極は Li^+ イオンを受け取ることで電気的中性を維持する。グラファイト電極は一つの Li に 6 個の C 原子が LiC_6 を形成することで理論的な容量は 372 mA h g⁻¹ である。グラファイト電極での Li^+ イオンの挿入・脱離反応が幅広く研究されている^{3.3-3.8)}。実用化されたリチウムイオン二次電池には、エチレンカーボネート (EC) を溶媒に用いた電解液が使用されている^{3.8)}。EC は環状構造で相対的に高誘電率であり、 Li^+ イオンに対して高い溶媒和能力を持っている。このような性質のため電解液中では Li^+ イオンが EC 分子に溶媒和されることでリチウム塩は Li^+ イオンとアニオンに解離される^{3.9), 3.10)}。

EC 系電解液中では、グラファイト電極表面に **Figure 3-1(d)**に示すような solid electrolyte interphase (SEI) という不動態皮膜が形成されることがよく知られている^{3.11-3.14)}。リチウムイオン二次電池の最初充電中、グラファイト表面で少量の EC が還元分解されその分解生成物がグラファイト表面に SEI を形成する。最初の充電後、SEI は不動態皮膜として働き以降の

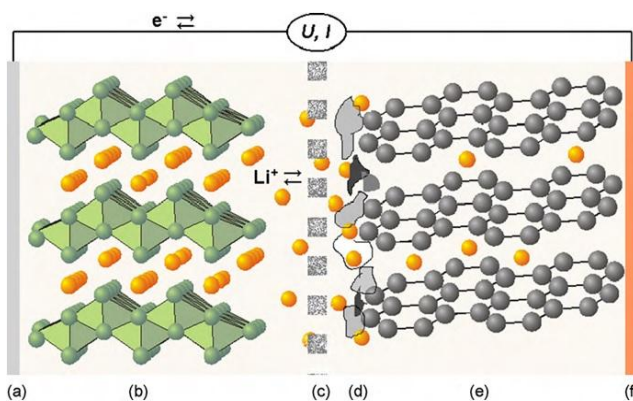


Figure 3-1 典型的なリチウムイオン二次電池のイラストレーション(a) Al current collector (b) oxide active material (c) porous separator soaked with liquid electrolyte (d) inhomogeneous SEI layer (e) graphite active material (f) Cu current collector.^{3.14)}

充放電過程での EC の還元分解を抑える。 Li^+ イオンがグラファイトに挿入する時 SEI で脱溶媒和反応が起こり、溶媒分子との共挿入を抑制する。従って、SEI はグラファイト電極の安定的な作動のために必須であると、これまで考えられてきた。SEI を形成するための添加剤としては ethylene sulfide、vinylene carbonate や fluoroethylene carbonate などが報告されている^{3.15-3.18)}。

一方、propylene carbonate (PC)、1,2-dimethoxyethane (DME) や tetrahydrofuran (THF) などの溶媒はリチウムイオン二次電池の電解液として使われていない (Figure 3-2)。これらはリチウム塩を高濃度まで溶かせることやリチウム金属に対する還元安定性が良いため、リチウム金属を用いたリチウム一次電池では電解液として用いられたが、 Li^+ イオンがグラファイトに挿入する時、溶媒分子も一緒に入ることつまり共挿入反応が起こることがよく知られており、グラファイトを負極としたリチウムイオン二次電池では使えない^{3.19-3.22)}。

この共挿入反応はグラファイト結晶構造を破壊し、グラファイト電極の安定な充放電反応が出来ない。このような電解液では共挿入反応を抑えられる効果的な SEI が形成されないためグラファイトと電解液の界面で Li^+ イオンの脱溶媒和が起こらない。

一方、いくつかのグループが、リチウム塩の濃度が $\sim 3 \text{ mol dm}^{-3}$ ぐらいの高い PC 系電解液では PC の共挿入が起こらず、 Li-GICs が形成できるとの報告 (Figure 3-3) をしている^{3.23-3.25)}。

さらに、PC 以外の DME、THF、acetonitrile (AN)、や dimethyl sulfoxide (DMSO) などを用いた電解液でもリチウム塩濃度が高い場合、安定なグラファイト電極での充放電ができるという報告がある^{3.26-3.29)}。

(Figure 3-4)。この高濃度電解液ではどうして Li^+ イオンのグラファイト電極への挿入が起こるかを調べるために AFM^{3.24)}、FT-IR^{3.25)} や XPS^{3.28), 3.29)} などの装置が使われている。しかし、まだグラファイトと高濃度電解液界面

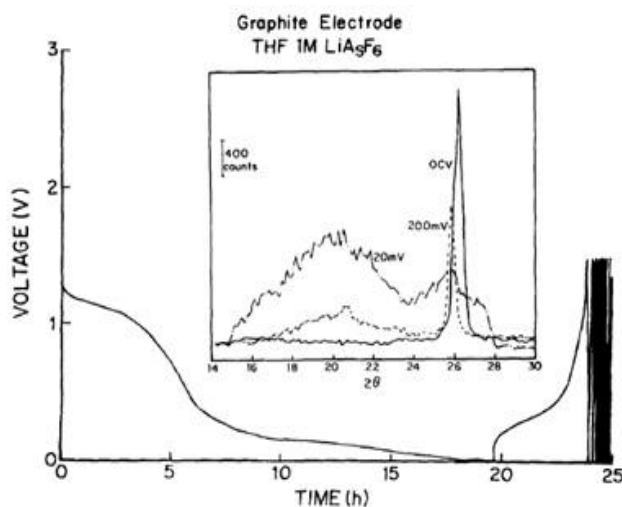


Figure 3-2 1M THF/ LiAsF_6 電解液中におけるグラファイト電極のクロノポテンシオメトリー充放電曲線と XRD ピーク^{3.21)}

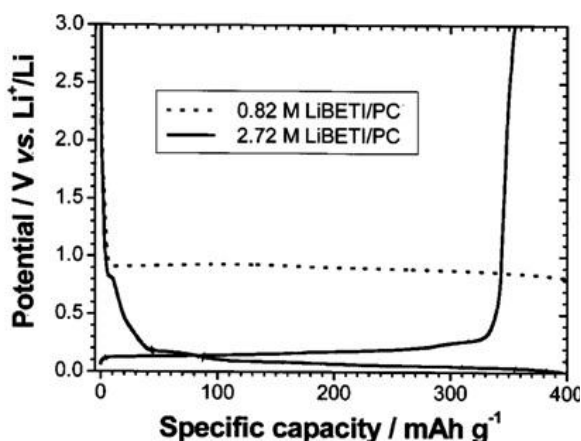


Figure 3-3 0.82 と 2.72 M PC/ Li[BETI] 電解液中におけるグラファイト電極の初期充放電曲線^{3.23)}

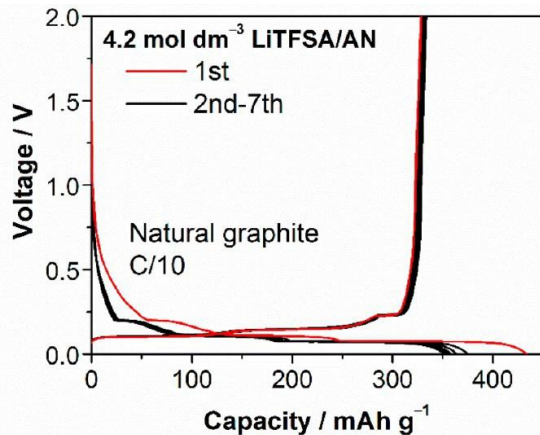


Figure 3-4 4.2 M AN/ Li[TFSa] 電解液中におけるグラファイト電極の充放電曲線^{3.28)}

での Li^+ イオンの脱溶媒和メカニズムは明らかになっていない。

本章ではグライムーリチウム塩混合溶液^{3,30)–3,44)}とグライムーリチウム塩–HFE 混合溶液を電解液として用いてグラファイト電極に適用した。グライムーリチウム塩混合溶液の場合にもリチウム塩が濃い場合に脱溶媒和、薄い場合に共挿入が起こった(**Figure 3–5**)。そのため、グラファイトと電解液界面での共挿入・脱溶媒和反応を決定する因子を明らかにすることを目的として、いくつかの仮説を立てて、実験を行った。そして実験の結果に基づいて脱溶媒和メカニズムを明らかにした。

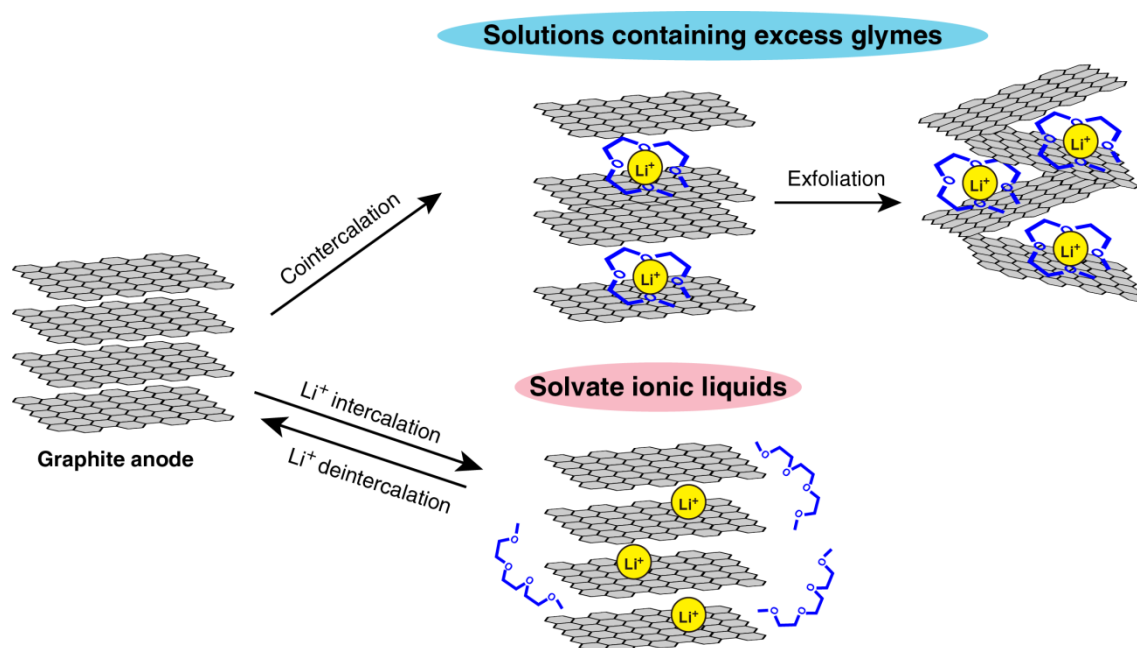


Figure 3–5 グラファイト電極とグライムーリチウム塩混合溶液の界面における共挿入・脱溶媒和反応イラストレーション

3.2 実験

グラファイト電極作製

グラファイト電極は活物質 (MAG ; 日立化成株式会社より提供) : 導電助剤 (アセチレンブラック ; 電気化学工業より提供) : バインダー (PVdF; キンダ化学より購入) = 90 : 3 : 7 の比率で量り取り、メノウ乳鉢にて全体が均一になるように 20 分程度混ぜた。その後、ホイップクリーム程度の硬さになるように NMP (関東化学より購入) を適量加え、均一なスラリーが得られるまで約 10 分混練した。そのスラリーを集電体 (Cu foil) に適量注ぎ、プリントアプリケーション (K Control Coater、RK Print Coat Instruments Ltd.) にて均一に塗布し、送風機付きのオーブンを用いて 100 °C にて 2 時間以上乾燥を行った。その後、16φのポンチにて電極を切り抜き、油圧プレスを用いて 300 kgf cm⁻²、3 分間プレスした後、電極層の重量・厚みを測定した。得られた電極の活物質重量は約 4 mg cm⁻²、厚みは約 40 μm の電極を作成した。

電解液調製

グライムーリチウム塩混合溶液の場合、グローブボックス内にて、精製された G3 と Li[TFSA] (TFSA: bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)、Li[OTf] (LiSO₃CF₃) を様々なモル比 ([Li(G3)_x][TFSA、OTf] (x=1-400)) で混合した。混合はホットスターラーにて 60 °C により攪拌を行った。全ての混合溶液において水分含有量は 30 ppm 以下であり、電解液として用いた [Li(G3)_x][TFSA、OTf] の物性は付録として Table3-S1、S2 に示す。グライムーリチウム塩-HFE 混合溶液は 2 章で記述した物を用いた。

定電流充放電試験 (ハーフセル試験)

充放電試験は、北斗電工株式会社製充放電測定機 (Charge/Discharge Unit HJ1010mSM8A) を用いて測定を行った。アルゴン雰囲気下のグローブボックス中にて、2032 型のコインセル (Figure 3-6) を作製した後、粘度が高いグライムーリチウム塩混合溶液の場合、電極への電解液の浸みこみを良好にするためエイジング (60 °C) を少なくとも 1 時間以上行った後に定電流充放電試験を行った。セパレーターには glass fiber separator (GA55、Advantec) を用いた。また、温度制御は恒温槽 (Tabai Espec SU-220) にて行い、測定する前に 30 °C (HFE 混合系) もしくは 60 °C で少なくとも 1 時間以上静置した。カットオフ電位 0.001-2V の範囲で電流密度は 18.6 mA g⁻¹ (75 μA cm⁻²) で電池試験を行った。

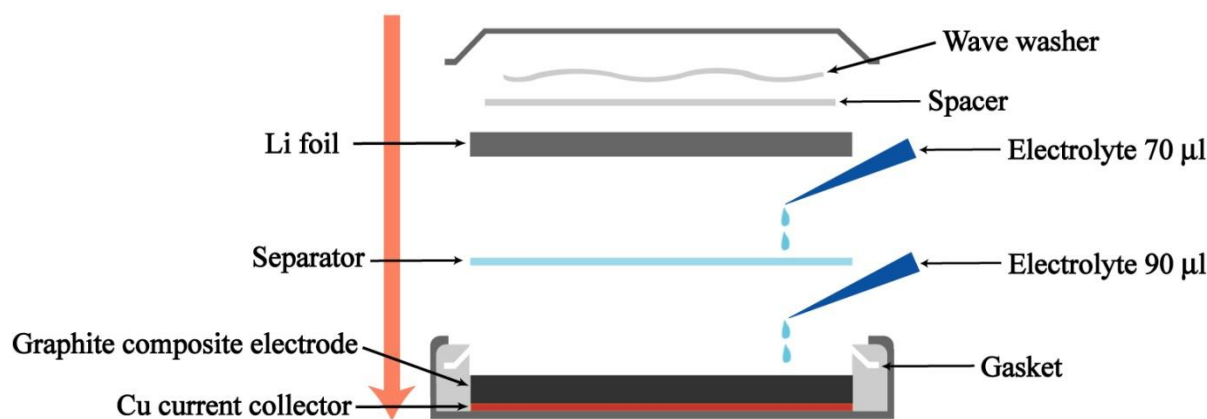


Figure 3-6 2032型のコインセル

XRD 測定

グライム錯体の脱溶媒和反応による LiC_6 の形成や共挿入反応によるグラファイトの破壊を観察するために XRD 分析 (Ultima IV, 理学; $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)) を行った。アルゴン雰囲気下のグローブボックス中でコインセルを分解し初期充電が終わったグラファイト電極を取り出した。その電極を XRD 専用の密閉セルに入れて測定することにして大気露出の危険を抑制した。

XPS 測定

グライム系電解液を用いた場合、グラファイト表面に形成される SEI を調べるために XPS 装置 (PHI Quantera SXM Ulvac-phi, $\text{Al K}\alpha$ X-ray) で表面分析を行った。SEI の形成を確認するために、ただのグラファイト電極と充放電を 3 サイクル回したグラファイト電極をサンプルにした。グローブボックス中で充放電が終わったコインセルを分解しグラファイト電極を取り出した。その電極を THF で 5 回洗浄し、不純物が無い状態で測定を行った。測定後、 sp^2 結合する C1s のピーク (284.5 eV) を基準にしてピーク調整を行った。

ラマン分光測定

Li^+ のグライム中での溶媒和構造を推定するために、ラマン分光測定を行った。顕微ラマン分光装置 (RMP-330, Jasco) にて、固相レーザー (532 nm) を試料に照射することでラマンスペクトルを得た。露光時間は 30s、積算回数は 10 回とした。

Li^+ 及び溶媒の活量測定

電解液中の Li^+ 及び溶媒の活量を測定するために Figure 3-7 のような濃淡電池を作製した。レファレンス溶液は約 1 mol dm^{-3} の $\text{Li}[\text{TFSA}]$ と G3 の混合溶液 (正確には $0.974 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]$ in G3 at 60°C)、サンプル溶液は上述した溶液を用いた。レファレンス溶液とサンプル溶液の電位差は OCV (open circuit voltage) 測定から求めた。

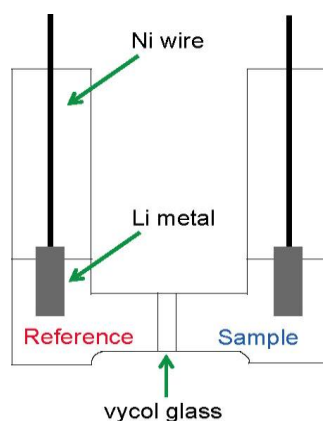


Figure 3-7 濃淡電池を模式図

CV 測定

電解液の活量が電池の反応電位にどのような影響を与えるかを分かるためにグラファイトとリチウムのハーフセルを組んで CV 測定 (VMP3, Bio-Logic) を行った。グラファイトに共挿入反応が起こった場合、カットオフ電位 $0.4\text{--}2\text{V}$ の範囲、脱溶媒和反応が起こった場合、カットオフ電位 $0.001\text{--}2\text{V}$ の範囲で測定を行い、掃引速度 0.01 mV s^{-1} 、測定温度は電解液によって 30°C もしくは 60°C とした。

3.3 結果・考察

グライムーリチウム塩混合溶液 ($[\text{Li}(\text{G3})_i][\text{TFSA}]$) を電解液とした場合

グラファイト負極での充放電反応

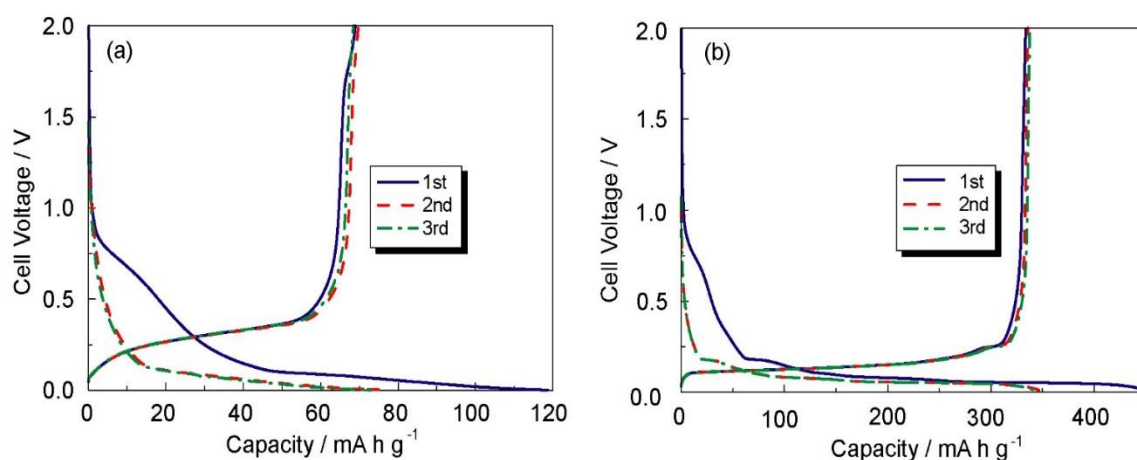


Figure 3-8 $[\text{Li metal} | [\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}] | \text{graphite}]$ セルの(a) 30 °C と(b) 60 °C における定電流充放電曲線。電流密度 18.6 mA g^{-1} 。

$[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ を電解液としたグラファイト電極の 30 °C での定電流充放電曲線を **Figure 3-8 (a)**に示す。0.8 V から還元反応が始まり、初期サイクルで 120 mA h g^{-1} の充電、 60 mA h g^{-1} の方電容量が観測された。以降のサイクルからは約 60 mA h g^{-1} の一定な充放電容量が確認された。初期サイクルで観測された非可逆容量はグラファイト電極での電解液分解に起因する。30 °C で得られた可逆容量はグラファイトの理論容量 (372 mA h g^{-1}) に比べて非常に小さい。それは 30 °C での $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ は比較的に低いイオン伝導率 (1.1 mS cm^{-1}) を示すため、電極反応の反応速度が遅くなることが原因になったと考えられる。つまり、グラファイトと電解液界面での溶液や電荷移動の抵抗が高いため LiC_6 まで充電ができずカットオフ電圧に到達し、充電反応が終わったと考えられる。

その根拠としての電池結果を **Figure 3-9** に示す。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ を電解液として電流密度だけをもっと低くした各電池の 30 °C での充放電カーブと容量を確認した結果、電流密度を低く

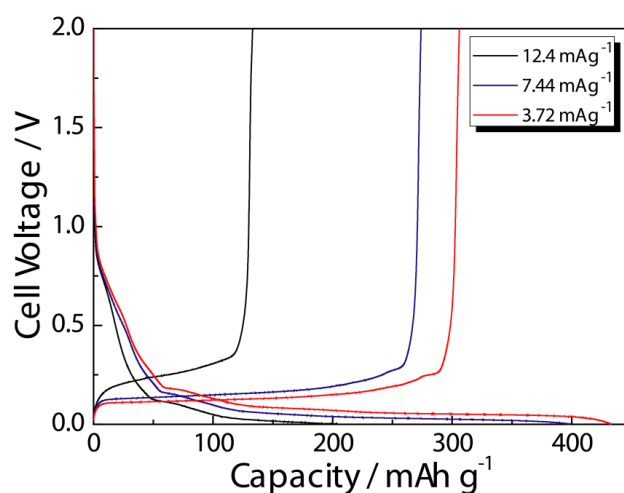


Figure 3-9 電流密度に依存する 30 °C での $[\text{Li metal} | [\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}] | \text{graphite}]$ セルの初期容量。

することに伴う容量の増加が観測でき、1/100 C のレートでの結果を見るとグラファイトの理論容量に匹敵する 300 mA h g^{-1} 以上に可逆容量が得られた。

Figure 3-8 (b)には $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ を電解液としたグラファイト電極の 60°C での充放電曲線を示す。 60°C でグラファイト電極は可逆な充放電曲線が確認された。初期サイクルではある程度の非可逆容量が観測されるがこれは電解液の分解によること、つまり SEI 形成による容量である。温度を上げることによって 340 mA h g^{-1} というグラファイトの理論容量に当たるぐらいの可逆容量が得られ、 0.3 V 以下で明確な電位平坦領域が観測されることから Li^+ イオンの挿入による層間化合物の変化を示唆する。この容量増加の理由は温度増加によって、イオン伝導率が 3.1 mS cm^{-1} に向上されセル内の溶液抵抗や界面の電荷移動度反応の抵抗が減少することが原因になったと考えられる。**Figure 3-8 (b)**の結果から、グラファイト電極におけるグラ임系電解液中での Li^+ イオンの可逆な挿入・脱離反応が可能であることが分かった。

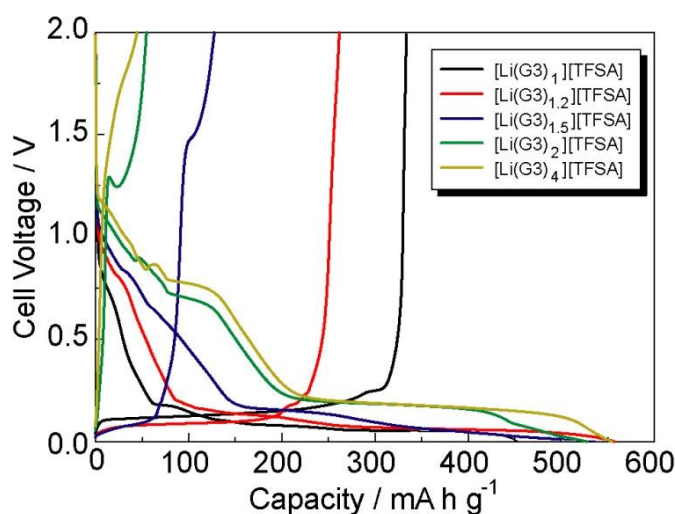


Figure 3-10 60°C での $[\text{Li metal} | [\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}] | \text{graphite}]$ セルの初期充放電曲線。電流密度 18.6 mA g^{-1} 。

電解液の組成によるグラファイト電極の充放電挙動の依存性を確認するためにグラ임のモル比を変えた $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ ($1 \leq x \leq 4$) を用いて電池試験を行い、初期充放電曲線を **Figure 3-10** に示す。可逆的な充放電が観測される $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ とは対照的に、電解液中のグラ임のモル比が高くなる ($x > 1$) こと、すなわち溶媒和に寄与しない過剰なグラ임が増える電解液中では非可逆的なグラファイト電極の充放電挙動が観測された。過剰なグラ임の増加によって $450\text{--}560 \text{ mA h g}^{-1}$ というグラファイトの理論容量を超える充電容量が得られたが、それに反して $x \geq 1.5$ の電解液中での放電容量は 200 mA h g^{-1} 以下になった。このような大きい不可逆容量はグラファイト電極で副反応が起こったことを意味する。特に $x = 4$ の場合、充電曲線は (i) $1.2\text{--}0.3 \text{ V}$ の電位傾き領域 と (ii) $0.3\text{--}0.2 \text{ V}$ の電位平坦領域の二つの領域に別けられる。一般的な Li^+ の挿入は 0.3 V vs Li/Li^+ 以下の電位平坦領域で主に起こることがよく知られている^{3.3-3.5}。したがって、 $1.2\text{--}0.3 \text{ V}$ の電位傾き領域の容量は Li^+ の挿入に起因することだと言えない。さらに、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ で観測された Li^+ の挿入に起因する $0.3\text{--}0.2 \text{ V}$ の電位平坦領域も少し高いセル電圧で観測される。この結果より、 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ ($1 < x \leq 4$) の初期充電過程で発生した電気化学反応は $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ で起こった反応とは違うことが確実に分かる。つまり、電解液中に過剰なグラ임が存在する時 ($x > 1$)、グラファイト層に Li^+ だけではなく溶媒も一緒に挿入する共挿

入反応が示唆され、 1 mol dm^{-3} リチウム塩の PC 系電解液で起こる典型的な反応と一致する (3.20–3.22)。

XRD 分析 ($[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ を用いて充電した時のグラファイト化合物)

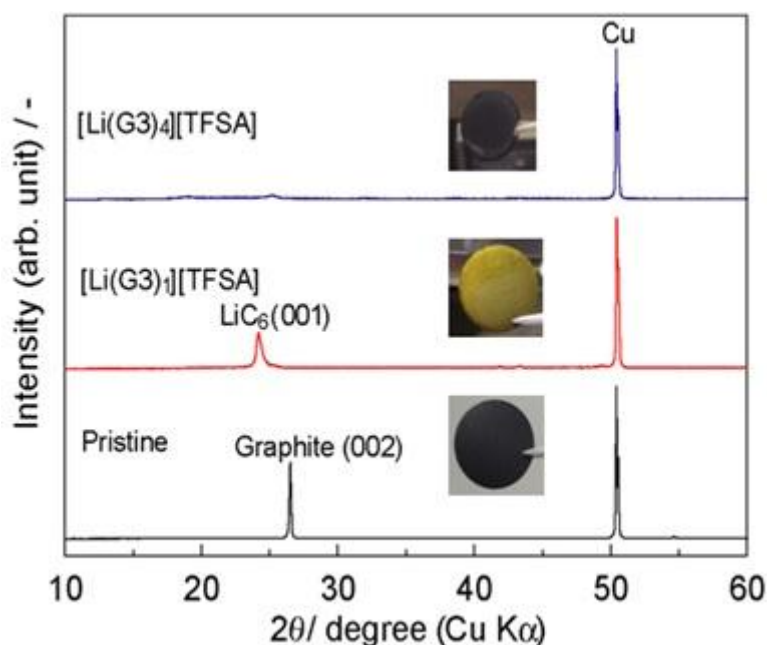


Figure 3-11 充電前後のグラファイト電極の色と XRD 分析結果。

XRD 分析を行って $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ ($1 \leq x \leq 4$) 中でのグラファイト電極の反応メカニズムを調べた。60 °C で初期充電 (電流密度 18.6 mA g^{-1}) が終わった各セルを分解し、グラファイト電極を取り出して XRD 分析を行った。Figure 3-11 に電池試験前のグラファイト電極と $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ や $[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$ でフル充電されたグラファイト電極の XRD パターンを示す。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ 中でフル充電されたグラファイト電極は電極の色が金色であった。また得られたピークを以下の Bragg's 式から計算した。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3-2)$$

層間距離が 3.7 \AA ($2\theta = 24.2^\circ$) であるため、 LiC_6 (001) が形成されたことが確認できた (Table 3-1)。一方、 $[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$ 中でフル充電されたグラファイト電極は非常に弱く広いピークが観測され、充電過程中的の激しい共挿入反応によるグラファイト層間構造の破壊を示唆する結果だと考えられる。

Figure 3-12 に $[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$ 中での充電過程によるグラファイト結晶構造の変化を示す。グラファイト電極の XRD パターンは充電電位 (充電程度) によって変化する。充電電位が 1.15 V の場合、グラファイト由来のピーク (002) が完全になくなり、新しい二つのピークが 25.02 と 28.88° (2θ) に現れる。これは $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ が電気化学的にグラファイト層内にそのまま挿入し、グラファイトの層間距離が変わることを示唆する。1.15–0.8 V の範囲 (セル電圧が減少する) では、ピークが各々 25 (低い) と 29° (高い) にシフトする。0.9–0.8 V の範囲では、 12.0 、 18.1 、 24.2 、そして 30.3° の四つのピークが観測される。グラファイトは挿入反応によってステージ構造を形成することがよく知られている^{3,1)}。つまり、この範囲で現れた四つのピークは回折ラインプロファイルによって各々 (002)、(003)、(004)、そして (005) の面になる。0.775–0.75 V の範囲では、

24.2 と 30.3°のピークの割れが観測され、グラファイト層間化合物の相転移が示唆される。0.7–0.3 V の範囲では、12.0、18.1、24.2、30.3°でのピークが完全に無くなり 15.6、23.5、31.5、39.6、そして 43.3°に新しいピークが生成され、回折ラインプロファイルから各々新しいステージの(002)、(003)、(004)、(006)そして(008)面になる。しかし、 $[\text{Li}(\text{G3})_4]^+$ がもっと挿入することで結晶構造の破壊が発生し、結局グラフェンシートの剥離まで進行する。このため 0.1 V では非常に弱く広いピークしか観測できない。0.2 V (Figure 3–10)の電位平坦領域で激しい共挿入反応が発生し結晶構造が破壊されると考えられる。

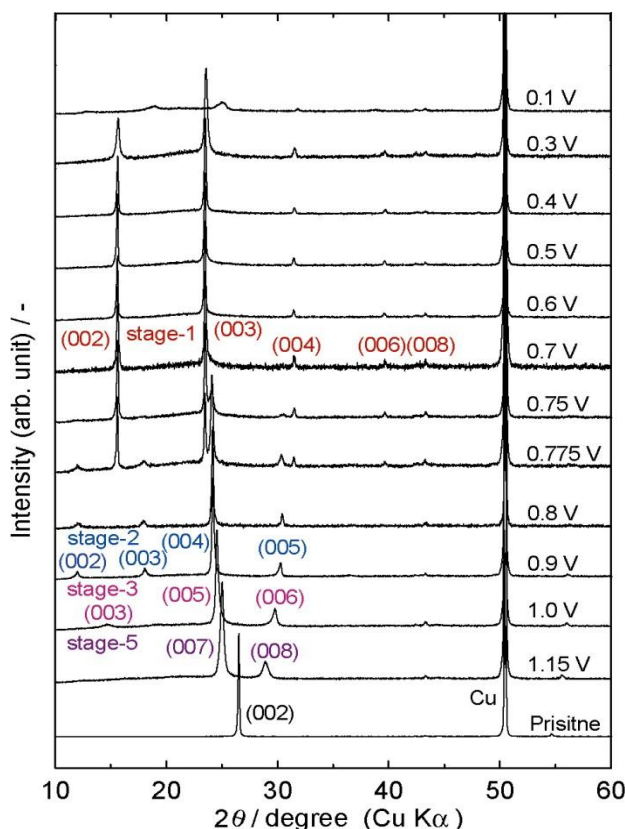


Figure 3–12 $[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$ 中での充電過程によるグラファイト結晶構造の変化。

(00 l)の 2θ から以下の Bragg's 式を用いて c 軸反復距離(I_c)の計算ができた。

$$l\lambda = 2I_c \sin \theta_l \quad (3-3)$$

λ は X-ray の波長である。計算によって 0.7–0.3 V 範囲での I_c は $11.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ であった。この数値は Li-DME-GIC ($I_c = 11.2 \text{ \AA}$)^{3.45)}、Li-THF-GIC ($I_c = 12.4 \text{ \AA}$)^{3.22)}、また Li-DMSO-GIC ($I_c = 11.6 \text{ \AA}$)^{3.22)}のような溶媒を用いた時、溶媒和された Li^+ が挿入されたステージ-1 の数値に近い。これは 0.7–0.3 V で、G3 と Li^+ がグラファイトに共挿入し、グラファイトの毎層に $[\text{Li}(\text{G3})_4]^+$ が挿入している状態、つまりステージ-1 の Li-G3-GIC を形成していることと意味する。ステージ- p 構造では、 $[\text{Li}(\text{G3})_4]^+$ が毎 p^{th} のグラフェンシートの間に存在する。通常のグラファイトでの層間距離 (c 軸反復距離) は 3.35 \AA であり、 $[\text{Li}(\text{G3})_4]^+$ が入った場合には $11.35 \pm 0.05 \text{ \AA}$ である。各ステージ- p の I_c の数値から以下の式を用いることでステージ指数の計算が可能である。

$$I_c = 3.35 \times (p-1) + 11.35 \quad (3-4)$$

Table 3-2 に格子定数 (I_c) と $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ -グラファイト挿入化合物の平均ステージ指数を示す。0.9–0.8 V の範囲ではステージ-2 構造が 1.15–1.0 V 範囲では、さらに高次のステージ構造が形成される。

Table 3-2 格子定数 (I_c) と $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ -グラファイト挿入化合物の平均ステージ指数。

	pristine graphite	cell voltage, V			
		1.15	1.0	0.9–0.8	0.7–0.3
I_c , Å	6.71 ± 0.02	24.82 ± 0.09	18.06 ± 0.06	14.72 ± 0.05	11.35 ± 0.05
av stage index	–	5	3	2	1

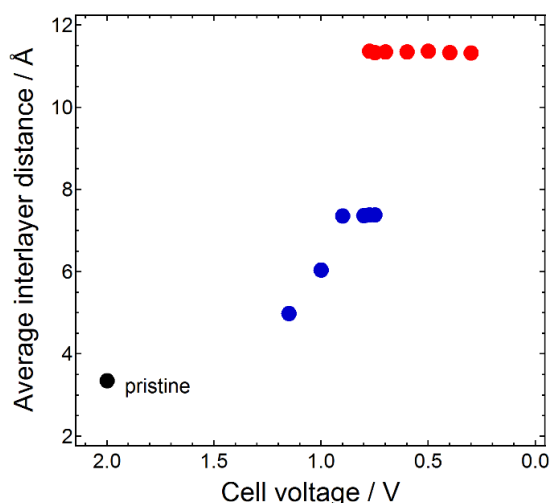


Figure 3-13 $[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$ 中での $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ -グラファイト挿入化合物の平均層間距離(I_c/p)。

Figure 3-13 に $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ -グラファイト挿入化合物の平均層間距離 (I_c/p) を示す。1.15–1.0 V の範囲では $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ がグラファイトに挿入することに伴って平均層間距離が徐々に増加する。この電位範囲では充電中にセル電圧がスムーズに変わる段階 (**Figure 3-10**) として、 $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ がランダムにグラファイトに挿入し diluted ステージ-1 (平均ステージ指数 > 2) 構造を形成する。0.9–0.8 V の範囲ではステージ-2 構造を保ち、 $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ -グラファイト挿入化合物もピュアな相である。0.775–0.75 V の範囲ではステージ-1 とステージ-2 の二つの相が共存していることが観測され、充電過程が進行することによってステージ-2 からステージ-1 構造への相転移が進行する。0.7–0.3 V の範囲ではステージ-2 構造はなくなりステージ-1 構造だけが観測される。これはステージ-1 のピュアな相内にもっと挿入反応が進行されることで各層内の $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の密度が高くなることを示唆する。

共挿入反応と電極電位

グラファイト電極での共挿入反応をさらに詳細に調べるために CV 測定を行った。**Figure 3-14(a)**と**(b)**に $[\text{Li} | [\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}] | \text{graphite}]$ コインセルのカットオフ電位 1.5–0.001 V の CV を示す。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ では、0.3–0.001 V 範囲のカソード掃引時にグラファイトへの Li^+ の挿入反応由来の還元ピークが観測され、0.001–0.4 V 範囲のアノード掃引時には Li^+ の脱離反応に起因する酸化ピークが観測される。この挙動は **Figure 3-8(b)** の定電流充放電カーブと一致する。

$[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ の組成に関わらずに還元反応は観測されるが、電解液中 G3 のモル比が増加することによって酸化電流が減少し、 $x > 1.5$ になると 0.001–0.4 V 範囲では酸化電流がほぼ観測されない。これは還元過程中に不可逆的な反応が起こることを意味する。その不可逆的な反応はグラファイトの剥離である。

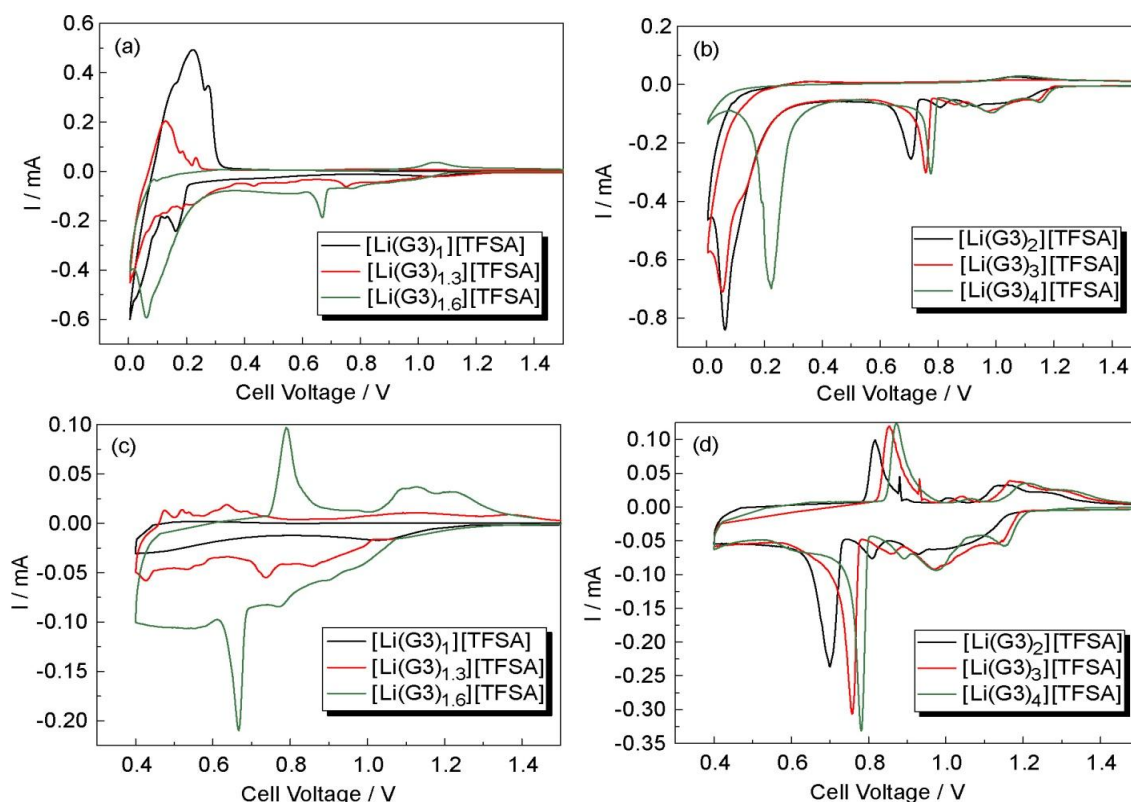


Figure 3-14 60 °C での $[\text{Li metal} | [\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}] | \text{graphite}]$ セルの初期 CV 曲線。掃引速度 0.01 mV s^{-1} 、カットオフ電位(a, b) 0.001–2.0 V、(c, d) 0.4–2.0 V。

$x > 1.5$ の場合の 1.2–0.4 V 範囲では還元電流が流れ、0.8 V 付近に比較的にシャープなピークが観測される。1.2–0.4 V 範囲での反応は XRD 分析から、 $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の挿入（共挿入）であることが分かる。また XRD の結果によると 0.8 V 付近で観測されたピークはステージ-2 からステージ-1 構造への相転移に起因すると考えられる。1.5–0.4 V の狭い範囲で CV (Figure 3-14 (c), (d)) を行うことで 0.8 V での共挿入反応に対する貴重な情報が得られた。 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ の組成が $1 \leq x \leq 1.3$ の場合、1.5–0.4 V 範囲では小さい電流しか観測されない。一方、 $x > 1.5$ の場合にはこの範囲で可逆な挙動が観測される。この可逆な CV カーブでは 0.8 V の還元ピークに対応する酸化ピークが現れる。この結果より、この電位範囲では可逆的な共挿入反応（ $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の挿入）が示唆される。

可逆的な共挿入反応であることの証拠として充放電前後のグラファイトの XRD 結果を Figure 3-15 に示す。XRD パターンは、少しノイズが大きいですが、結果から分かるように充放電後、グラファイト由来のピークが現れた。Figure 3-14 で確認できるように $[\text{Li}(\text{G3})]^+$ イオン (1.2–0.4 V) は Li^+ イオン (~0.2 V) より高い電位で可逆的にグラファイトに挿入する。これは $[\text{Li}(\text{G3})]^+$ の挿入が低いエネルギープロセスであることを意味する。Abe らは有機溶媒（DMSO 及び DME）と溶媒和された Li^+ イオンの電気化学的な挿入は 1.5 V vs. Li/Li^+ 付近で始まると報告した^{3,51)}。更に、グ

ラファイトへ溶媒和された Li^+ イオンの挿入（共挿入）過程の活性化エネルギーが Li^+ イオンの挿入（脱溶媒和）過程より低い。グラファイトへのカチオン挿入反応において、電極電位と界面電荷移動反応の反応速度は、 Li^+ イオンの脱溶媒和反応が起こるかどうかによって確実に異なる。**Figure 3-14(d)**を詳細に観察すると電解液の組成によって 0.8 V の還元ピークが徐々にシフトすることが分かる。 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ の x が大きくなることに伴ってそのピークが高いセル電圧にシフトする。それは電解液の組成によって共挿入反応のグラファイトの電極電位が変わることを意味する。この変化は溶媒和カチオン（ $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ ）の活量の変化に起因する。電解液の組成による $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の活量に対する話は他のパートで重点的に扱う。

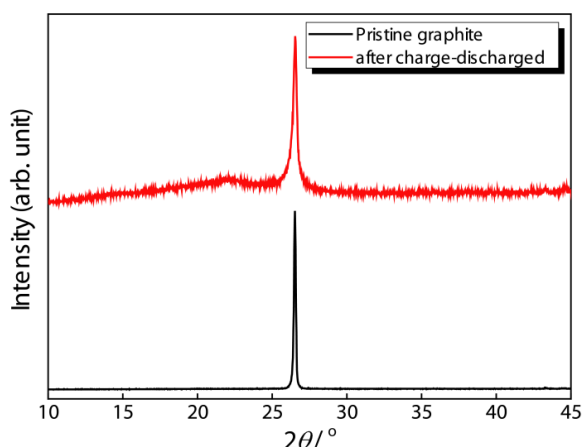


Figure 3-15 充放電前後のグラファイトの XRD 分析結果。 $[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$ で数サイクル充放電、カットオフ電位 0.4-2.0 V、60 °C、電流密度 18.6 mA g^{-1} 。

共挿入・脱溶媒和反応を決定する因子に対する仮説と実験結果

充電過程中、電荷補償のためカチオンがグラファイトに挿入することによって、グラファイト電極は電気化学的に還元される。 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ で過剰なグライムが存在する場合（ $x > 1$ ）、溶媒和されたカチオン（ $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ ）が挿入すること、つまり、グライムの共挿入反応が起こる。一方、グラファイト/ $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ の界面では $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の脱溶媒和反応が起こり Li^+ イオンだけがグラファイトに挿入する。では、グラファイト/電解液の界面での共挿入・脱溶媒和反応を決める因子は何だろう。今までの電池試験の結果を見ると電解液のリチウム塩の濃度が共挿入・脱溶媒和反応に相当な影響を与えることが確認された。これからは電解液のリチウム塩の濃度（組成）に関係があり、共挿入・脱溶媒和反応を決めるファクターについていくつかの仮説を立てて、その仮説を検証するために実験を行った。

1. SEI 効果

最近、Yamada らは多様な溶媒を用いて、リチウム塩が高濃度の場合、Li-GIC の形成が可能であることを報告した^{3,27-3,29}。彼らは電解液の分解によってグラファイト表面に形成された SEI が界面での Li^+ イオンの脱溶媒和反応に寄与することで可逆的な Li^+ の挿入ができると推測した。そこで、我々もグライム系の電解液でもグラファイト電極表面に SEI が形成されるかまたその

SEIは効率的なものであるかを確認するために $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ で3回充放電させたグラファイト電極の表面をXPSを用いて分析した。XPSの分析結果を**Figure 3-16**に示す。その結果より、電池試験前のグラファイト電極の表面にはC、F（PVdF由来）、Oしか検出されないが、充放電後のグラファイト電極の表面にC、F、O意外にもS、N、Liなどの元素が検出されることでグライム系電解液（ $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ ）にもSEIが形成されることが確認された。また形成されたSEIには $[\text{TFSA}]^-$ アニオンの分解由来のLiFも含まれている。この結果は以前報告された高濃度系電解液で形成されるSEIの成分と一致する結果である^{3,28), 3,29)}。

我々は形成されたSEIの効果を確認するために $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ で3回充放電させたグラファイト電極を取り出して、その電極（SEIが形成されている）を再活用して $[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$ で3回充放電させた。その充放電曲線を**Figure 3-17**に示す。充放電の結果からすぐ分かるようにこのSEIはグライム分子の共挿入反応を抑えられなかった。これは $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ で形成されたSEIは効率的なものではないことを意味する。以上の結果よりグライム系の電解液で形成されたSEIは共挿入・脱溶媒和反応を決める因子ではないことが明らかになった。

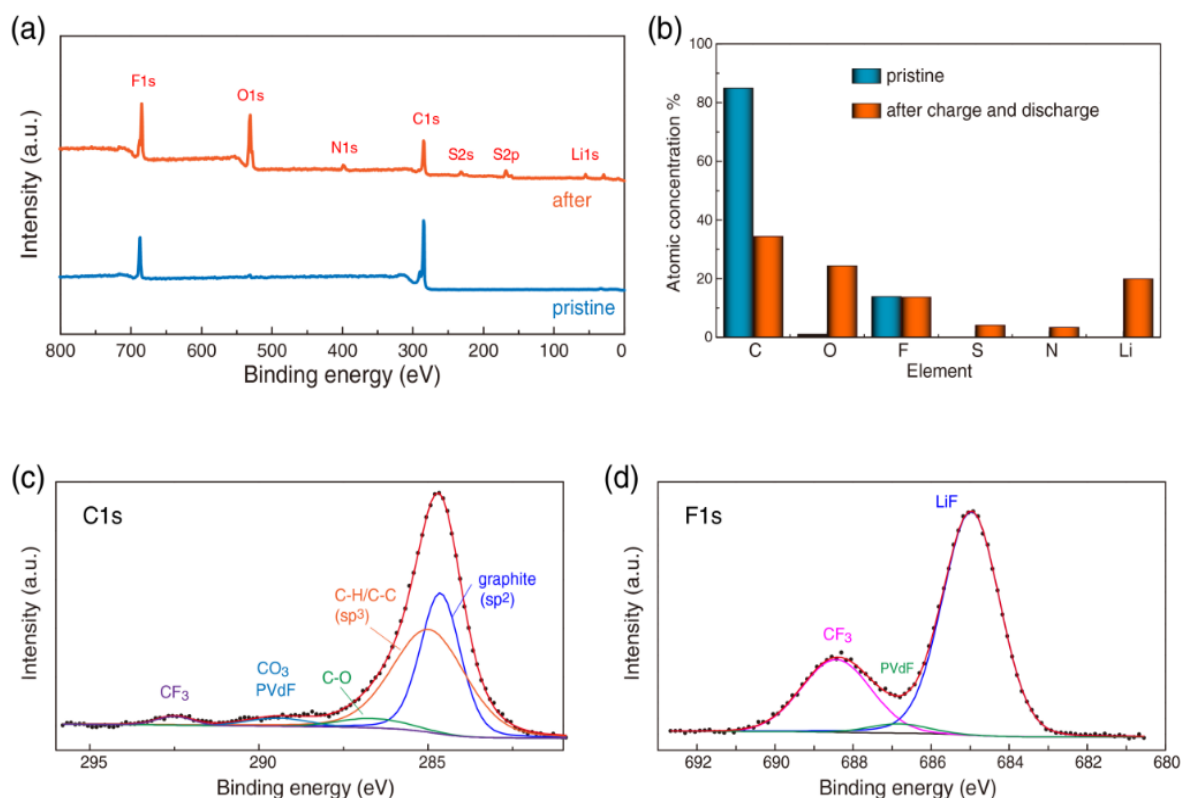


Figure 3-16 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ で3サイクル充放電した前後のグラファイト電極の表面のXPS結果。

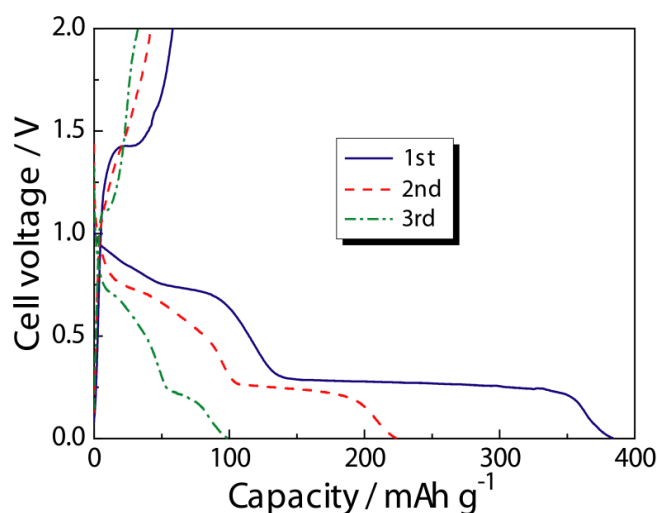


Figure 3-17 60 °C での $[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$ でのグラファイト電極の充放電曲線。電流密度 18.6 mA g^{-1} 。
 $([\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ で SEI を形成させたグラファイト電極を用いた)

2. CIP 構造形成の効果

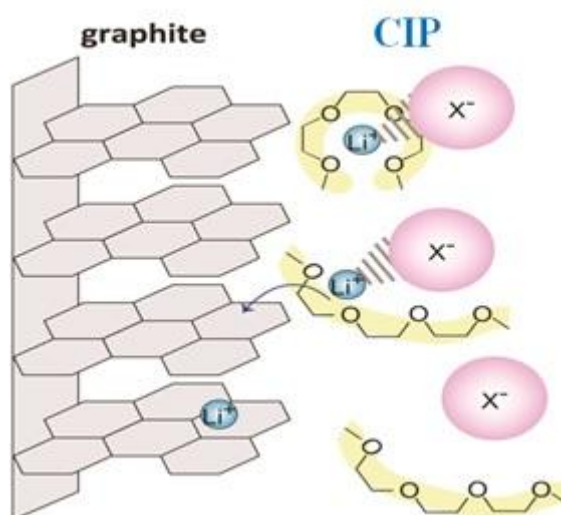


Figure 3-18 CIP 構造の効果（アニオン効果）による Li^+ カチオンの脱溶媒和のイラストレーション。

電解液中のリチウム塩の濃度が高くなることと伴ってフリーな（溶媒和に寄与しない）溶媒分子は減少し、高濃度の電解液になると全ての溶媒分子が Li^+ イオンと溶媒和する。これにより、 Li^+ の配位数の減少が起これ、アニオンが Li^+ イオンとの錯形成に参加し、CIP や AGG 構造を形成する^{3.25-3.30}。そのアニオンは CIP や AGG 構造の中で間接的に Li^+ イオンと接触している。複合化（CIP や AGG 構造の形成）によって Li^+ イオンとアニオン間のクーロン相互作用が増加され、 Li^+ イオンと溶媒間のイオン-双極子相互作用は弱くなる。第一原理計算から $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ での Li^+ イオンとグライムのエーテル酸素間の平均距離を確認した結果、 Li^+ イオンと $[\text{TFSA}]^-$ アニオンが配位している時が $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ と $[\text{TFSA}]^-$ アニオンが離れている時より長い^{3.37, 3.46}。したがって、 Li^+ -アニオンの相互作用が強くなるとグラファイト/電解液界面で $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の脱溶媒和反応が起こると予想される（Figure 3-18）。この仮説を証明するために $\text{Li}[\text{TFSA}]$ よりアニオンのルイス塩基性が強い $\text{Li}[\text{OTf}]$ を選択してグライムとの等モル比電解液

($[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$) を調製した。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ の融点が $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ であるため過冷却液体の状態でソルバトクロミズムからドナー数を測定した (**Figure 3-19**)。[OTf]⁻アニオンのルイス塩基性が相対的に強いこと、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のドナー数も $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ より大きいことから、 $\text{Li}^+[\text{OTf}]^-$ の相互作用が $\text{Li}^+[\text{TFSA}]^-$ の相互作用より強く電解液中で CIP や AGG 構造が形成され易いと予想される。更に、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ (**Table3-S2** ; 3.8 mol dm^{-3} 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) のリチウム塩濃度が $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ (**Table3-S1** ; 3.0 mol dm^{-3} 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) より高いためこの観点からも CIP が形成され易いと考えられる。

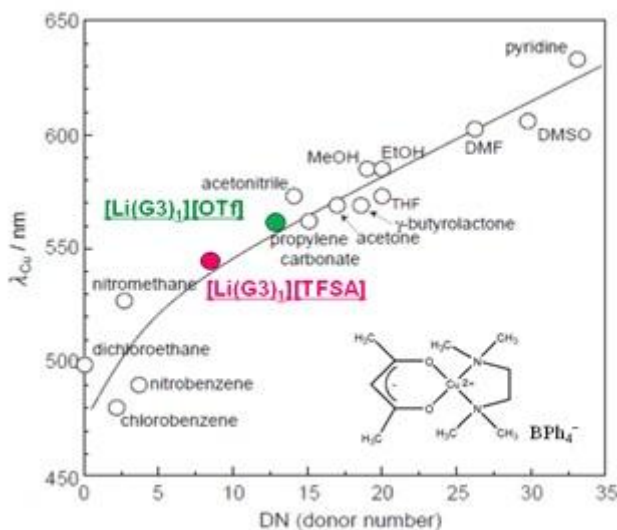


Figure 3-19 ソルバトクロミズムから測定した $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ と $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のドナー数^{3,40)}。

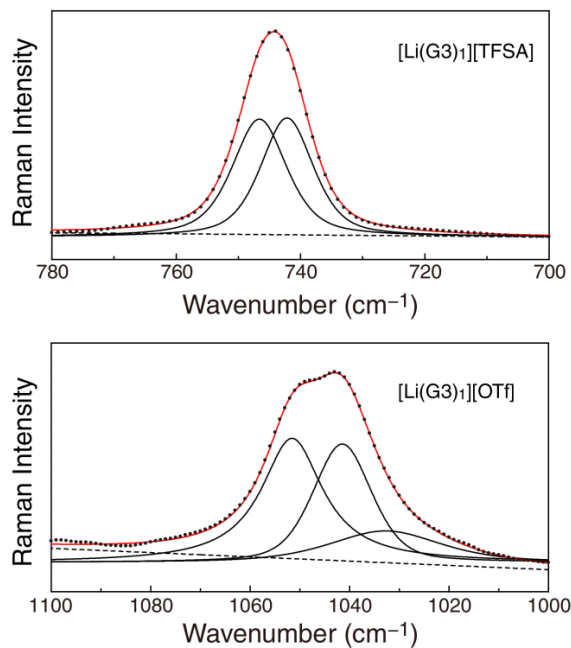


Figure 3-20 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ (上、 $700\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ 、 CF_3 bending mode)と $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ (下、 $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ 、 SO_3 stretching mode)のラマンスペクトル、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figure 3-19 に調製した電解液 ($[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ と $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$) の $[\text{TFSA}]^-$ と $[\text{OTf}]^-$ アニオン側のラマンスペクトルを示す。 $[\text{TFSA}]^-$ アニオンの CF_3 ベンディングと S-N 伸縮運動に対応する領域は $740\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ である。このバンドは Li^+ イオンとの相互作用に非常に敏感であるため、 $[\text{TFSA}]^-$ アニオンが Li^+ イオンに縛られている CIP 構造を形成している比率や $[\text{TFSA}]^-$ アニオンがフリー (Li^+ イオンに束縛されていない) または SSIP 構造を形成している比率をある程度正確に計算できる。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ のスペクトルは Gaussian-Lorentzian 関数を用いることで 742 と 747 cm^{-1} の二つのバンドにデコンボリューションされた。 742 と 747 cm^{-1} のバンドは各々 free または SSIP- $[\text{TFSA}]$ と CIP- $[\text{TFSA}]$ に帰属することができる。CIP- $[\text{TFSA}]$ の積分強度の比率は 0.51 であった。これは文献値と類似な数値である^{3,30)}。free- $[\text{TFSA}]$ と CIP- $[\text{TFSA}]$ のラマン散乱係数が似ているため^{3,48)}、積分強度の比率はモル比と一致する。つまり、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ の中では CIP- $[\text{TFSA}]$ が半分存在する。 $[\text{OTf}]^-$ アニオンは $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ の領域で SO_3 伸縮運動に由来するもので、このバンドも Li^+ イオンとの相互作用に非常に敏感である。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のスペクトルはデコンボリューションすることによって 1032 、 1041 、 1052 cm^{-1} の三つのバンドに分かれて、各々 free、CIP- $[\text{OTf}]$ 、AGG- $[\text{OTf}]$ に帰属される^{3,49)}。積分強度の比率は各々 0.18 (free): 0.34 (CIP): 0.48 (AGG)であった。この結果から $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ の中では Li^+ イオンに束縛されている $[\text{OTf}]^-$ アニオン (CIP もしくは AGG) が支配的に存在することを意味する。この結果 (フリーな $[\text{OTf}]^-$ アニオンの比率が低いこと) はアセトンと $\text{Li}[\text{OTf}]$ の高濃度系電解液の結果と類似である^{3,50)}。 $[\text{TFSA}]^-$ と $[\text{OTf}]^-$ アニオンのスペクトルの結果から、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ の中での Li^+ イオンと結合している (CIP と AGG) アニオンの比率が $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ より高いことが確認された。CIP 構造形成の効果による Li^+ イオンの脱溶媒和反応を確認するために $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ を電解液としたグラファイト電極の充放電曲線を **Figure 3-21** に示す。最初充電でグラファイトの理論容量を超える 700 mA h g^{-1} より高い容量が得られたが、放電容量は 100 mA h g^{-1} 以下である。この結果は $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ の中で過剰なグライムが存在する場合 ($x > 1$) と似ている。この挙動は $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ の中に CIP と AGG 構造が非常に多く形成されているにかかわらず、グラファイト電極への G3 の共挿入によるグラファイトの剥離が最初充電過程で発生したことを意味する。電池試験の結果から、電解液中における CIP 構造形成が界面における Li^+ イオンの脱溶媒和を促すという仮説は間違っていることが確認された。つまり、電解液の中で形成される CIP や AGG 構造は、グラファイト/電解液界面で起こる Li^+ イオンの脱溶媒和反応には直接は関係が無いことが分かった。

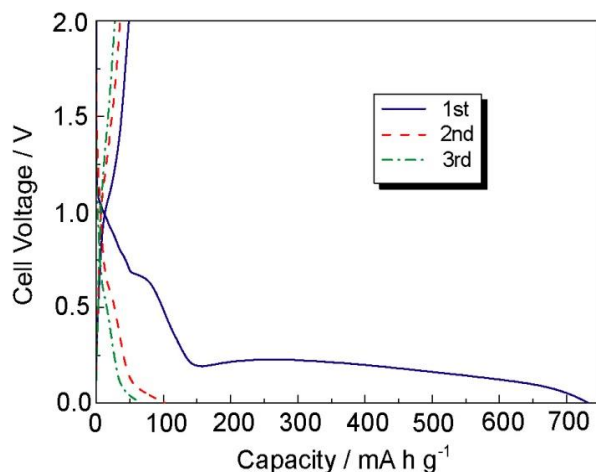


Figure 3-21 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ での $[\text{Li metal}] | [\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}] | \text{graphite}$ セルの充放電曲線。電流密度 18.6 mA g^{-1} 。

3. リチウム塩の濃度による $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ 及び溶媒 (G3)の活量

$[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ はリチウム塩の濃度が高いにも関わらず、自己解離性も高い($A_{\text{imp}}/A_{\text{NMR}} \sim 0.7$, 30°C)。また Li^+ イオンはグライムによって溶媒和され、錯カチオン ($[\text{Li}(\text{glyme})]^+$) を形成することで安定化される。つまり、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ 中では Li^+ イオンの活量が著しく高い。活量が高いことは電解液中の Li^+ イオンが不安定ということである。グラファイト電極で共挿入反応が起こると、電解液中のグライム分子が減少し、リチウム塩の濃度はさらに増加するため、 Li^+ イオンはさらに不安定な状態になる。そこで、我々は、共挿入反応に伴って電解液中の Li^+ イオンがさらに不安定化するのを避けるため、 Li^+ イオンの脱溶媒和反応がグラファイト／電解液の界面で起こるという仮説を立てた。仮説を証明するために濃淡電池 ($[\text{Li metal} | 0.974 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]/\text{G3} ; \text{レファレンス溶液} || y \text{ mol dm}^{-3} [\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}, \text{OTf}] \text{ (X=1-400)} ; \text{サンプル溶液} | \text{Li metal}]$ (Figure 3-7)) を作製し、濃淡電池の起電力 (EMF; electromotive force) を測定した。Figure 3-22 にサンプル溶液のリチウム塩の濃度 (c_{Li^+}) に依存する EMF の変化を示す。サンプル溶液のリチウム塩の濃度が増加することによって起電力も増加する挙動が観測された。

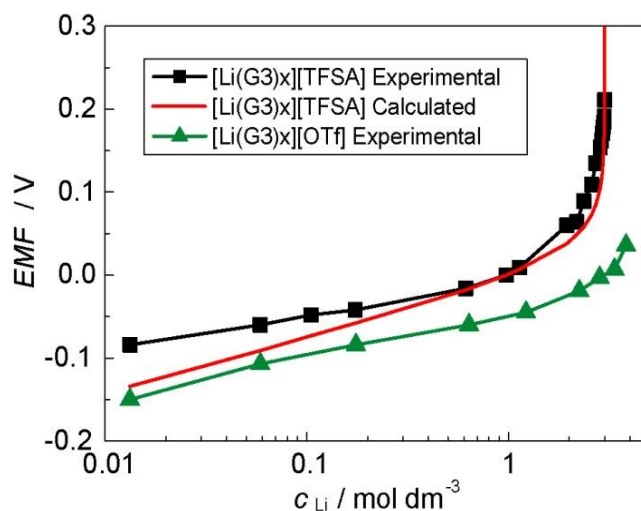


Figure 3-22 濃淡電池 ($[\text{Li metal} | 0.974 \text{ M Li}[\text{TFSA}] \text{ in G3} || y \text{ M Li}[\text{TFSA}] \text{ or Li}[\text{OTf}] \text{ dissolved in G3} | \text{Li metal}]$)の EMF、 60°C 。

つまり、リチウム塩の濃度が増加するとリチウム塩の活量が増加すると考えられる。サンプル溶液のリチウム塩の濃度が 1.0 mol dm^{-3} 以下の場合、EMF が $\log c_{\text{Li}^+}$ に対して線形的に増加し、Nernst 式からも予想できる変化である。しかし、サンプル溶液のリチウム塩の濃度が 1.0 mol dm^{-3} 以上の場合、EMF はリチウム塩の濃度の増加によって、 $\log c_{\text{Li}^+}$ に対して非線形的に急激に増加する。この挙動は電解液中の G3 の活量の減少が原因である。典型的な有機電解液の場合 (1.0 mol dm^{-3} EC 系電解液) には、電解液中に過剰な溶媒 (溶媒和に参加しない溶媒) が多く存在するため、脱溶媒和反応が起こっても溶媒の活量が一定であると考えられる。そのため典型的な有機電解液では溶媒の活量を考慮しない。しかし、リチウム塩が高濃度の電解液では、リチウム塩の濃度が高くなることで、溶媒和に参加していない (フリー) 溶媒の濃度が減少する。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ の場合、全てのグライム分子が溶媒和に参加しているため、フリーなグライムの濃度は極めて低い。このような電解液の場合には、溶媒の活量を電気化学反応の平衡を取り扱う際に考慮しなければならない。リチウム金属電極では、 $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ が界面での電荷移動反応によって電気化学的に還元され、 Li^+ イオンの脱溶媒和反応が起こりフリーなグライム分子が生成する。その平衡反応式を書くと以下ようになる。



この場合、リチウム金属電極の平衡電位(E_{Li})は以下のように書ける。

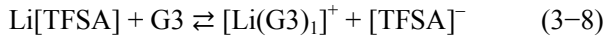
$$E_{\text{Li}} = E_{\text{Li}}^\circ + \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_{[\text{Li}(\text{G3})]}}{a_{\text{G3}}} \quad (3-6)$$

E_{Li}° は(3-5)式の標準電極電位、 $a_{[\text{Li}(\text{G3})]}$ と a_{G3} は各々 $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ とフリーな G3 の活量、 F は Faraday 定数、 R は気体定数、そして T は絶対温度 (K) である。(3-6)式によるとリチウム塩と G3 の高濃度系の溶液でフリーな G3 の活量がリチウム金属電極の平衡電位に相当な影響を与える。 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ の中で Li^+ イオンと G3 が常に 1 対 1 で $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ を形成し、過剰な G3 分子は Li^+ イオンとの溶媒和に参加しないと仮定すれば、電解液中の $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ とフリーな G3 の濃度を見積もることが出来る。 $0.974 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Li}[\text{TFSA}]/\text{G3}$ 中での $\text{Li}[\text{TFSA}]$ と G3 のモル比は 1 対 4.8 (Table3-S1)であるため、 $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ とフリーな G3 濃度は各々 0.974 と $3.701 \text{ mol dm}^{-3}$ になる。濃淡電池の EMF は以下ようになる。

$$\text{EMF} = \frac{2.303RT}{F} \log \frac{c_{\text{Li}[\text{TFSA}]}}{c_{\text{G3}} - c_{\text{Li}[\text{TFSA}]}} - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{1}{3.8} \quad (3-7)$$

$c_{\text{Li}[\text{TFSA}]}$ と c_{G3} は各々サンプル溶液の $\text{Li}[\text{TFSA}]$ と G3 の濃度である。 c_{G3} はサンプル溶液中のフリーと溶媒和された G3 を全部合わせた濃度である。(3-7)式では、リチウム塩とフリーな G3 の活量係数の変化は考慮されていない。更に、 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ での $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の輸率は約 0.5 であるため液体-液体の界面での液間電位差は考慮しなくてもいい^{3.38)}。Figure 3-22 で確認できるように、 1.0 mol dm^{-3} 以上の濃度では EMF が急激に増加する。実験値のグラフと計算値のグラフが違うのは $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ とフリーな G3 の活量係数の変化という観点から説明できる。 1 mol dm^{-3} 以下の希薄な濃度領域では、実験値の EMF が高いがそれは実際サンプル溶液中の $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の活量係数が $0.974 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]/\text{G3}$ より高いと考えられる。(3-7)式によると、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ の EMF は無限大になるべきであるが、EMF の実験値は有限であった。これは $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ でのフリーな G3 は 0 ではないことを示唆する、つまり実際には微量のフリーなグライムが存在している。多分、これは $[\text{TFSA}]^-$ アニオンによる Li^+ イオンとの溶媒和が原因であると考えられる。

$[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ の中では、G3 が優先的に Li^+ イオンに配位する。なぜなら G3 のルイス塩基性が $[\text{TFSA}]^-$ より強いためである^{3.40)}。しかし、以下のような簡単な平衡反応式を考えて見ると



潜在的にフリーな G3 は生じる。更に、アニオンも Li^+ イオンに配位し、 $\text{Li}[\text{TFSA}]_2$ のような AGG 構造が形成する可能性もある。 $\text{Li}[\text{TFSA}]$ と非プロトン性溶媒の二成分混合物 (例; 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) では、 Li^+ イオンが二つの $[\text{TFSA}]^-$ アニオンに配位され $\text{Li}[\text{TFSA}]_2^-$ を形成する^{3.48)}。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ の場合には、以下のような部分的なリガンドの交換が起こり微量のフリーな G3 が生成されることが考えられる。



$[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のリチウム金属電極の平衡電位 (E_{Li}) が $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ より低い理由は、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ に比べて $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のフリーな G3 の活量はもっと高く $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の活量は低いからである。この結果は $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ での $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の溶媒和構造の不安定性と一致する^{3.40)}。 $[\text{Li}(\text{G3})_1]-[\text{OTf}]$ での $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の寿命は、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ の場合に比べて短い。それは上述したよ

うに Li^+ と $[\text{OTf}]^-$ 間の相互作用が Li^+ と $[\text{TFSA}]^-$ 間の相互作用より強いためである。したがって、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ の中では $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ よりフリーな G3 の濃度が高い。

Figure 3-23 に 60°C での G3、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ と $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のラマンスペクトルを示す。 $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ のラマンバンドはグライム分子の COC 伸縮運動、 CH_2 のロックンモードに対応する領域である^{3,30)}。したがって、この領域のラマンスペクトルは溶媒和イオン液体中のグライム分子の配位構造を表す。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ と $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のラマンスペクトルでは、 870 cm^{-1} 付近で強いバンドが一つ観測される。 $800\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ の領域で幾つかの弱いバンドが観測され、このバンドは G3 分子由来のバンドであり各々 849 cm^{-1} 、 827 cm^{-1} 、 806 cm^{-1} に現れる。 870 cm^{-1} の最も強いバンドは金属イオン (Li^+) との溶媒和によるもので “breathing mode” と呼ばれる。一方、弱いバンドは部分的にフリーなグライムから生成される。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ と $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のスペクトルは Gaussian–Lorentzian 関数を用いることで 810 、 835 、 850 、そして 870 cm^{-1} の四つのバンドにデコンボリューションされた (**Figure 3-23**)。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ と $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のスペクトルに対する 870 cm^{-1} バンドの積分強度の比率 (I_{870}/I_{total}) は各々 0.64 と 0.54 である。

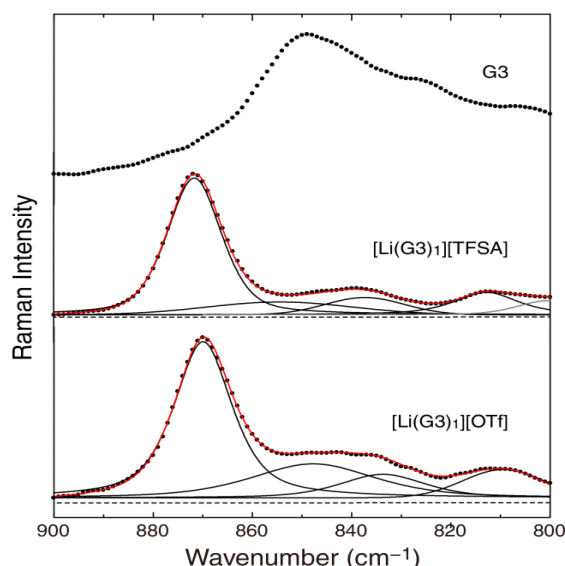


Figure 3-23 G3、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ と $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のグライム側 ($800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) のラマンスペクトル、 60°C 。

このため $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のフリーなグライムの量が $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ より多いと予想される。これは $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ のリチウム金属電極の平衡電位 (E_{Li}) が $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ より低いことと良い相関を見せる (**Figure 3-23**)。

活量と共挿入・脱溶媒和反応の関係についてはこれから Nernst 式を用いて詳細に説明する。

活量 ($[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ とフリーな G3) と共挿入・脱溶媒和反応の関係

濃淡電池から得られた EMF の結果から、高濃度系電解液におけるグラファイト電極の電気化学的な挙動は電解液中の $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ とフリーな G3 の活量を考慮すべきである。また CV で確認されたように過剰なグライムが存在する電解液の場合、共挿入反応が起こる電極電位が Li^+ の挿入反応が起こる電極電位より高いため、充電過程では Li^+ の挿入反応の代わりに共挿入反応が起こる。グラファイト電極 (C_n) への $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の挿入 (共挿入) が起こる時、 $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ が挿入されたグラファイト ($[\text{Li}(\text{G3})_1]\text{C}_n$) が形成される。その平衡反応式は以下のように書ける。



そして、 $[\text{Li}(\text{G3})_1]\text{C}_n$ の平衡電極電位 (E_{COI}) は以下ようになる。

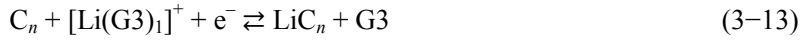
$$E_{\text{COI}} = E_{\text{COI}}^{\circ} + \frac{2.303RT}{F} \log a_{[\text{Li}(\text{G3})]} \quad (3-11)$$

E_{COI}° は $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の共挿入反応が起こる時の標準電極電位である。また(3-6)と(3-11)式から、 $[\text{Li} | [\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}] | \text{graphite}]$ セルで共挿入が起こる時のセル電圧を書くと以下ようになる。

$$E_{\text{COI}} - E_{\text{Li}} = E_{\text{COI}}^{\circ} - E_{\text{Li}}^{\circ} + \frac{2.303RT}{F} \log a_{\text{G3}} \quad (3-12)$$

(3-12)式から、 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ での G3 のモル比が増加することによって共挿入反応が起こるセル電圧が高くなることが納得できる。CV で共挿入由来のピークのシフト (**Figure 3-14(d)**) が起こったこともフリーな G3 の活量の変化によることであるのが明らかになった。

一方、高濃度系電解液の場合 ($x \approx 1$ in $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$) には、グラファイト/電解液の界面で $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の脱溶媒和が起こり、 Li^+ がグラファイトに挿入することで Li-GIC (LiC_n) が形成される。 Li^+ の挿入過程の中でフリーな G3 が界面で生成される。グラファイトへの Li^+ の挿入過程を書くと以下ようになる。



LiC_n 形成の平衡電極電位 (E_{LiGIC}) は以下ようになる。

$$E_{\text{LiGIC}} = E_{\text{LiGIC}}^{\circ} + \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_{[\text{Li}(\text{G3})]}}{a_{\text{G3}}} \quad (3-14)$$

E_{LiGIC}° は Li^+ の挿入反応が起こる時の標準電極電位である。共挿入反応が起こる時の平衡電極電位 (E_{COI}) は $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の活量 ($a_{[\text{Li}(\text{G3})]}$) によって変わったが、脱溶媒和が起こり Li^+ の挿入反応が起こる時の平衡電極電位 (E_{LiGIC}) は $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の活量 ($a_{[\text{Li}(\text{G3})]}$) だけではなくフリーな G3 の活量 (a_{G3}) の影響も受ける。 E_{COI} と E_{LiGIC} の差を取ると以下ようになる。

$$E_{\text{COI}} - E_{\text{LiGIC}} = E_{\text{COI}}^{\circ} - E_{\text{LiGIC}}^{\circ} + \frac{2.303RT}{F} \log a_{\text{G3}} \quad (3-15)$$

この式を見ると特定な電解液の組成になると E_{COI} と E_{LiGIC} が逆になることが予想される。つまり、電解液中のフリーな G3 の活量が減少すると $E_{\text{COI}} - E_{\text{LiGIC}}$ の値が減少する。フリーな G3 の活量が極端に小さい時、 E_{LiGIC} は E_{COI} より高くなり、 Li^+ の挿入反応 ($[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の脱溶媒和による) が共挿入反応より優先的に起こる。

整理すると $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ で、 $\text{Li}[\text{TFSA}]$ の濃度が増加することでフリーな G3 の活量が極めて小さくなり $x = 1$ 付近で E_{COI} と E_{LiGIC} が逆になる。一方、 $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{OTf}]$ の場合、 $x = 1$ でもフリーな G3 の活量が相変わらずに高いためグラファイトへの共挿入反応 (G3 と Li^+) が発生する。

グライムーリチウム塩-HFE 混合溶液 (1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE) を電解液とした場合

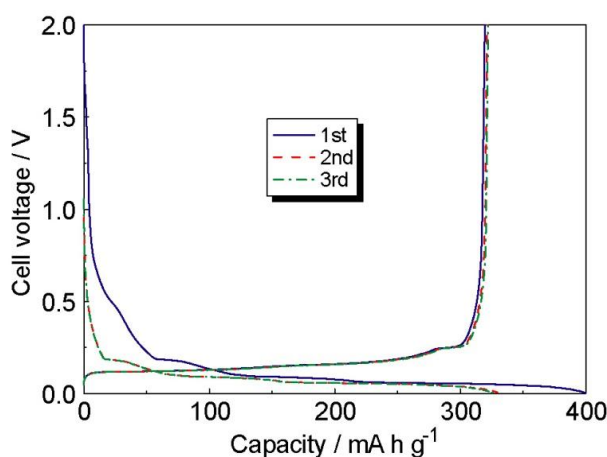


Figure 3-24 30 °C での[Li metal | 1 M Li[TFSA]-G3-4.46HFE | graphite]セルの充放電曲線。電流密度 18.6 mA g⁻¹。

グライムーリチウム塩錯体を HFE と混合した溶液 (1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-G3-4.46HFE) を電解液としたグラファイト電極の 30 °C での定電流充放電曲線を Figure 3-24 に示す。[Li(G3)₁][TFSA]の場合 (Figure 3-8 (a))、初期サイクルで 120 mA h g⁻¹ の充電、60 mA h g⁻¹ の放電容量しか得られなかったが、HFE と混合した後初期サイクルで 400 mA h g⁻¹ の充電、330 mA h g⁻¹ の方電容量が得られた。この結果は[Li(G3)₁][TFSA]の 60 °C での結果 (Figure 3-8 (b)) と似ている。[Li(G3)₁][TFSA]は比較的に低いイオン伝導率 (1.1 mS cm⁻¹) と高い粘度 (188 mPa s) を示すが、HFE と混合することでリチウム塩濃度の低下 (1 mol dm⁻³) と伴うイオン伝導率の向上 (2 mS cm⁻¹) と粘度の低下 (4.43 mPa s) がセル内の溶液抵抗や界面の電荷移動度反応の抵抗を減少させ、容量増加が起こったと考えられる。

1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE の[Li(G3)₁]⁺及び溶媒 (G3)の活量

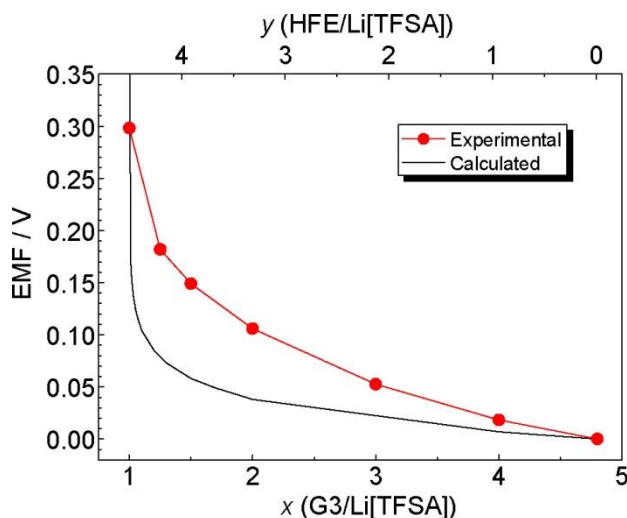


Figure 3-25 濃淡電池 ([Li metal | 1M Li[TFSA]-4.8G3 (y=0) || 1M Li[TFSA]-xG3-yHFE | Li metal])の EMF、30 °C。

1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-xG3-yHFE における [Li(G3)₁]⁺及び溶媒 (G3)の活量を評価するために濃淡電池 ([Li metal | 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-4.8 G3 (y=0) ; レファレンス溶液 || 1 mol dm⁻³

Li[TFSA]-xG3-yHFE；サンプル溶液[Li metal]) を作製し、EMF を計った。**Figure 3-25** に 30 °C での G3/LiTFSA の比に依存する EMF の変化を示す。EMF はサンプル溶液の一定ナリチウム塩の濃度 (1 mol dm⁻³) にも関わらず、G3/LiTFSA の比 (x) の減少によって増加される。上述したように高濃度系電解液では電気化学的な平衡による Li⁺の挿入・脱離のためにはナリチウム塩と溶媒の活量を考慮すべきであった。またグライム系電解液ではグラファイト/電解液の界面で単純な Li⁺イオンの酸化・還元反応ではなく [Li(G3)₁]⁺の酸化・還元反応が起こる。したがって、界面では Li⁺の挿入・脱離反応に伴う [Li(G3)₁]⁺の脱溶媒和と Li⁺イオンの溶媒和が発生する。x=1 の場合、HFE は Li⁺イオンとの溶媒和能力が低いいためほぼ全ての G3 分子は Li⁺イオンと 1 対 1 の比で溶媒和することでフリーな G3 分子はほとんどないが、G3/LiTFSA の比が増加 (x > 1) することによりフリーな G3 分子が増加される。EMF は [Li(G3)₁]⁺とフリーな G3 の濃度から計算することができる。レファレンス溶液である約 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-4.8 G3 (y=0) では、Li[TFSA]/G3 のモル比が 1 : 4.8 であるため [Li(G3)₁]⁺とフリーな G3 の濃度は各々 1 と 3.8 mol dm⁻³になる。また 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-xG3-yHFE の場合、全てのサンプル溶液の Li[TFSA]の濃度が 1 mol dm⁻³に固定されているため、フリーな G3 の濃度は (x - 1) mol dm⁻³になると考えられる。したがって、1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-xG3-yHFE での EMF は以下ようになる。

$$EMF = \frac{2.303RT}{F} \log \frac{1}{x-1} - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{1}{3.8} \quad (3-16)$$

式を簡単にするため [Li(G3)₁]⁺とフリーな G3 の活量係数を 1 に仮定した。(3-16)式では、EMF は電解液の G3 のモル比 (x) が減少することによって増加する。[Li(G3)₁][TFSA]のように、1M Li[TFSA]-G3-4.46 HFE (x=1)で全ての G3 分子が [Li(G3)₁]⁺の形成に参加していると EMF は無限大になるが、有限であるため電解液中に微量のフリーな G3 が存在すると推測される。またフリーな G3 は部分的なリガンド交換 ((3-9)式) によっても発生する可能性がある。**Figure 3-25** から確認できるように、EMF の実験値は全ての範囲 (1 < x ≤ 4) で計算値より高い。これは電解液中の G3 の実際の活量が (x - 1) より低いためである。(3-16)式によると Li⁺イオンと G3 が 1 対 1 で [Li(G3)₁]⁺を形成し、フリーな G3 は Li⁺イオンとの溶媒和には寄与しないと仮定している。2章で述べたように電解液中で Li⁺イオンの配位数は、通常、4~5 である。過剰な G3 が存在する場合 (x > 1)、Li⁺イオンが G3 分子に配位し [Li(G3)₁]⁺を形成しても配位数は 4 になり、他の G3 分子のエーテル酸素が溶媒和に参加し配位数が 5 になる可能性もある。この場合、Li⁺イオンの溶媒和数は 1 より多く電解液中の G3 の活量を減少させる。

1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE の共挿入・脱溶媒和反応

1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-xG3-yHFE を電解液としたグラファイト電極の初期充放電曲線を **Figure 3-26** に示す。グラファイト電極での充放電曲線は電解液の組成 (G3/Li[TFSA]) によって大きく変化する。電解液中の G3/Li[TFSA]の比が減少することでグラファイト電極の充電だけではなく放電容量も増加される。さらに、電解液中の G3/Li[TFSA]の比が減少すると充電過程のセル電圧が低電圧にシフトする。G3/Li[TFSA]の比が 2 以上のセルでは、充電過程中 0.8 V 付近で平坦電位領域が観測される。この 0.8 V vs. Li/Li⁺付近の平坦電位領域は [Li(G3)₁]⁺の共挿入反応に対応することが XRD 分析 (**Figure 3-12**) から確認された。G3/Li[TFSA]の比が 2 以上の場合、大きな不可逆容量が確認される。このことは [Li(G3)₁]⁺の共挿入反応によるグラファイト構造の破壊が原因である。

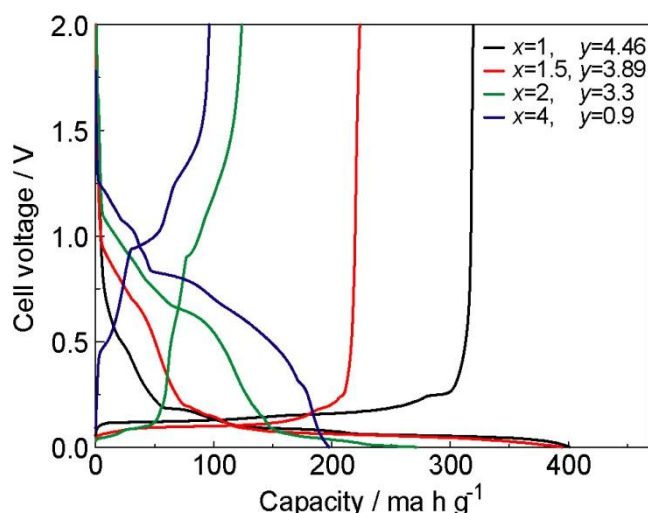


Figure 3-26 30 °C での[Li metal | 1M Li[TFSA]-xG3-yHFE | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-xG3-yHFE での共挿入反応を詳しく観察するために CV 測定を行い Figure 3-27 に示す。電解液での G3/Li[TFSA] = 4 の場合、0.8 V 付近で共挿入反応由来のシャープな還元ピークが観測される。その還元ピークは電解液中の G3 のモル比が減少することによって徐々に低いセル電圧へシフトする。また電解液での G3/Li[TFSA] < 2 になるとこの電圧範囲での還元電流は非常に弱くなる。この共挿入反応由来の還元ピークのシフトは電解液中のフリーな G3 の活量の変化に起因する ((3-12)式)。

[Li(G3)_x][TFSA]とほとんど類似な結果を示しが、HFE 混合系でフリーな G3 の活量によって共挿入・脱溶媒和反応が決定されることが確認された。

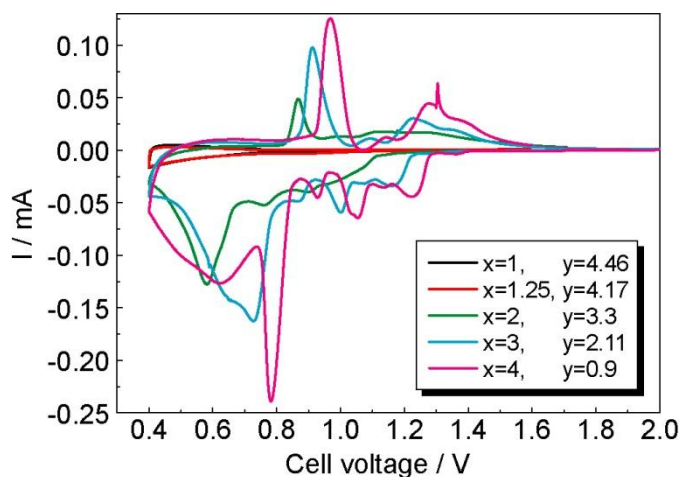


Figure 3-27 30 °C での[Li metal | 1M Li[TFSA]-xG3-yHFE | graphite]セルの初期 CV 曲線。
掃引速度 0.01 mV s⁻¹、カットオフ電位 0.4-2.0 V。

3.4 まとめ

グライムーリチウム塩混合溶液 ([Li(G3)_x][TFSA]) とグライムーリチウム塩-HFE 混合溶液 (1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-xG3-yHFE) を電解液としてグラファイト電極に適用した。[Li(G3)_x][TFSA]の場合、リチウム塩の濃度が高い時 (x=1) グラファイト/電解液の界面で脱溶媒和反応が、リチウム塩の濃度が低い時 (1<x) には共挿入反応が起こった。電解液のリチウム塩

の濃度が高くなることでグラファイト/電解液の界面で脱溶媒和反応が起こるメカニズムを明らかにするために幾つの仮説を立てて実験を行った。

1 番目の仮説は、グラファイト表面に形成される不動態皮膜 (SEI) の影響を受けて脱溶媒和反応が起こる仮説である。グライム系 (G3) 電解液にも SEI が形成されるが、その SEI の性能が効率的ではないため共挿入反応を抑えられなかった。つまり、SEI は共挿入・脱溶媒和反応を決定する因子にはなれない。

2 番目の仮説は、電解液の中で CIP 構造の形成によって脱溶媒和反応が起こる、つまりアニオンと Li^+ イオンの相互作用がグライムと Li^+ イオンの相互作用より強くなることでグラファイト/電解液の界面で脱溶媒和反応が起こるという仮説である。仮説を証明するために $[\text{TFSA}]^-$ よりルイス塩基性が強い $[\text{OTf}]^-$ を用いて電解液を調製し、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ の中で $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ より CIP 構造が多く存在することが確認されたが、共挿入反応が起こってしまった。このため、CIP 構造の形成も共挿入・脱溶媒和反応を決定する因子にはなれない。

3 番目の仮説は、電解液中のリチウム塩の濃度によって Li^+ やグライムの活量が変わることでグラファイト/電解液の界面で脱溶媒和反応が起こるという仮説である。濃淡電池を作製し、レファレンス溶液とサンプル溶液間の電位差 (EMF ; 起電力) を測定し、Nernst 式を用いて $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ やフリーな G3 の活量の影響を分析した。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ の場合、全てのグライムが溶媒和されているため、フリーな G3 の活量は極めて低くなり起電力が上がる。そして、グラファイト/電解液の界面での反応電圧が下がり、脱溶媒和反応が起こる。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ のような高濃度系の電解液では $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の活量だけではなくフリーな G3 の活量の影響も大きい。このことで、グライム系電解液で $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ とフリーな G3 の活量が共挿入・脱溶媒和反応を決定する因子であることが明らかになった。

$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-}x\text{G3}\text{-}y\text{HFE}$ の場合、HFE 混合によるリチウム塩濃度の低下に伴うイオン伝導率の向上と粘度の低下がセル内の溶液抵抗や界面の電荷移動度反応の抵抗を減少させ、 30°C でも可逆的な充放電曲線が確認された。 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-}x\text{G3}\text{-}y\text{HFE}$ の場合にはリチウム塩の濃度が固定されているため、フリーな G3 の活量によって共挿入・脱溶媒和反応が決定されることが確認された。

3.5 参考文献

- 3.1) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G., *Adv. Phys.*, **1981**, 30, 139.
- 3.2) Solin, S. A.; Zabel, H., *Adv. Phys.*, **1988**, 37, 87.
- 3.3) Ohzuku, T.; Iwakoshi, Y.; Sawai, K. J., *Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 2490.
- 3.4) Dahn, J. R., *Phys. Rev. B*, **1991**, 44, 9170
- 3.5) Dahn, J. R.; Fong, R.; Spoon, M. J., *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 6424
- 3.6) Dahn, J. R.; Sleigh, A. K.; Shi, H.; Way, B. M.; Weydanz, W. J.; Reimers, J. N.; Zhong, Q.; von Sacken, U. *In Lithium Batteries, New Materials Developments and Perspectives; Pistoia, G., Ed.; Elsevier: Amsterdam*, **1994**, 1.
- 3.7) Inaba, M.; Yoshida, H.; Ogumi, Z.; Abe, A.; Mizutani, Y.; Asano, M., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 20.
- 3.8) Ogumi, Z.; Inaba, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 521.
- 3.9) Morita, M.; Asai, Y.; Yoshimoto, N.; Ishikawa, M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, 94, 3451.
- 3.10) Borodin, O.; Smith, G. D., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 4971.
- 3.11) Fong, R.; von Sacken, U.; Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 2009.
- 3.12) Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E.; Schechter, A.; Granot, E., *J. Power Sources*, **1997**, 68, 91.
- 3.13) Aurbach, D., *J. Power Sources*, **2000**, 89, 206.
- 3.14) Vrmata, P., *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 6332.
- 3.15) Wrodnigg, G. H.; Besenhard, J. O.; Winter, M., *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146, 470.
- 3.16) Aurbach, D.; Bamolsky, K.; Markovsky, B.; Gofer, Y.; Schmidt, M.; Heider, U., *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 1423.

- 3.17) Ota, H.; Sakata, Y.; Inoue, A.; Yamaguchi, S., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, A1659.
- 3.18) McMillan, R.; Slegel, H.; Shu, Z. X.; Wang, W., *J. Power Sources*, **1999**, *81*, 20.
- 3.19) Besenhard, J. O., *Carbon*, **1976**, *14*, 111.
- 3.20) Besenhard, J. O.; Winter, M.; Yang, J.; Biberacher, W., *J. Power Sources*, **1995**, *54*, 228.
- 3.21) Aurbach, D.; Ein-Eli, Y., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 1746.
- 3.22) Abe, T.; Kawabata, N.; Mizutani, Y.; Inaba, M.; Ogumi, Z., *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*, A257.
- 3.23) Jeong, S.-K.; Inaba, M.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**, *6*, A13.
- 3.24) Jeong, S.-K.; Inaba, M.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z., *J. Power Sources*, **2008**, *175*, 540.
- 3.25) Nie, M.; Abraham, D. P.; Seo, D. M.; Chen, Y.; Bose, A.; Lucht, B. L., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 25381.
- 3.26) Yamada, Y.; Takazawa, Y.; Miyazaki, K.; Abe, T., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 11680.
- 3.27) Yamada, Y.; Yaegashi, M.; Abe, T.; Yamada, A., *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 11194.
- 3.28) Yamada, Y.; Furukawa, K.; Sodeyama, K.; Kikuchi, K.; Yaegashi, M.; Tateyama, Y.; Yamada, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 5039.
- 3.29) Yamada, Y.; Usui, K.; Chiang, C. H.; Kikuchi, K.; Furukawa, K.; Yamada, A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 10892.
- 3.30) Brouillette, D.; Irish, D. E.; Taylor, N. J.; Perron, G.; Odziemkowski, M.; Desnoyers, J. E., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 6063.
- 3.31) Brouillette, D.; Perron, G.; Desnoyers, J. E., *J. Solution Chem.*, **1998**, *27*, 151.
- 3.32) Henderson, W. A.; Brooks, N. R.; Brennessel, W. W.; Young, V. G., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4679.
- 3.33) Henderson, W. A.; Brooks, N. R.; Young, V. G., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4685.
- 3.34) Henderson, W. A.; McKenna, F.; Khan, M. A.; Brooks, N. R.; Young, V. G.; Frech, R., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 2284.
- 3.35) Henderson, W. A., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 13177.
- 3.36) Tamura, T.; Yoshida, K.; Hachida, T.; Tsuchiya, M.; Nakamura, M.; Kazue, Y.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 753.
- 3.37) Yoshida, K.; Nakamura, M.; Kazue, Y.; Tachikawa, N.; Tsuzuki, S.; Seki, S.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *113*, 13121.
- 3.38) Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 18384.
- 3.39) Kameda, Y.; Umebayashi, Y.; Takeuchi, M.; Wahab, M. A.; Fukuda, S.; Ishiguro, S.; Sasaki, M.; Amo, Y.; Usuki, T., *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 6104.
- 3.40) Ueno, K.; Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 11323.
- 3.41) Angell, C. A.; Ansari, Y.; Zhao, Z., *Faraday Discuss.*, **2012**, *154*, 9.
- 3.42) Mandai, T.; Yoshida, K.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 8761.
- 3.43) Ueno, K.; Park, J.-W.; Yamazaki, A.; Mandai, T.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 20509.
- 3.44) Zhang, C.; Ueno, K.; Yamazaki, A.; Yoshida, K.; Moon, H.; Mandai, T.; Umebayashi, Y.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 5144.
- 3.45) Mizutani, Y.; Abe, T.; Inaba, M.; Ogumi, Z., *Synth. Met.*, **2002**, *125*, 153.
- 3.46) Tsuzuki, S.; Shinoda, W.; Seki, S.; Umebayashi, Y.; Yoshida, K.; Dokko, K.; Watanabe, M., *ChemPhysChem*, **2013**, *14*, 1993.
- 3.47) Johansson, P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 1493.
- 3.48) Umebayashi, Y.; Mitsugi, T.; Fukuda, S.; Fujimori, T.; Fujii, K.; Kanzaki, R.; Takeuchi, M.; Ishiguro, S., *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 13028.
- 3.49) Huang, W.; Frech, R.; Wheeler, R. A., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 100.
- 3.50) Alia, J. M.; Edwards, H. G. M., *Vib. Spectrosc.*, **2000**, *24*, 185.
- 3.51) Abe, T.; Fukuda, H.; Iriyama, Y.; Ogumi, Z., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, A1120.

3.6 付録

Table3–S1 Viscosities (η), densities (d), and Li salt concentrations (c) of $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ at 60 °C.

Sample solution	η / mPa s	d / g cm ⁻³	c / mol dm ⁻³
$[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$	50.1	1.395	2.997
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.01}][\text{TFSA}]$	48.8	1.393	2.982
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.02}][\text{TFSA}]$	47.3	1.391	2.966
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.03}][\text{TFSA}]$	46.0	1.388	2.949
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.05}][\text{TFSA}]$	43.6	1.385	2.920
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.07}][\text{TFSA}]$	41.7	1.381	2.890
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.1}][\text{TFSA}]$	39.0	1.375	2.846
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.2}][\text{TFSA}]$	32.1	1.357	2.709
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.3}][\text{TFSA}]$	26.4	1.341	2.585
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.5}][\text{TFSA}]$	19.4	1.311	2.365
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.7}][\text{TFSA}]$	14.7	1.286	2.179
$[\text{Li}(\text{G3})_2][\text{TFSA}]$	10.7	1.254	1.948
$[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{TFSA}]$	3.70	1.132	1.132
$[\text{Li}(\text{G3})_{4.8}][\text{TFSA}]$	3.13	1.109	0.974
$[\text{Li}(\text{G3})_8][\text{TFSA}]$	2.06	1.050	0.613
$[\text{Li}(\text{G3})_{30}][\text{TFSA}]$	1.32	0.978	0.174
$[\text{Li}(\text{G3})_{50}][\text{TFSA}]$	1.23	0.965	0.105
$[\text{Li}(\text{G3})_{90}][\text{TFSA}]$	1.17	0.957	0.059
$[\text{Li}(\text{G3})_{400}][\text{TFSA}]$	1.11	0.949	0.013

Table3–S2 Viscosities (η), densities (d), and Li salt concentrations (c) of $[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{OTf}]$ at 60 °C.

Sample	η / mPa s	d / g cm ⁻³	c / mol dm ⁻³
$[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$	91.2	1.278	3.824
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.2}][\text{OTf}]$	37.5	1.241	3.356
$[\text{Li}(\text{G3})_{1.5}][\text{OTf}]$	16.9	1.199	2.833
$[\text{Li}(\text{G3})_2][\text{OTf}]$	8.00	1.150	2.244
$[\text{Li}(\text{G3})_4][\text{OTf}]$	2.85	1.061	1.221
$[\text{Li}(\text{G3})_8][\text{OTf}]$	1.76	1.008	0.637
$[\text{Li}(\text{G3})_{30}][\text{OTf}]$	1.24	0.964	0.175
$[\text{Li}(\text{G3})_{90}][\text{OTf}]$	1.15	0.952	0.059
$[\text{Li}(\text{G3})_{400}][\text{OTf}]$	1.11	0.948	0.013

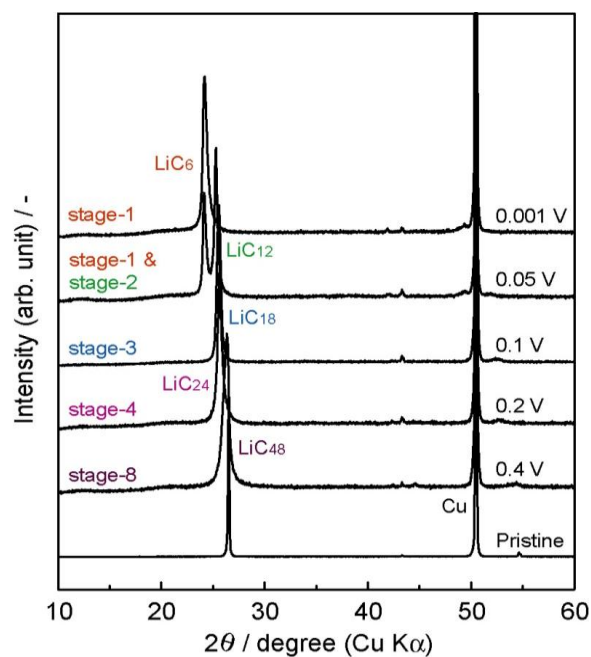


Figure 3-S1 [Li(G3)_x][TFSA]中での充電過程によるグラファイト結晶構造の変化。

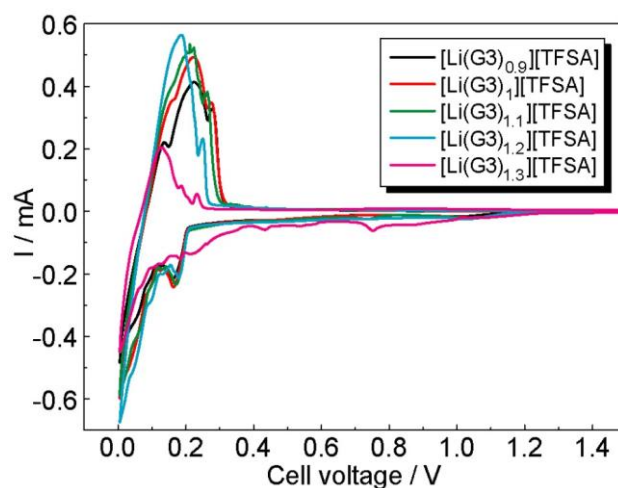


Figure 3-S2 60 °C での[Li metal] || [Li(G3)_x][TFSA] || graphite]セルの初期 CV 曲線。掃引速度 0.01 mV s⁻¹、カットオフ電位 0.001–2.0 V。(x が 1.2 と 1.3 の間で急激な変化が起こる。)

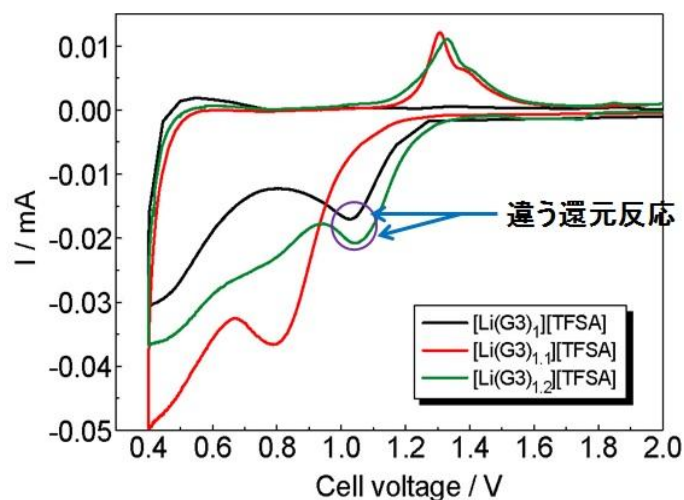


Figure 3-S3 60 °C での[Li metal] || [Li(G3)_x][TFSA] || graphite]セルの初期 CV 曲線。掃引速度 0.01 mV s⁻¹、カットオフ電位 0.001–2.0 V。(G3 系では電解液中にフリーな G3 が存在すると共挿入が起きる。)

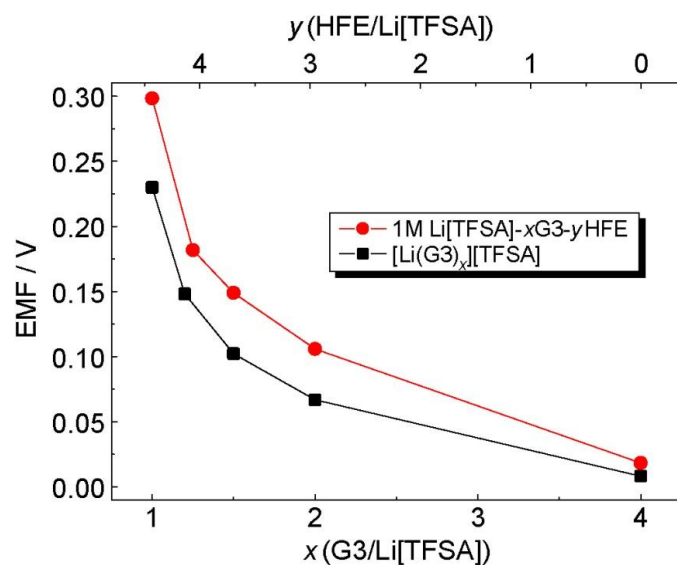


Figure 3-S4 濃淡電池 ([Li metal | 1 M Li[TFSA]-4.8G3 || [Li(G3)_x][TFSA] と 1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE | Li metal]) の EMF、30 °C。(HFE と混合した系の起電力がより高い。)

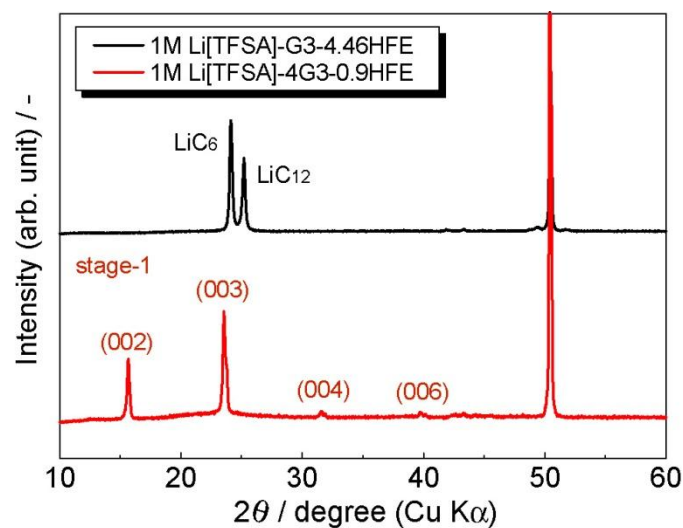


Figure 3-S5 1st 充電後のグラファイト電極の XRD 分析結果。

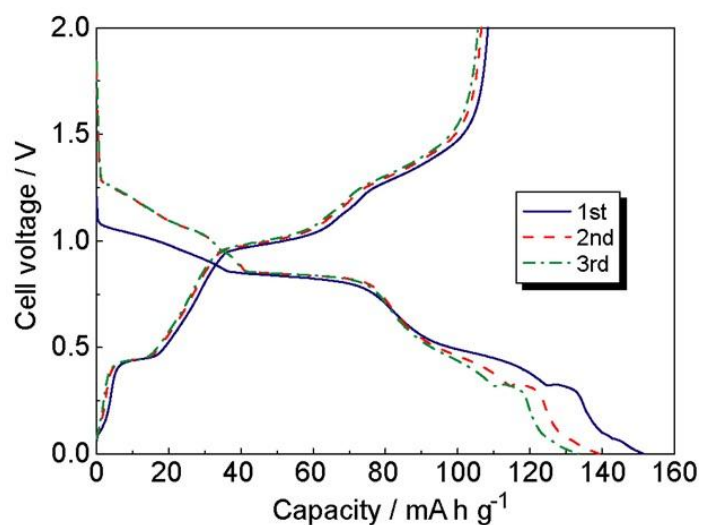


Figure 3-S6 30 °C での 1M Li[TFSA]-4.8G3 でのグラファイト電極の充放電曲線。電流密度 18.6 mA g⁻¹。(1M Li[TFSA]-G3-4.46HFE で SEI を形成させたグラファイト電極を用いた)

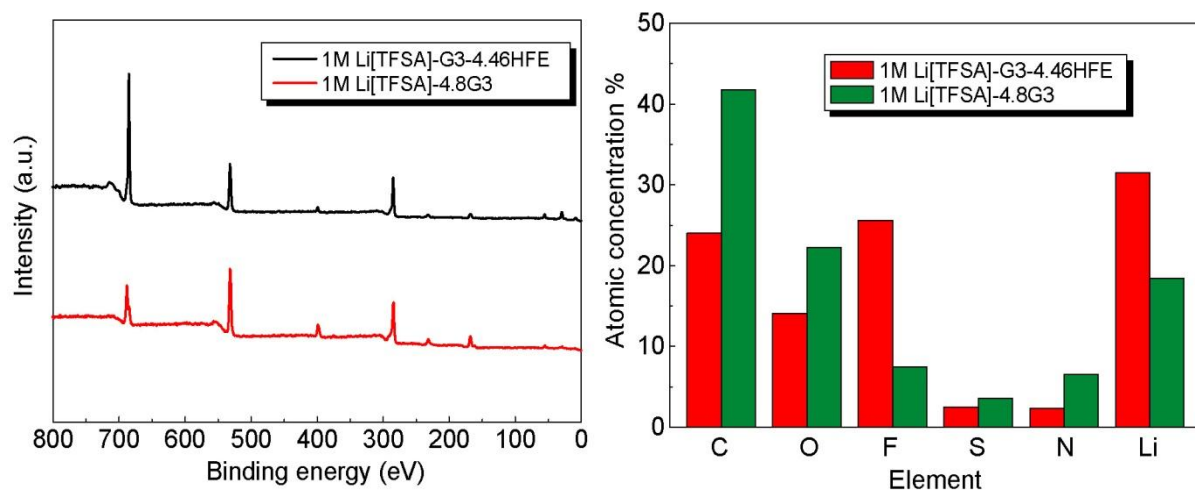


Figure 3-S7 1M Li[TFSA]-G3-4.46HFE と 1M Li[TFSA]-4.8G3 で 3 サイクル充放電した後のグラファイト電極の表面の XPS 結果。

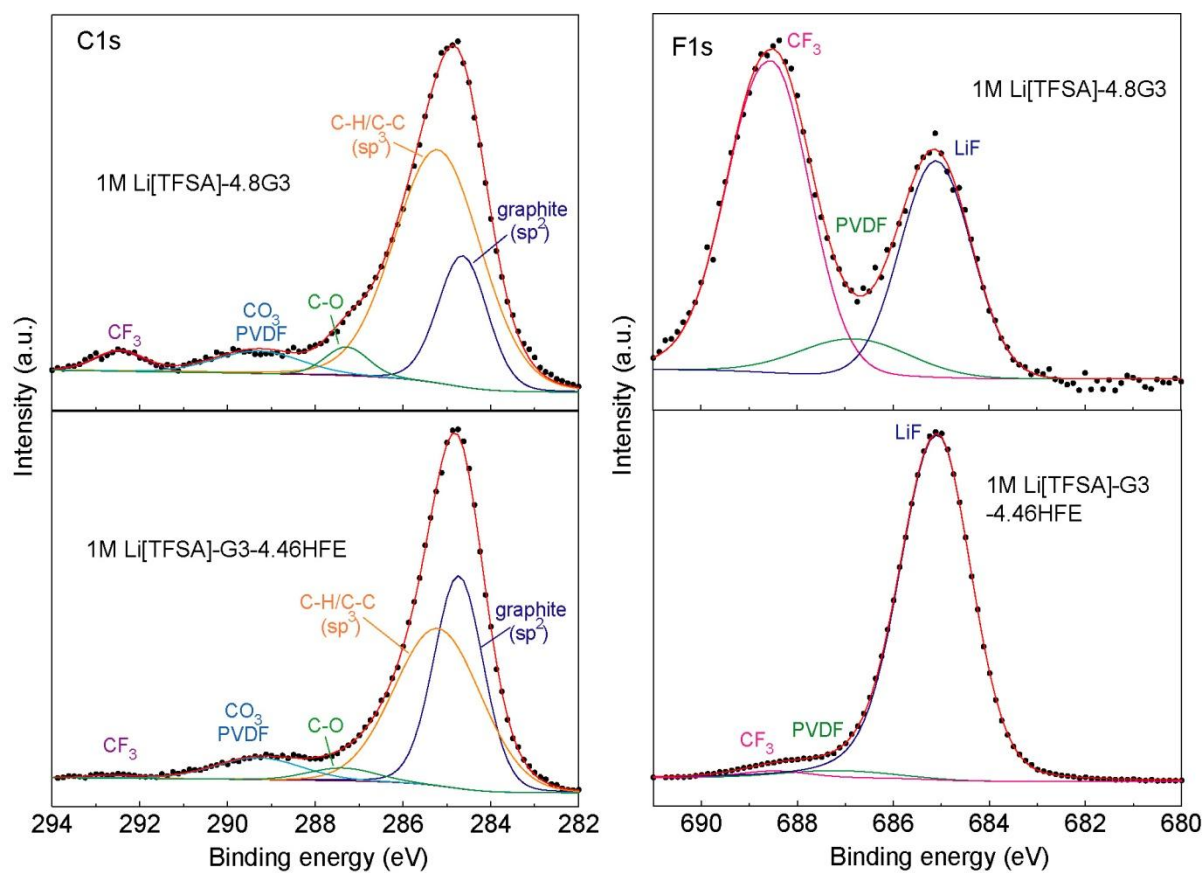


Figure 3-S8 1M Li[TFSA]-4.8G3 と 1M Li[TFSA]-G3-4.46HFE で 3 サイクル充放電した後のグラファイト電極の表面の XPS 結果。

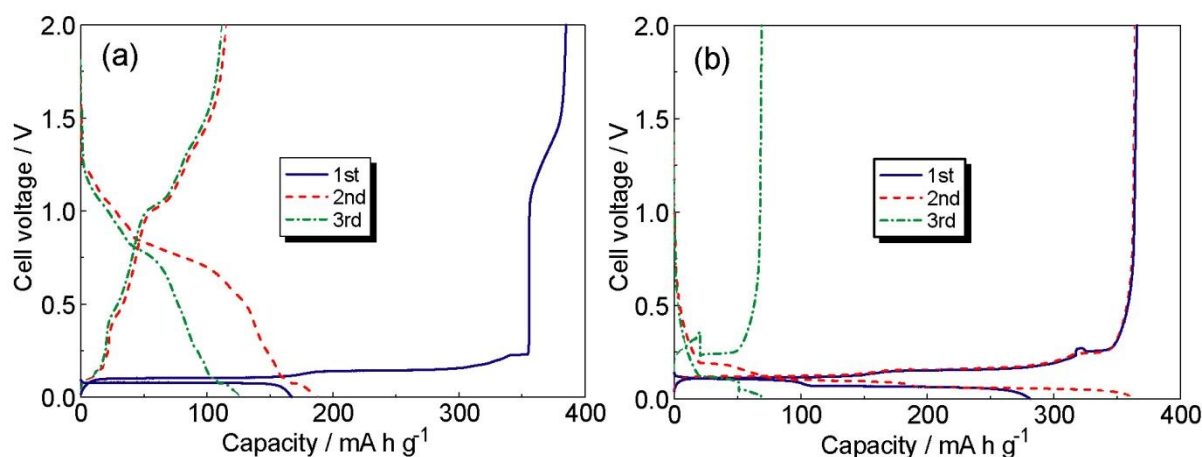


Figure 3-S9 30 °C での(a) 1M Li[TFSA]-4.8G3 と(b) 1M Li[TFSA]-G3-4.46HFE でのグラファイト電極の充放電曲線。電流密度 18.6 mA g^{-1} 。(1M Li[TFSA]-EC/DEC(1:2 v/v)でSEIを形成させたグラファイト電極を用いた)

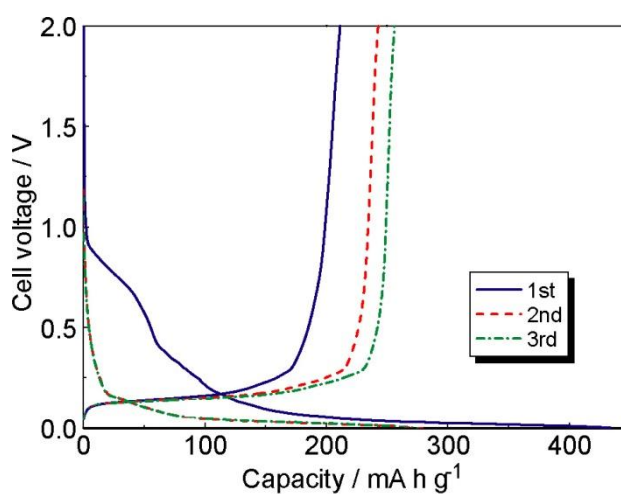


Figure 3-S10 60 °C での 1M $[\text{Li}(\text{G3})]_1[\text{TFSA}]$ in P13[TFSA]でのグラファイト電極の充放電曲線。

Glyme 系 (G1-G4) 溶媒のエーテル酸素数に Li[TFSA]を分けて $[\text{O}]/[\text{Li}^+] = 3, 4, 5$ の比で混ぜた溶液を Li 塩の濃度が 1 mol dm^{-3} になるようにフッ素系溶媒 $\text{HF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (HFE A と略記)、フッ素系溶媒 $\text{F}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2$ (HFE B と略記)、および Toluene (Tol と略記)で希釈した溶液を電解液としたグラファイト電極の初期充放電曲線をこれから示す。本文で用いたフッ素系溶媒は HFE A である。(THF の場合 ; $[\text{O}]/[\text{Li}^+] = 2, 3, 4, 5, 7$)

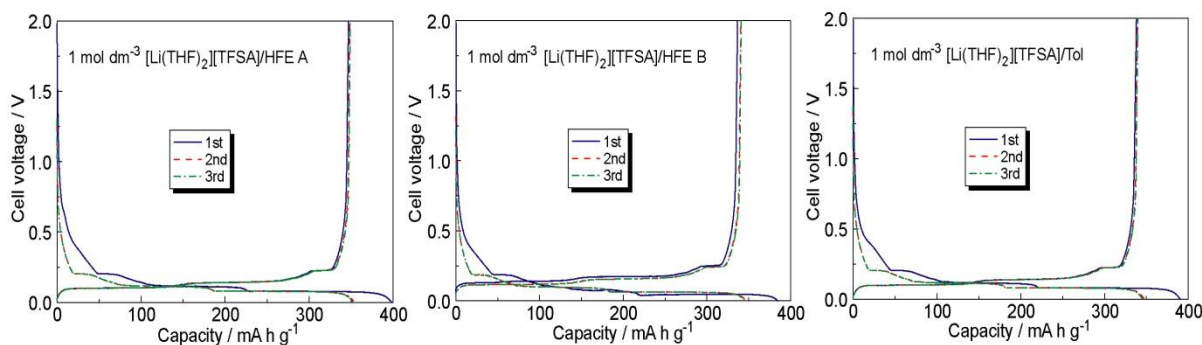


Figure 3-S1 30 °C での $[\text{Li metal} | 1 \text{ M } [\text{Li}(\text{THF})_2][\text{TFSA}]/\text{HFE A, HFE B, Tol} | \text{graphite}]$ セルの初期充放電曲線。電流密度 18.6 mA g^{-1} 。

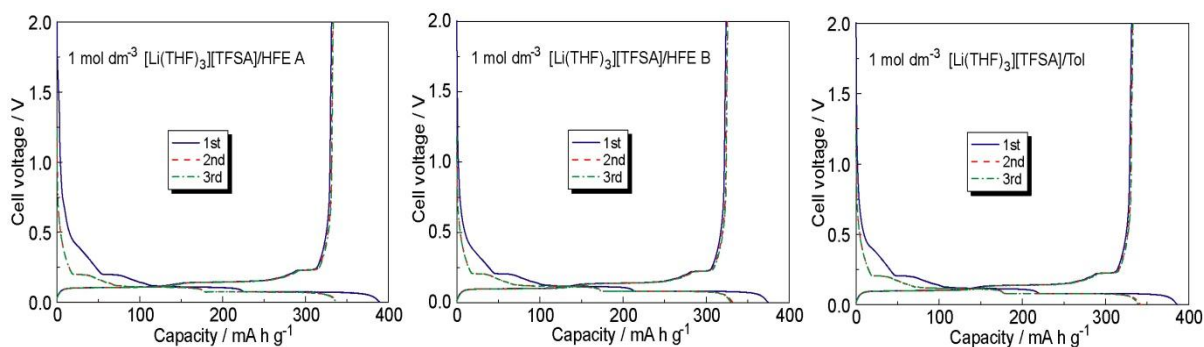


Figure 3-S2 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(THF)₃][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

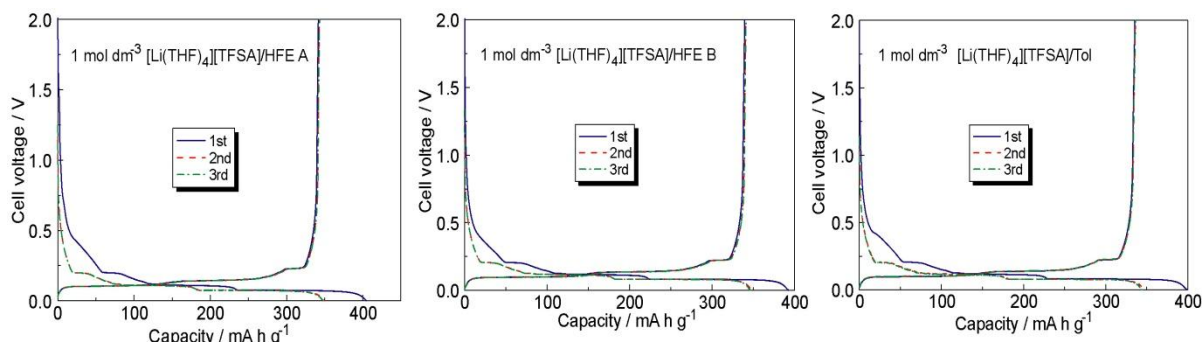


Figure 3-S3 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(THF)₄][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

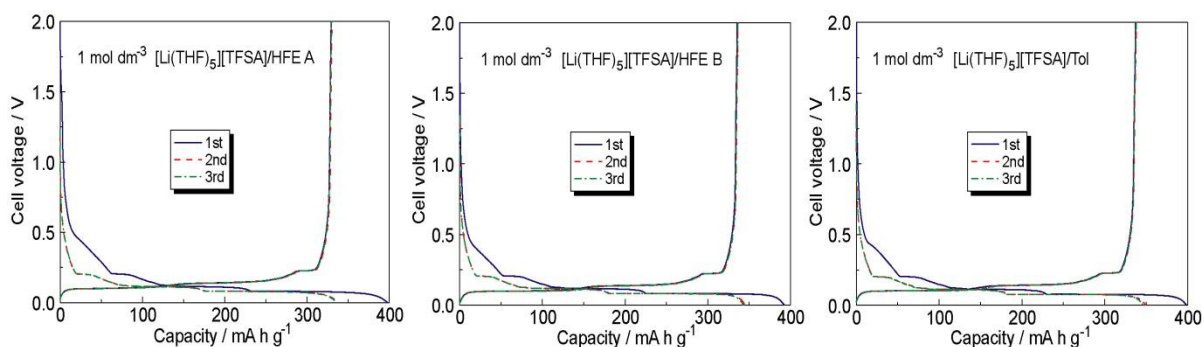


Figure 3-S4 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(THF)₅][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

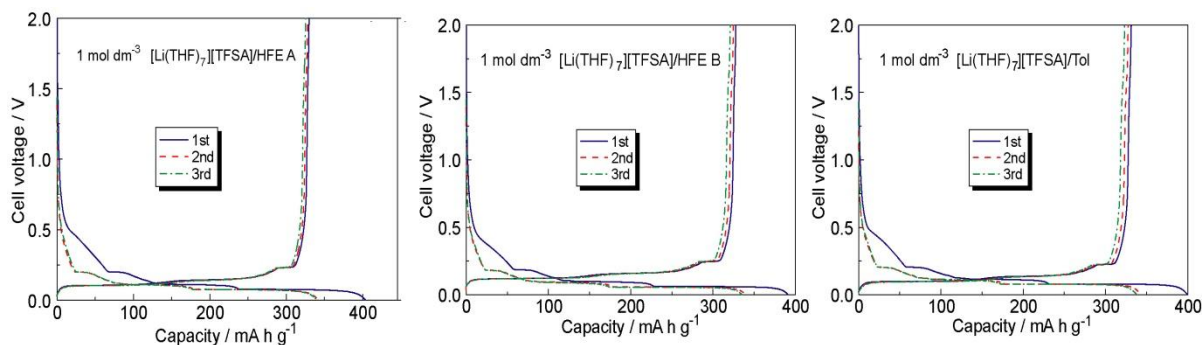


Figure 3-S5 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(THF)₇][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

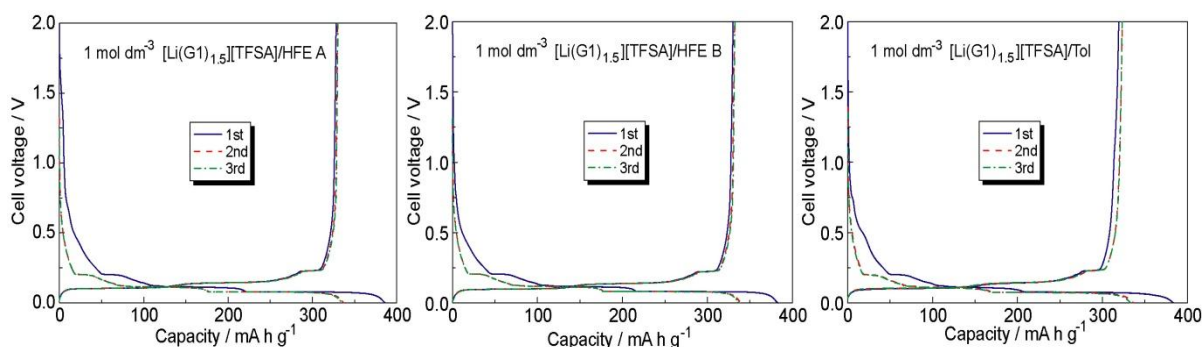


Figure 3-S6 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G1)_{1.5}][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

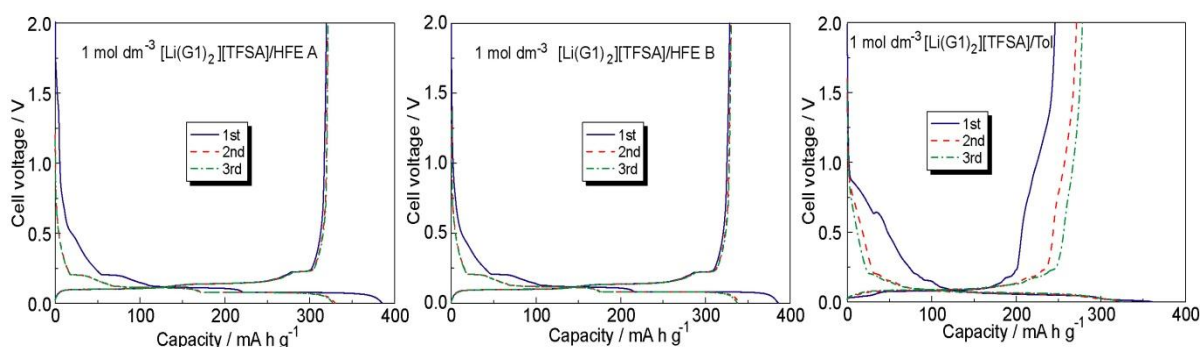


Figure 3-S7 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G1)₂][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

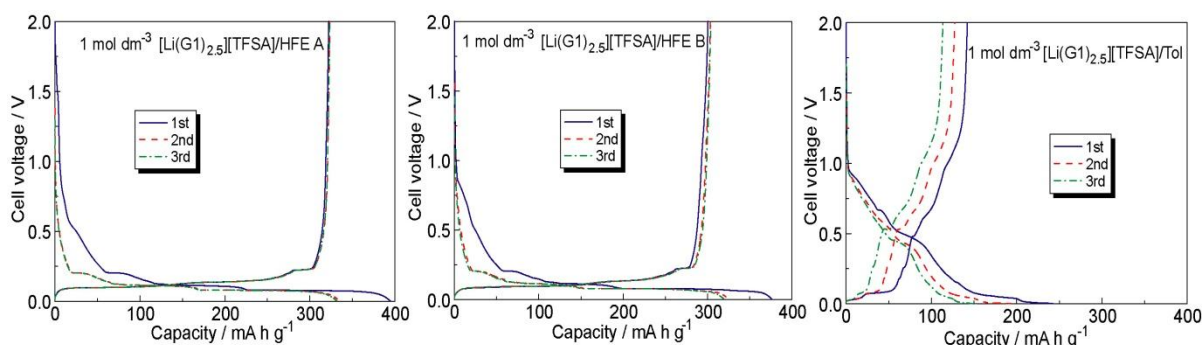


Figure 3-S8 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G1)_{2.5}][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

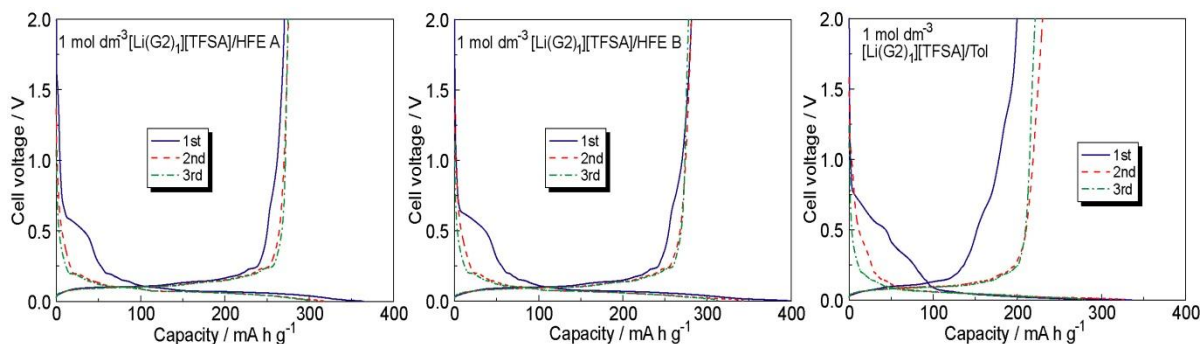


Figure 3-S9 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G2)₁][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

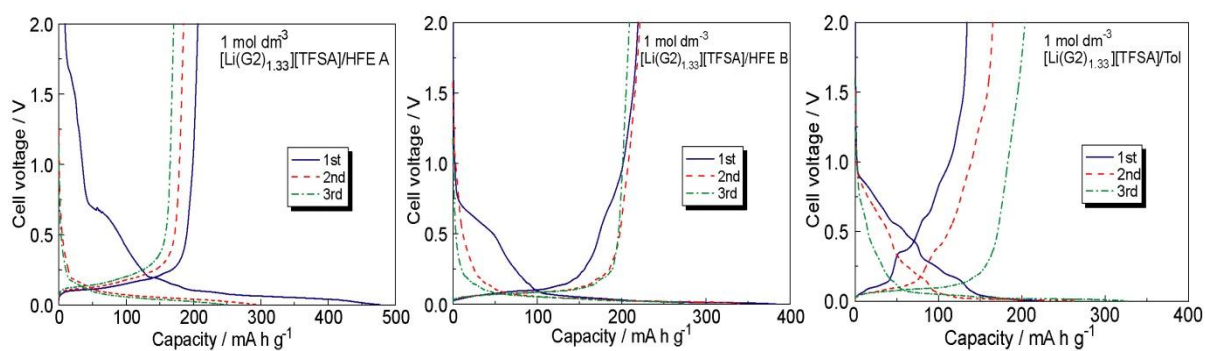


Figure 3-S10 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G2)_{1.33}][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

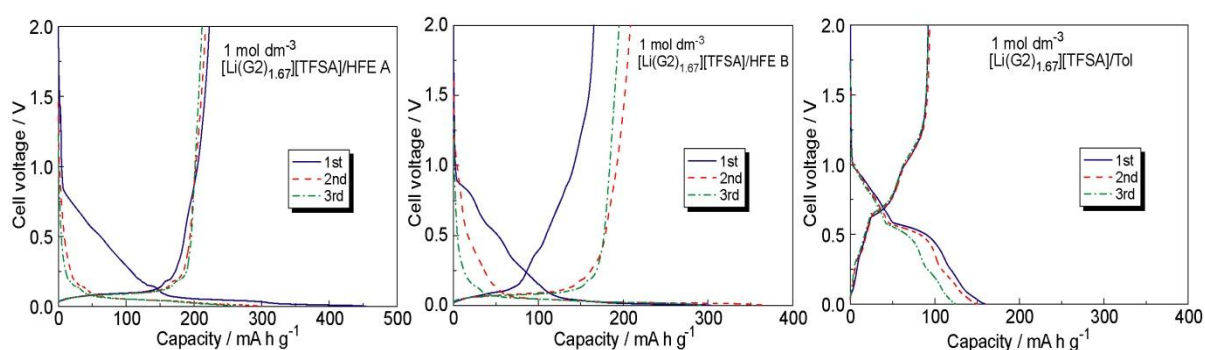


Figure 3-S11 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G2)_{1.67}][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

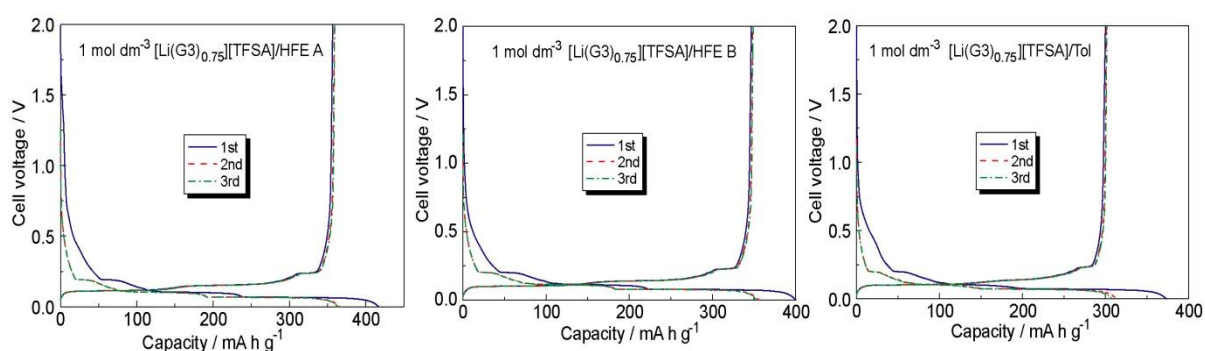


Figure 3-S12 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G3)_{0.75}][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

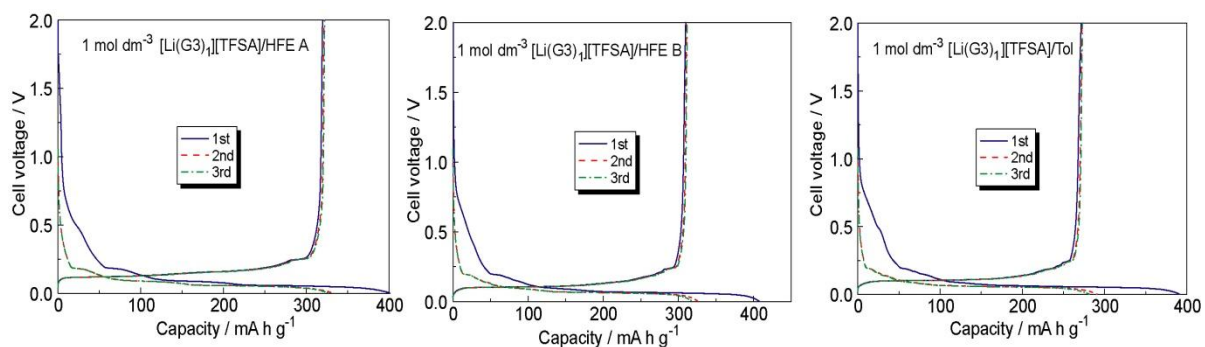


Figure 3-S13 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G3)₁][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

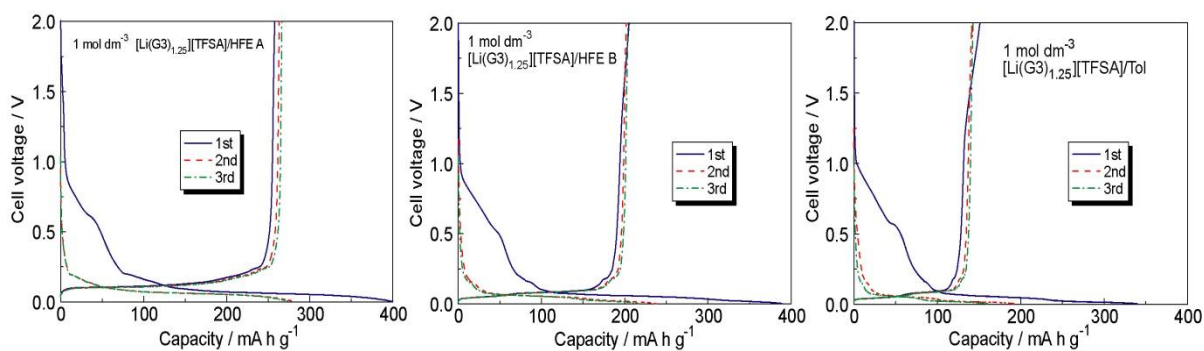


Figure 3-S14 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G3)_{1.25}][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

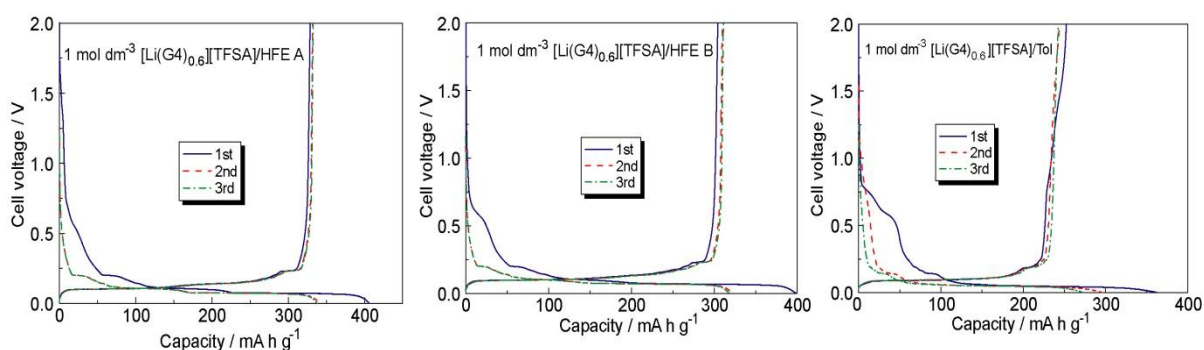


Figure 3-S15 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G4)_{0.6}][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

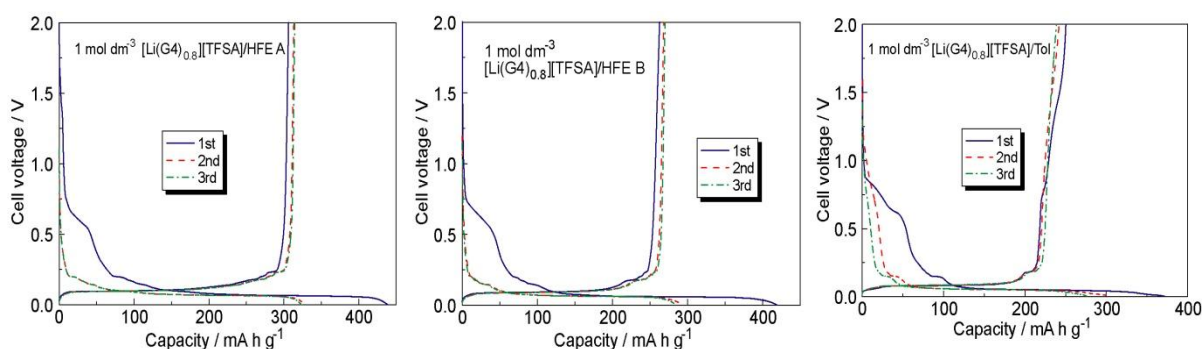


Figure 3-S16 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G4)_{0.8}][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

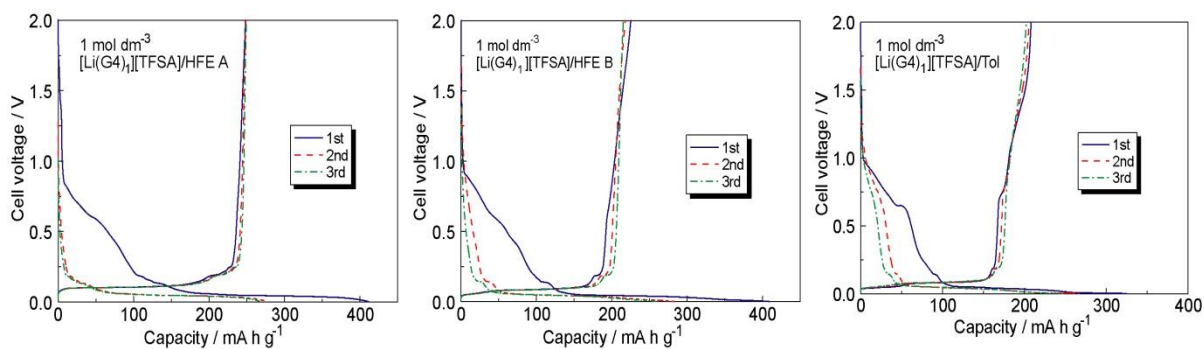


Figure 3-S16 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(G4)₁][TFSA]/HFE A, HFE B, Tol | graphite]セルの初期充放電曲線。
電流密度 18.6 mA g⁻¹。

[Li metal | 1 M [Li(THF)_x][TFSA] (x=2, 3, 4, 5, 7) /HFE A | graphite]セルのレート試験結果を

これから示す。同じレートで充放電が1回行い、その後はレートが変わる。

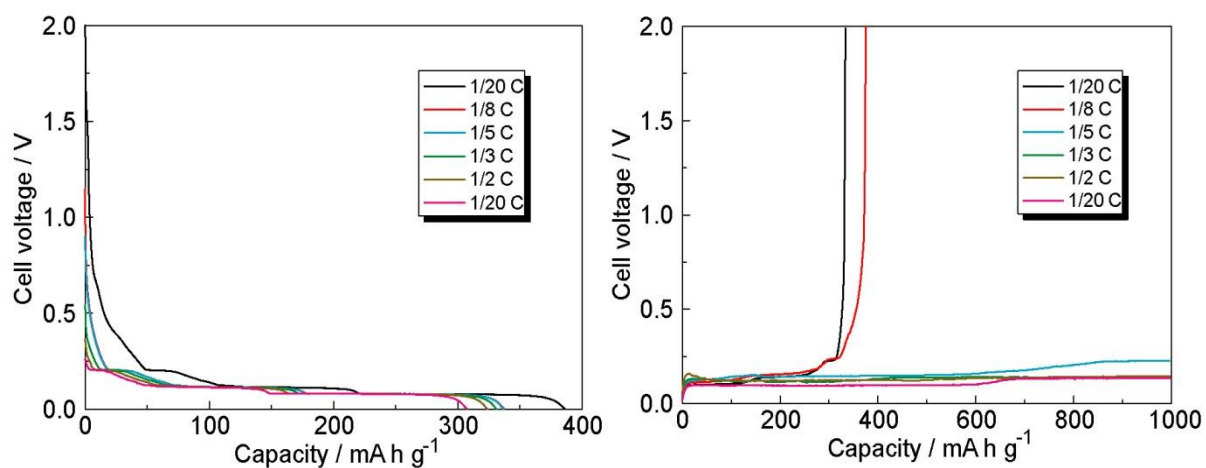


Figure 3-S17 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(THF)₂][TFSA]/HFE A | graphite]セルのレート試験結果。

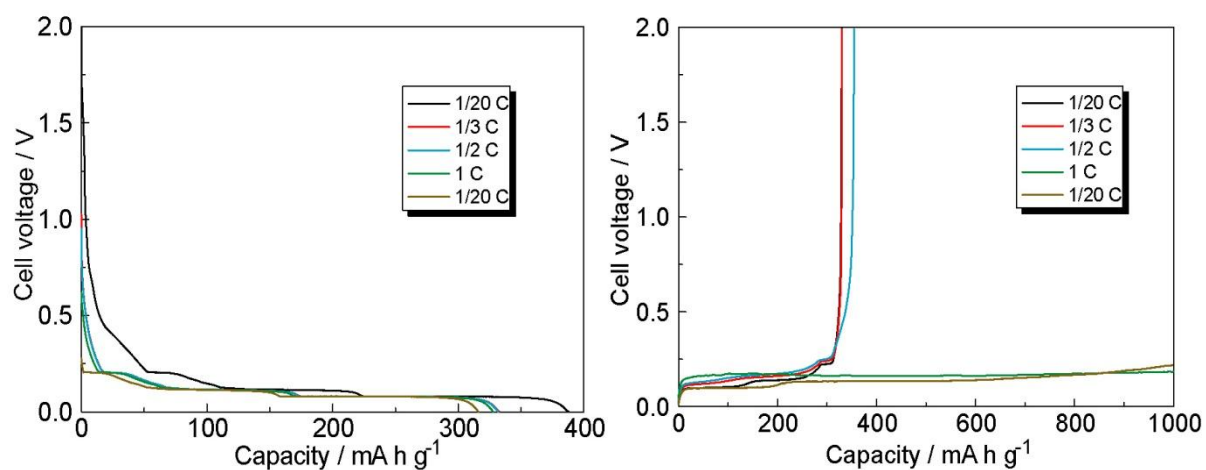


Figure 3-S18 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(THF)₃][TFSA]/HFE A | graphite]セルのレート試験結果。

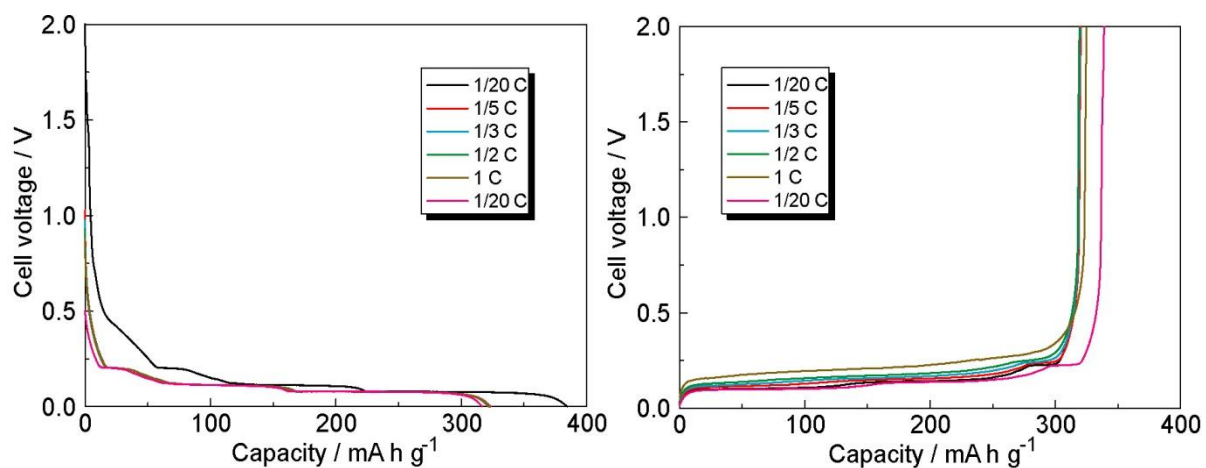


Figure 3-S19 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(THF)₄][TFSA]/HFE A | graphite]セルのレート試験結果。

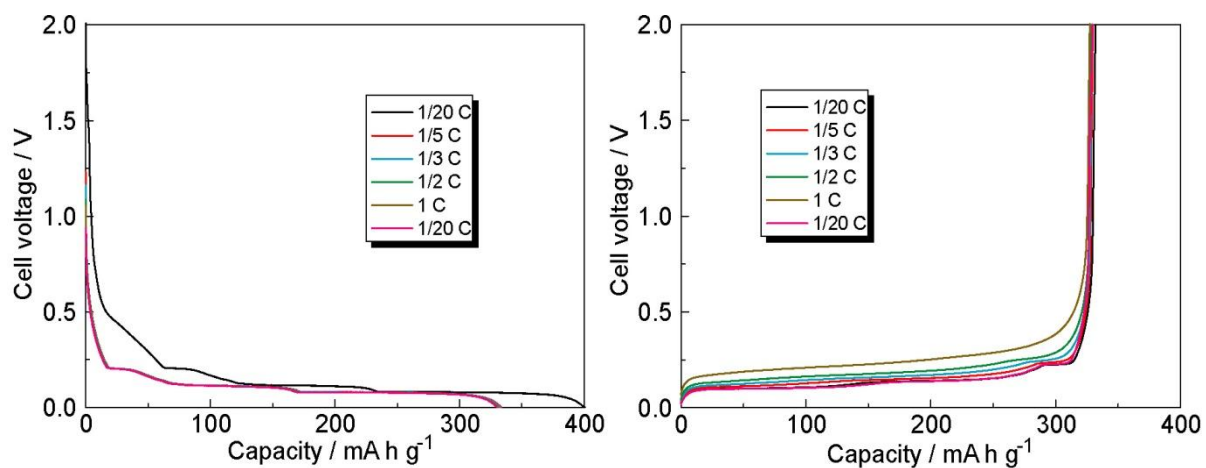


Figure 3-S20 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(THF)₅][TFSA]/HFE A | graphite]セルのレート試験結果。

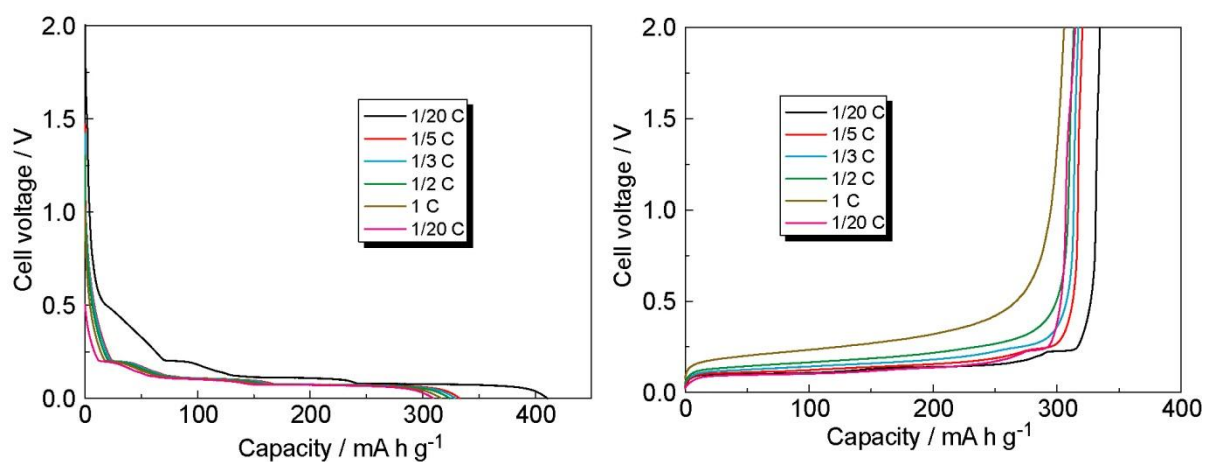


Figure 3-S21 30 °C での[Li metal | 1 M [Li(THF)₇][TFSA]/HFE A | graphite]セルのレート試験結果。

第4章 グライムーリチウム塩錯体を電解質に用いたリチウムイオン二次電池の構築

4.1 緒言

二次電池の中でリチウムイオン電池は高エネルギー密度であるため、携帯機器の電源として広く普及しているが、さらなる高エネルギー密度の電池にの開発が求められている。リチウムイオンを可逆的に挿入・脱離することができるインターカレーション材料を正極・負極に用いるキングチェアー型のリチウムイオン電池の場合、エネルギー密度に限界があり、 $250\sim 300\text{ Wh kg}^{-1}$ 程度が達成可能なエネルギー密度の限界である。原理的には、リチウム金属負極を用いることにより、高エネルギー密度な二次電池を実現できるが、リチウム金属のデンドライト析出の問題が未解決であり、充放電サイクル安定性が不十分であることや、電池の安全性に大きな課題が残っており、実用化には至っていない^{4.1)}。

最近、高エネルギー密度の点から注目されている正極材料としては硫黄がある。単体硫黄は、電気化学的に活性であり、1分子が8つの硫黄原子による環状構造で構成される。このため硫黄1分子(S_8)あたり16電子反応となり、理論容量が 1672 mA h g^{-1} に達する。これはリチウムイオン電池の正極材料である LiCoO_2 (137 mA h g^{-1})の10倍以上になるため、硫黄を正極材料として用いることで軽量化、高エネルギー密度化などが期待できる。また、硫黄は安価であるため電池の製造コストという側面からも有利である。

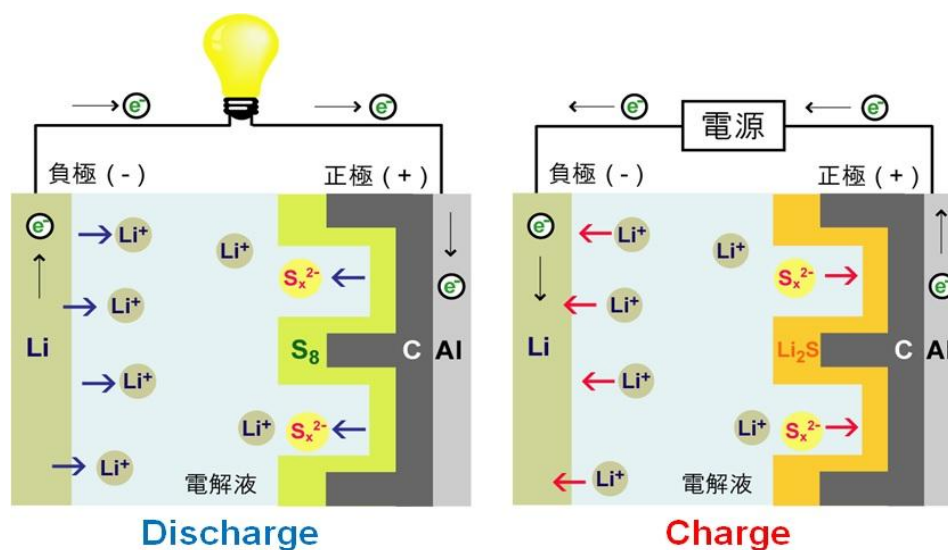


Figure 4-1 リチウム硫黄電池のイラストレーション

正極に硫黄と炭素の複合電極、負極にLi金属を用いたリチウム硫黄電池をFigure 4-1に示す。リチウム硫黄電池では、放電時には正極において硫黄の還元反応が起こり、充電時には逆反応が起こる。このようなエネルギー貯蔵メカニズムは、リチウムイオン二次電池におけるリチウム遷移金属酸化物の充放電機構(インターカレーション)とは全く異なるものである^{4.2)}。硫黄正極においては、単体硫黄 S_8 が多段階反応を経て Li_2S まで還元され、 $\text{S}_8 + 16\text{Li} + 16e^- \leftrightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$ の反応が起きる。この場合の理論容量 1672 mA h g^{-1} と算出されている。この反応の過程で、反応中間体であるリチウムポリスルフィド(Li_2S_m)が生成され、放電深度が深くなるにつれ m が小さくなる。硫黄正極の反応の平均電位は約 2.2 V vs Li/Li^+ で従来の正極材料の2/3ほどである。しかしながら、硫黄正極の理論容量は 1672 mA h g^{-1} と極めて大きいため、リチウム硫黄電池のエネルギー

一密度は2500 W h/kg、2800 W h/Lと算出され、従来のリチウムイオン二次電池の3~5倍のエネルギー密度有する^{4.3), 4.4)}。しかし、リチウム硫黄電池は、1) 硫黄化合物の絶縁性、2) 酸化還元の違い反応速度、3) 充放電中の中間反応過程で生成するリチウムポリスルフィド種の溶出の3点による低い活物質利用率、サイクルを重ねることによる急激な容量減少といった問題点が存在し、実用化には至っていない。

これらを克服するために電極や電解液をデザインする様々な検討がなされている。電極での改善方法では、電子伝導性と高比表面積を有する強い吸着剤として活性炭やメソポーラスカーボンなどのポーラスカーボンなどの炭素材を硫黄と複合化させた試みや^{4.5)}、導電助剤として炭素、吸着剤としてナノサイズの金属酸化物を硫黄と複合化した試み^{4.6)}により放電容量の向上が報告されたが、高い放電容量を示すものは電極重量に占める硫黄の割合が低いものが多く、体積あたりの容量は小さいと考えられる。しかし、近年、Nazar らは正極としてナノオーダーで高い配列規則性を有する炭素（CMK-3）と硫黄の複合体（Figure 4-2）を用いることで、安定したサイクル特性と硫黄の高い利用率を達成した^{4.7)}。また導電性ポリマーを正極に用いる検討がなされている。導電性ポリマー種としてはポリアニリン^{4.8), 4.9)}、ポリピロール^{4.10)~4.13)}、ポリチオフェン^{4.14), 4.15)}、PEDOT-PSS^{4.16)}等が利用されており、正極の導電性の改善やポリマーの多孔性表面へのリチウムポリスルフィドの吸着による溶出抑制効果が報告されている。以上より、導電性材料の構造や、複合法の工夫によりリチウム硫黄電池の欠点である低い活物質利用率や遅い反応速度、リチウムポリスルフィドの溶出に起因する容量劣化は近年、劇的に改善されてきている。

典型的な硫黄正極の充放電曲線をFigure 4-3に示す。硫黄正極は充電状態で作製されるため、放電から反応がはじまる。Nazar らは放電過程を、(I) 固体単体硫黄から溶存ポリスルフィド種への反応、(II) ポリスルフィドから固体 Li_2S_2 への反応、(III) 固体 Li_2S_2 から固体 Li_2S への反応の三段階に分類しており、(II) と(III)をまとめて二段階としている場合もある。速度論的には S_8 からより低い酸化状態である溶存ポリスルフィドである S_4^{2-} を形成する反応(I)が速く、次の不溶性の Li_2S_2 を生成する反応(II)は固相を形成する核生成のためのエネルギーが必要なため反応が遅くなり、 Li_2S_2 から Li_2S 間の反応は固体内拡散の遅さによって律速される、としている^{4.3)}。このようにリチウム硫黄電池では無極性の S_8 から非常に極性の強い Li_2S まで様々な極性の中間体が存在するため、様々な溶媒に溶解しやすい。また、中間体のギブズ自由エネルギーは非常に近く^{4.17)}、不均化反応を起こしやすいため、ポリスルフィドアニオンが存在する場合、活物質がリチウムポリスル

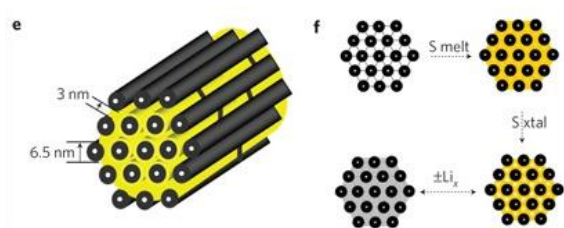


Figure 4-2 e) A schematic diagram of the sulphur (yellow) confined in the interconnected pore structure of mesoporous carbon, CMK-3, formed from carbon tubes that are propped apart by carbon nanofibers.

f) Schematic diagram of composite synthesis by impregnation of molten sulphur, followed by its densification on crystallization. The lower diagram represents subsequent discharging-charging with Li, illustrating the strategy of pore-filling to tune for volume expansion/contraction^{4.7)}.

しかし、近年、Nazar らは正極としてナノオーダーで高い配列規則性を有する炭素（CMK-3）と硫黄の複合体（Figure 4-2）を用いることで、安定したサイクル特性と硫黄の高い利用率を達成した^{4.7)}。また導電性ポリマーを正極に用いる検討がなされている。導電性ポリマー種としてはポリアニリン^{4.8), 4.9)}、ポリピロール^{4.10)~4.13)}、ポリチオフェン^{4.14), 4.15)}、PEDOT-PSS^{4.16)}等が利用されており、正極の導電性の改善やポリマーの多孔性表面へのリチウムポリスルフィドの吸着による溶出抑制効果が報告されている。以上より、導電性材料の構造や、複合法の工夫によりリチウム硫黄電池の欠点である低い活物質利用率や遅い反応速度、リチウムポリスルフィドの溶出に起因する容量劣化は近年、劇的に改善されてきている。

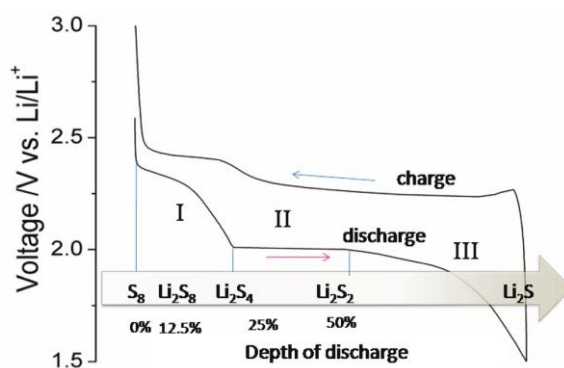


Figure 4-3 Discharge-charge profile of a Li-S cell, illustrating: (I) conversion of solid sulfur to soluble polysulfides; (II) conversion of polysulfides to solid Li_2S_2 ; (III) conversion of solid Li_2S_2 to solid Li_2S ^{4.3)}.

フィードとして電解質に溶出し、サイクル安定性が低下する。

現在のリチウムイオン電池に多く用いられている電解液である $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 \text{ EC/DEC (3/7 v/v)}$ などのカーボネート系溶媒は反応中間体であるポリスルフィドと反応をするため用いることができない。そこで現在主にリチウム硫黄電池に用いられている電解液は 1,3-dioxolane と dimethoxyethane の混合溶媒^{4,18)}や、tetra (ethylene glycol) dimethyl ether^{4,3), 4,19), 4,20)}、THF^{4,21)}などのエーテル系電解液である。特に、1,3-dioxolane と dimethoxyethane の混合溶媒は、1,3-dioxolane が金属リチウム表面で還元されて良好な SEI を形成し、dimethoxyethane がポリスルフィドの高い溶解性を持ち、硫黄の利用率を向上させるといった効果が知られており、多くの系に用いられている。しかしこれらは高いドナー性を持つため Li^+ のようなルイス酸性のカチオンと相互作用し、リチウムポリスルフィドを溶解させる。昨今のリチウム硫黄電池の研究では、前述したような硫黄を溶解させる電解液が正極の利用率高め、それを電極構造の最適化によって正極内にとどまらせたり、良好な SEI を形成したりすることでとサイクル特性が向上するというのが主なアプローチとなっている。

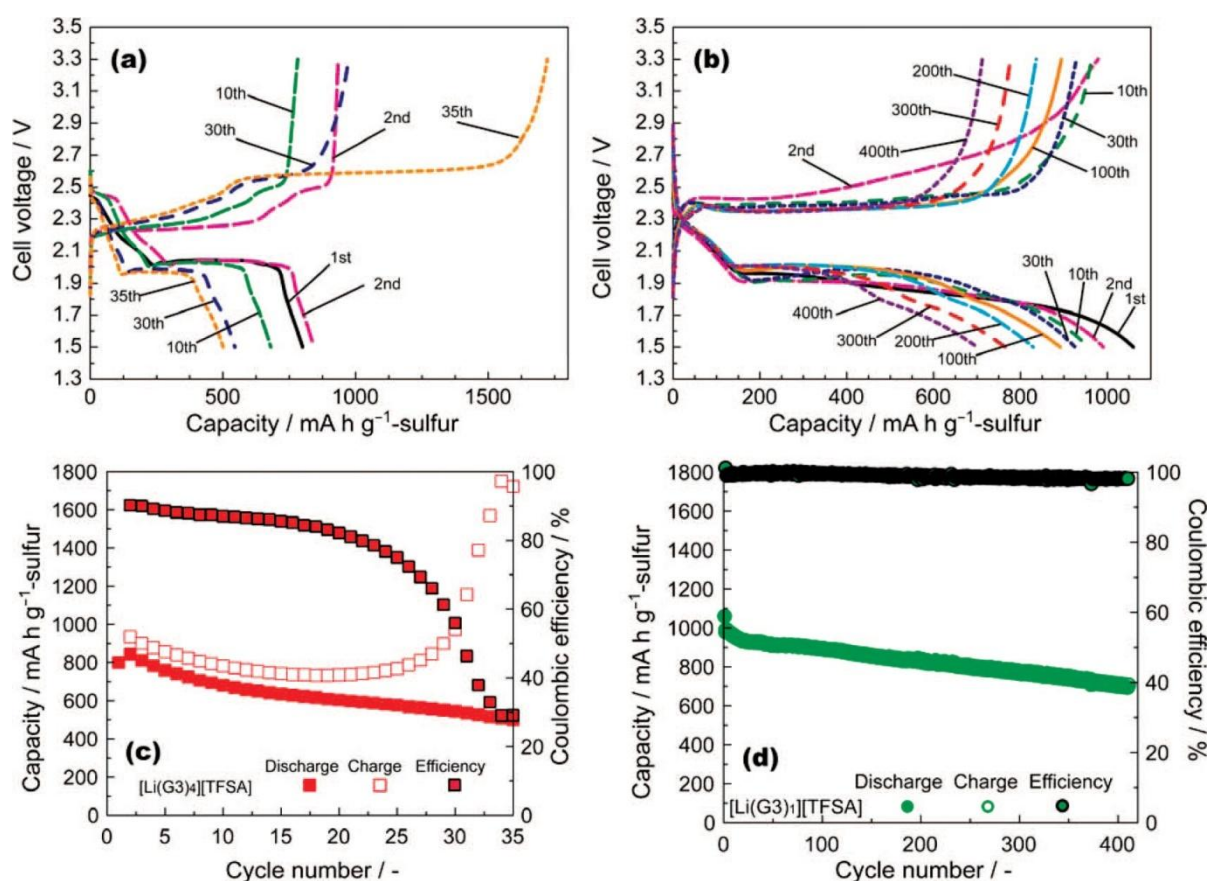


Figure 4-4 Discharge-charge curves of Li-S cells with (a) $[\text{Li}(\text{G}3)_4][\text{TFSA}]$ (mass ratio of S/C/PVA = 60:30:10) and (b) $[\text{Li}(\text{G}3)_1][\text{TFSA}]$ (mass ratio of S/C/PVA = 57:28:15). Discharge-charge capacities and coulombic efficiency of cells with (c) $[\text{Li}(\text{G}3)_4][\text{TFSA}]$ and (d) $[\text{Li}(\text{G}3)_1][\text{TFSA}]$ measured at 30°C with rates of 1/12 C and 1/18 C, respectively^{4,22)}.

我々はグライムーリチウム塩錯体（フリーなグライムが存在しない）を電解液として用いたリチウム硫黄電池（ $[\text{Li metal} | [\text{Li}(\text{G}3)_1][\text{TFSA}] | \text{Sulfur}]$ ）が、イオン液体と同様の弱い配位性からポリスルフィドの溶出を抑制できることを見出し、 $[\text{Li}(\text{G}3)_1][\text{TFSA}]$ を用いた系において400サイクル以上安定な充放電が可能であることを報告している^{4,22)} (**Figure 4-4**)。これは、GlymeがLiに配位していることにより、ドナー性が低くなり、イオン性である種々のリチウムポリスル

フィドへの相互作用が弱くなり、ポリスルフィドの溶出を抑制していることを示唆している。電気液の組成がリチウム硫黄電池の特性に及ぼす影響については、後述する。

さらに、グライムーリチウム塩錯体のアニオンを変化させた場合、アニオンのドナー性によりグライムとリチウムカチオンの錯体構造が変化するため、選択するアニオンによって充放電特性に違いが見られた(**Figure 4-5**)。TFSA⁻類似のアニオンである BETI⁻を用いた場合は安定な充放電特性が得られたが、BF₄⁻を用いた場合、イオン液体電解液の時と同様に可逆な充放電反応が起こらず、TfO⁻や NO₃⁻を用いた場合、ポリスルフィドの溶出を抑制することができなかった^{4,23)}。この結果から、イオン液体の系と同様に溶媒和イオン液体の場合もアニオンの選択が電池特性に大きく影響していることが確認された。

本章ではグライムーリチウム塩錯体を電解質に用いたリチウムイオン二次電池の構築のために、従来のリチウムイオン二次電池である LiCoO₂/グラファイトのフルセルにグライムーリチウム塩錯体を電解液として適用した。しかし、室温でのグライムーリチウム塩錯体は粘度が高くイオン伝導率が低いため、HFE 混合系溶液を電解液として用いた。またリチウムイオン二次電池のエネルギー密度を向上させるために正極に LiCoO₂ 電極の代わりに硫黄電極を用いたフルセルの作製を考えたが、硫黄電極やグラファイト電極のどちらもリチウムイオンが存在しないため充放電ができない。そこで、接触法でリチウム化させたグラファイト電極 (LiC₆) を負極、硫黄電極を正極にしたフルセルとグラファイト電極を負極、電気化学的にリチウム化させた硫黄電極 (Li₂S) を正極にしたフルセルを作製しリチウムイオン硫黄電池の可能性を試した。さらに、グライムーリチウム塩錯体の電解液としての可能性も評価した。

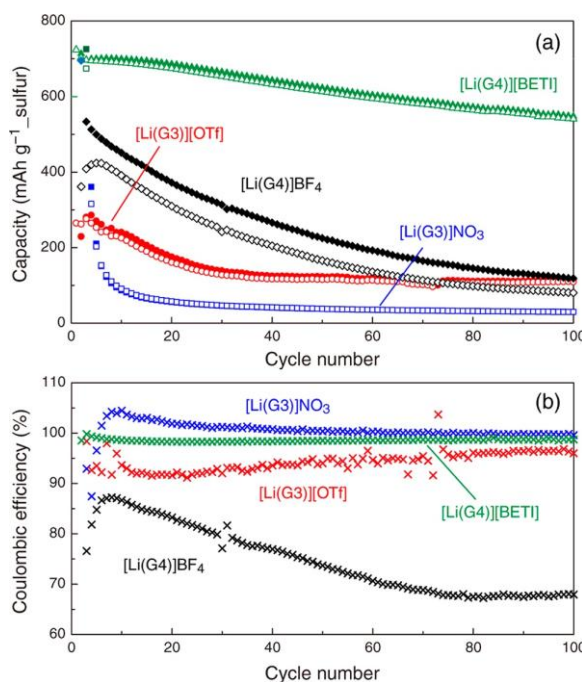


Figure 4-5 Cycling performance of the Li metal anode [[Li(glyme)]X][S₈/KB composite cathode cells at a constant current density of 139mA g⁻¹ sulfur; (a) capacity, (b) Coulombic efficiency. Closed and open plots represent charge and discharge capacities, respectively.^{4,23)}

4.2 実験

電極作製

LCO (LiCoO₂) 電極作製

LiCoO₂ 電極は活物質 (セリオン L326 ; AGC セイメケミカルより提供) : 導電助剤 (アセチレンブラック (AB) ; 電気化学工業より提供) : バインダー (PVdF; キシダ化学より購入) = 85 : 6 : 9 の比率で量り取り、メノウ乳鉢にて全体が均一になるように 20 分程度混ぜた。その後、ホイップクリーム程度の硬さになるように NMP (関東化学より購入) を適量加え、均一なスラリーが得られるまで約 10 分混練した。そのスラリーを集電体 (Al foil) に適量注ぎ、プリントアプリケーション (K Control Coater、RK Print Coat Instruments Ltd.) にて均一に塗布し、送風機付きのオーブンをを用いて 100 °C にて 2 時間以上乾燥を行った。その後、16φのポンチにて電極を切り抜き、油圧プレスを用いて 300 kgf cm⁻²、3 分間プレスした後、電極層の重量・厚みを測定した。得られた電極の活物質重量は約 4 mg cm⁻²、厚みは約 40 μm の電極を作成した。

硫黄電極作製

硫黄電極はまず、硫黄(S)とケッチェンブラック((KB)を 120 °C で一晩真空乾燥したもの)をメノウ乳鉢で 30 分混合したものを 50 ml スクリュー管に入れ、グローブバックで三回窒素置換を行い、テフロンシールで密封した(次の操作で粉塵爆発することを避けるため)。自転・公転ミキサー、泡とり練太郎(THINKY)を用いて 1min 攪拌し、スクリュー管をたたいて塊を崩す作業を 3 回繰り返した。シールしたままのスクリュー管を 155 °C で 6 h 加熱し複合化後、再度メノウ乳鉢で 10 min 混合した。また、50 ml スクリュー管に対して KB の量が少ないと蒸発した S が KB に吸着されず、スクリュー管の壁で冷やされ固体化し、狙った担持量にならないので注意が必要である。50 ml スクリュー管 1 本に対し S 1.00g、KB 0.50g で複合化を行った。

バインダーは PVA を用い、重量比 S : KB : PVA = 60 : 30 : 10 となるよう、バインダーと NMP の混合物(100°C で加熱し溶融させた後、自転・公転式ミキサーで混合した)と硫黄-炭素複合体を自転・公転ミキサーで混練し、適宜 NMP を追加し、十分混練し、スラリーを得た。そのスラリーを集電体 (Al foil) に適量注ぎ、プリントアプリケーション (K Control Coater、RK Print Coat Instruments Ltd.) にて均一に塗布し、送風機付きのオーブンをを用いて 80 °C にて 12 時間以上乾燥を行った。その後、16φのポンチにて電極を切り抜き、油圧プレスを用いて 300 kgf cm⁻²、3 分間プレスした後、電極層の重量・厚みを測定した。得られた電極の活物質重量は約 4 mg cm⁻²、厚みは約 40 μm の電極を作成した。

接触法によるリチウム化グラファイト (LiC₆) 電極作製

アルゴン雰囲気グローブボックス中、グラファイト電極にグライムーリチウム塩錯体をたらし、その後リチウム金属をその上に接触させ 60 °C、48 時間置いた。化学的にリチウム化されたグラファイト電極は接触時間によって可逆容量が違い、48 時間の場合、金色で理論容量の 70 % 程度の可逆容量を示した。接触を 48 時間以上にとるとグラファイトが剥がれてしまうため、48 時間で得られる容量が最大の可逆容量であり、容量の実現のためには更なる工夫が必要である。

リチウム化硫黄 (Li_2S) 電極作製 HFE

混合グライムーリチウム塩錯体 ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$) を電解液とした Li-S のハーフセルを作製し、 83.6 mA g^{-1} の遅い電流密度で定電流放電を行った後 1.5 V 、72 時間定電圧放電を行うことで多量の Li イオンを持つ硫黄 (Li_2S) 電極を作製した。

※電解液としては $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ 、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$ 、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-4.8G3}$ を用いた。

定電流充放電試験 (ハーフセル試験)

充放電試験は、北斗電工株式会社製充放電測定機 (Charge/Discharge Unit HJ1010mSM8A) を用いて測定を行った。アルゴン雰囲気下のグローブボックス中にて、glass fiber separator (GA55, Advantec) を用いて 2032 型のコインセルを作製した後、恒温槽 (Tabai Espec SU-220) にて温度制御のために 30°C で少なくとも 1 時間以上静置した後測定を行った。ただ、硫黄電池の場合、電解液の染み込みが悪いため 12 時間静置した。カットオフ電位は Li-LCO の場合 ; $3\text{--}4.2 \text{ V}$ 、グラファイト-LCO の場合 ; $2.9\text{--}4.1 \text{ V}$ 、 Li-S 、 $\text{LiC}_6\text{-S}$ 、 $\text{C-Li}_2\text{S}$ の場合、 $1.5\text{--}3.3 \text{ V}$ の範囲で電流密度は Li-LCO 、グラファイト-LCO の場合 ; 17.1 mA g^{-1} 、 Li-S の場合 ; 139.3 mA g^{-1} 、 $\text{LiC}_6\text{-S}$ 、 $\text{C-Li}_2\text{S}$ の場合 ; 83.6 mA g^{-1} で電池試験を行った。

(グラファイトの場合、 LiC_6 になると Li 金属と 0.1 V の電位差があるためカットオフ電位を変化させた。 $\text{LiC}_6\text{-S}$ や $\text{C-Li}_2\text{S}$ の場合、もっと高い容量を得るために Li 金属を負極で用いた場合より遅い電流密度で測定を行った。)

定電圧試験 (ハーフセル試験)

電解液の酸化安定性が Al 集電体腐食 (LCO 電極) に与える影響を調べるために $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$ と $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-4.8 G3}$ を電解液とした Li-LCO ハーフセルを組んで CA 測定 (VMP3、Bio-Logic) を行った。測定条件は 4.8 V 、12 時間、 30°C である。

※定電圧試験後の Al 集電体腐食を確認するために SEM を用いた。

4.3 結果・考察

4 V 級電池への 1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE の適用 (Li-LiCoO₂)

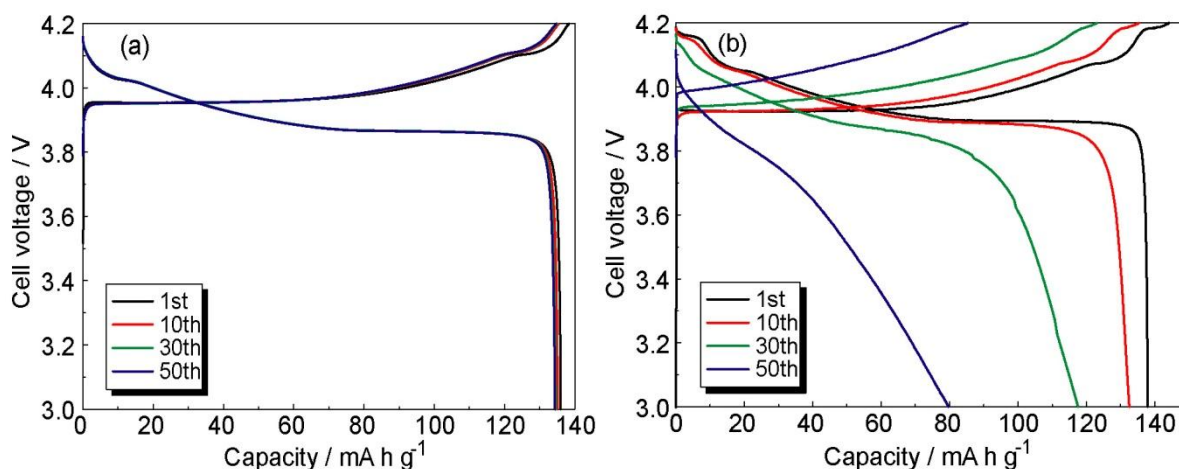


Figure 4-6 30 °C での Li-LiCoO₂ セルの定電流充放電曲線。電流密度 ; 17.1 mA g⁻¹

(a) 1M Li[TFSA]-G3-4.46HFE (b) 1M Li[TFSA]-4.8G3

2 章で 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-xG3-yHFE が 4.5 V まで酸化されない優秀な酸化安定性を持つことが確認された。その酸化安定性が実際の電池に与える影響を確認するためにのリチウムイオン二次電池の代表的な 4 V 級正極である LiCoO₂ 電極^{4,24)}を用いて、リチウム金属を負極としたハーフセルを作製した。**Figure 4-6** に(a) 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-G3-4.46HFE と(b) 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-4.8G3 を電解液とした 30 °C での Li-LiCoO₂ セルの定電流充放電曲線を示す。その充放電測定は LiCoO₂ 電極の活物質重量から計算した 17.1 mA g⁻¹ の電流密度 (70 μA cm⁻²) で行われた。充電過程中、3.9 V vs Li/Li⁺ より高い電位で LiCoO₂ の結晶 (正極) からの Li⁺ イオンの脱離に伴ってリチウム金属 (負極) への Li の電解析出が起こる。放電過程では可逆的な反応が起こる。(a)と(b)両方とも最初サイクルで約 140 mA h g⁻¹ の充放電容量が得られた。この容量は Li_zCoO₂ (1 ≥ z ≥ 0.5) の理論容量 (137 mA h g⁻¹) に近い値である。(a) 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-G3-4.46HFE では 50 サイクルまで非常に安定な充放電挙動が確認される。そのクーロン効率 (放電/充電容量) は最初サイクルでは 98 % ぐらいであるが、以降のサイクルからは 99% より高い値を示す。一方、(b) 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-4.8G3 ではサイクル数が重なることに伴う容量劣化が確認される。これは充放電過程に起こる副反応によると考えられる。2 章 (**Figure 2-22**) で確認されたように、電解液の中で G3 のモル比が増加することで電解液の酸化分解の電極電位が低くなった。したがって、1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-4.8G3 では非可逆的な電解液の分解が起こると考えられる。さらに、LiCoO₂ 正極の集電体である Al で発生する腐食がサイクル安定性に影響を与える可能性もある。文献によると、Li[TFSA]塩を含む電解液は Al 集電体の腐食を進行させる報告がある^{4,25)-4,27)}。**Figure 4-7** に 4.8 V vs Li/Li⁺ での Al 集電体の定電圧試験の結果を示す。定電圧試験は 2 極のコインセルで測定された。4 V での Al 集電体の腐食速度は非常に遅い。したがって、4.8 V での加速試験を行って測定した。1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-4.8G3 での Al 集電体の腐食電流は時間と共に徐々に増加される。これは Al 集電体の腐食面積の増加を示唆する。一方、1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-G3-4.46HFE での Al 集電体の腐食電流

は 12 時間の間ほとんど観測されていない。これは、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li[TFSA]-G3-4.46HFE}$ では Al 集電体の腐食が抑制されることを示唆する。

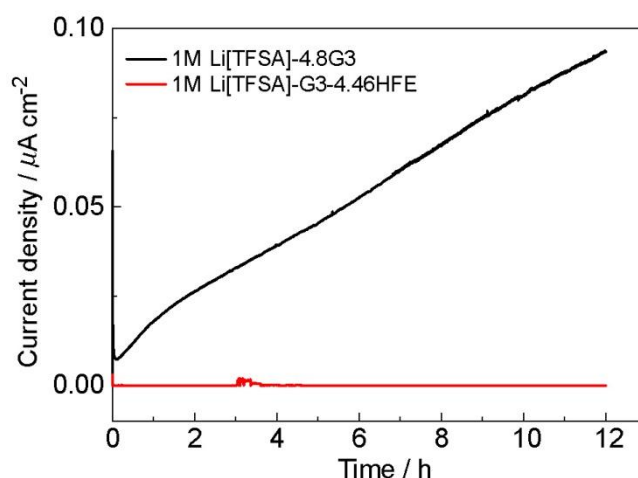


Figure 4-7 4.8 V vs Li/Li^+ での[Li metal | electrolyte | Al foil]の定電圧試験 (CA) 結果、12 時間、30 °C。

Figure 4-8 に 4.8 V での 12 時間の定電圧試験後の Al 集電体の SEM 写真を示す。(b) $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li[TFSA]-4.8G3}$ での Al 集電体の SEM 写真では腐食由来の穴が確実に見える。一方、(a) $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li[TFSA]-G3-4.46HFE}$ での Al 集電体の SEM 写真では綺麗な表面が確認される。酸化分極中、Al 集電体の酸化が起こり Al^{3+} が発生する。その Al^{3+} が電解液中の[TFSA] $^-$ と反応し Al[TFSA]_3 のような化合物を形成する。Al-[TFSA]系化合物が電解液に溶解する場合には、^{4,25)}、Al-[TFSA]系化合物は電解液の中で溶媒和される必要がある。 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li[TFSA]-4.8G3}$ の場合、電解液中にフリーな G3 分子が確実に存在する。この溶媒 (フリーな G3 分子) は Al-[TFSA]系化合物を溶かせる。一方、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li[TFSA]-G3-4.46HFE}$ では Li^+ イオンと G3 分子が 1 対 1 の比で溶媒和されるため、フリーな G3 分子がほとんど存在しない。さらに、電解液中の HFE 分子は G3 に比べて溶媒和能力が非常に弱い。したがって、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li[TFSA]-G3-4.46HFE}$ での G3 や HFE どちらも Al-[TFSA]化合物に配位しなく、Al-[TFSA]系化合物の溶解が抑えられる。Al-[TFSA]化合物が溶けない場合、これらは安定な保護膜の形成に寄与し、さらなる Al 集電体の腐食を防ぐ。また電解液中のフリーな G3 の濃度 (活量) が Al 集電体の腐食過程に相当な影響を及ぼすと考えられる。Li-LiCoO₂ 電池の充放電試験では電位範囲が 3.0–4.2 V であるため $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li[TFSA]-4.8G3}$ での Al 集電体の腐食が徐々に進行したと考えられる。Al 集電体の腐食は LiCoO₂ 粒子の集電経路を破壊し、放電容量を減少や電解液の酸化分解を引き起こす (Figure 4-6(b))。

Li[TFSA]塩が含有されている電解液で Al 集電体の腐食が抑制されることは珍しいことである。Li[TFSA]塩が含有されている電解液は、Al 集電体の腐食の問題のため、これまで実際のリチウムイオン二次電池では使用されて来なかった。しかし、我々はこの結果から、電解液中の溶媒の活量を制御することで 4 V 級のリチウムイオン二次電池にも Li[TFSA]塩が使用可能であることを証明した。高濃度系電解液中で Al 集電体の腐食が抑制されることは幾つのグループですすでに報告してきた ^{4,28), 4,29)}。それは高濃度系電解液中では安定な保護膜 (Al-[TFSA]系化合物) が

形成されるため Al 集電体の腐食が遅くなるためである。高濃度系電解液中における Al 表面の不動態皮膜の安定性にも溶媒の活量が大きな影響を与えることが本研究で明らかとなった。

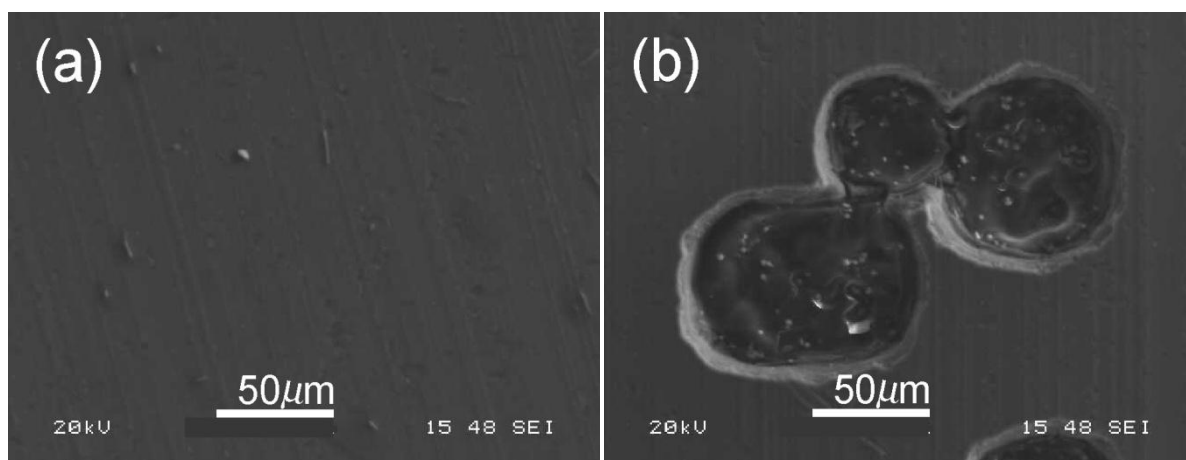


Figure 4-8 4.8 V vs. Li での[Li metal | electrolyte | Al foil]の定電圧試験後（12 時間、30 °C）の SEM 写真。
(a) 1M Li[TFSA]-G3-4.46HFE と (b) 1M Li[TFSA]-4.8G3。

4 V 級電池への 1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE の適用 (C-LiCoO₂)

電解液中にフリーなグライムが存在しない場合、([Li(G3)₁][TFSA]、1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-G3-4.46HFE) の場合、グラファイト電極だけではなく LiCoO₂ 電極でも可逆的な充放電挙動が確認された。そのため、グライム-リチウム塩錯体を電解液とした Graphite-LiCoO₂ 電池（従来のリチウムイオン二次電池）を作製し、電解液としての性能を試した。ただ、[Li(G3)₁][TFSA]をグラファイトに適用するためには温度に制約があるため 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-G3-4.46HFE を電解液とした。フルセルに用いたグラファイト電極はフルセルの作製前に同じ電解液を用いた Graphite-Li ハーフセルで 3 サイクル充放電させた電極を使用した。その理由はグラファイトに SEI を形成させないと SEI 形成による副反応で激しい電池の劣化が起こるためである（**Figure 4-S1**）。さらに、カットオフ電位も Li-LiCoO₂ ハーフセルよりも 0.1 V 低下させ充放電試験を行った。それは LiC₆ (-2.9 V) の標準電極電位が Li 金属 (-3.04 V) より 0.1 低いためである。そのためハーフセルとカットオフ電位で充放電試験を行うと過充電が起こり、サイクルの増加に伴う容量減少が起こる（**Figure 4-S2**）。**Figure 4-9** に 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-G3-4.46HFE を電解液とした Graphite-LiCoO₂ 電池の定電流充放電曲線とサイクル安定性を示す。充電過程中、3.7 V vs Li/Li⁺ より高い電位で LiCoO₂ の結晶（正極）からの Li⁺ イオンの脱離に伴うグラファイト電極（負極）への Li⁺ イオンの挿入が起こる。放電過程では逆の反応が起こる。反応が起こる電位はハーフセルより 0.2 V 程度低く、ハーフセルで観測された平坦電位領域はほとんど観測されない。また 100 サイクルでも 110 mA h g⁻¹ 以上の放電容量が得られ、クーロン効率是最初最初サイクルでは非可逆容量によって 93 % ぐらいであるが、以降のサイクルからは 99% より高い値を示す。Li-LiCoO₂ セルと比較すると放電容量が少し低い、安定なサイクル特性を示すことからリチウムイオン二次電池の電解液としての可能性が確認された。

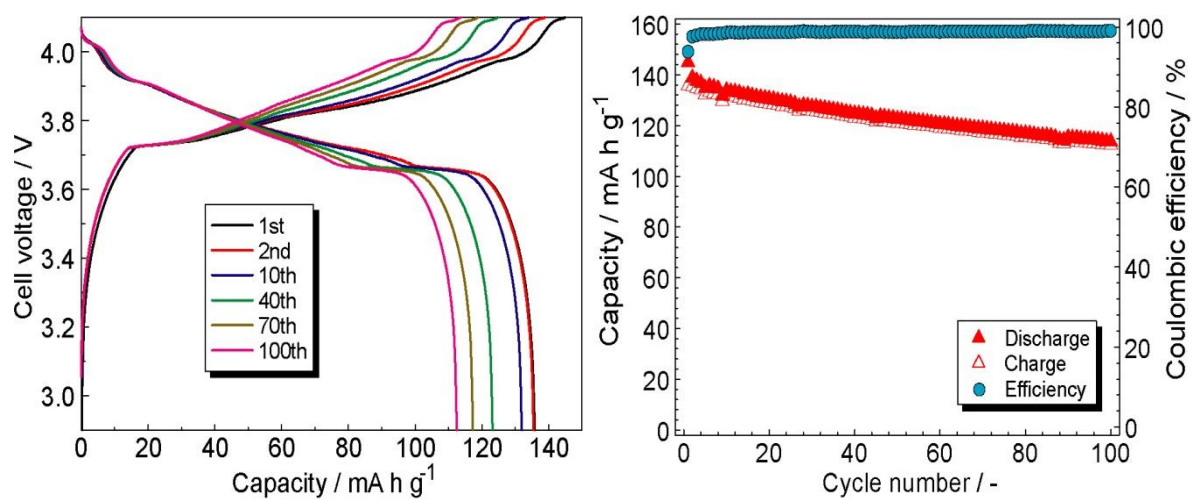


Figure 4-9 30 °C での[Graphite | 1M Li[TFSA]–G3–4.46HFE | LiCoO₂] の定電流充放電曲線（左）とサイクル安定性（右）。電流密度；17.1 mA g⁻¹、カットオフ電位；2.9–4.1 V

硫黄電池への 1 M Li[TFSA]-xG3-yHFE の適用 (Li-S)

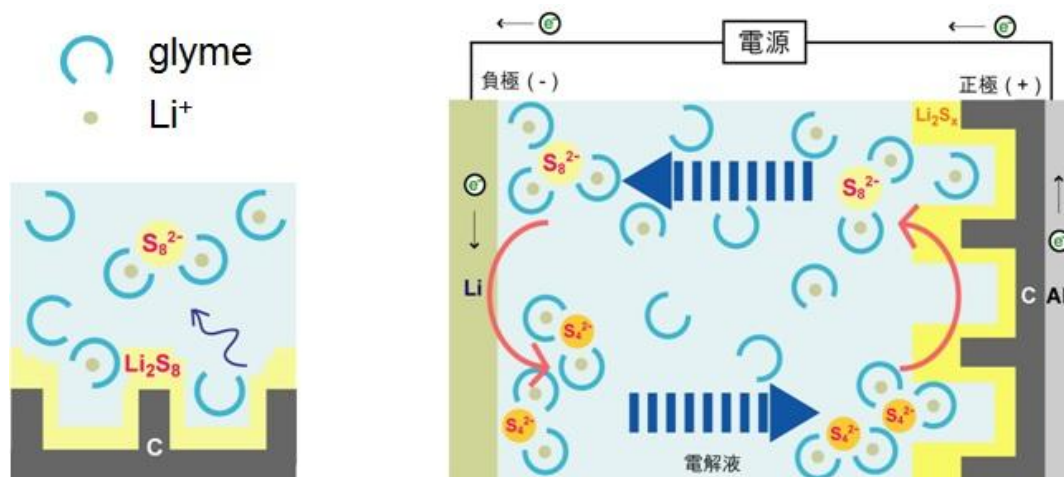
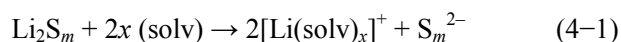


Figure 4-10 [Li metal | electrolyte | S-KB]のレドックスシャトルのメカニズム

序論で述べたように、Li-S 電池は従来のリチウムイオン二次電池に比べて高いエネルギー密度が得られる。しかし、Li-S 電池の実用化のために解決すべきことは、充放電過程中、電解液へリチウムポリスルフィド (Li_2S_m) が溶解されることである^{4.20), 4.30), 4.31)}。 Li_2S_m は硫黄正極の放電過程で形成され、電解液に溶解することでサイクル特性が悪化するメカニズムは主に次の三点に起因する。一つは溶出に伴い正極中の活物質量が減少するため正極容量が減少するという現象。二点目は、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 として析出しリチウム負極を不動態化してしまう問題。最後が溶出したリチウムポリスルフィドがリチウム負極まで拡散し、充電時に再酸化され、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レドックスシャトルによって本来の活物質の充電でない充電容量が発現する問題である。レドックスシャトルのメカニズムを Figure 4-10 に示す^{4.31)}。以前から、我々は Li-S 電池にエーテル系電解液を適応した報告をしてきた^{4.22), 4.23), 4.32), 4.33)}。電解液の組成によって Li_2S_m の溶解度が大きく変わることが確認され、電解液中でフリーな溶媒（溶媒和に参加しない溶媒）の増加するほど Li_2S_m の溶解度が増加した^{4.22)}。電解液の中で溶解されている Li_2S_m はまた溶媒和されるはずである。 Li_2S_m の溶媒和メカニズムとしては、下式のように進行するものと推測される。



(4-1)式のように Li_2S_m の溶解が進む場合、Li-S 電池に過剰な G3 が存在する電解液を用いると、フリーな G3 が Li_2S_m を溶媒和して溶解させるため、電池内部でレドックスシャトルが起こり、 Li_2S_m の溶解度が増加すると考えられる。一方、Li-S 電池に $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ を電解液とした場合、フリーな G3 がほとんど存在しないため、 Li_2S_m の溶解度が相当に減少する。 Li_2S_m の溶解度の減少は Li-S 電池の充放電効率を高くする。

1 M Li[TFSA]–G3–4.46HFE を電解液とした Li-S フルセルの結果 (30 °C)

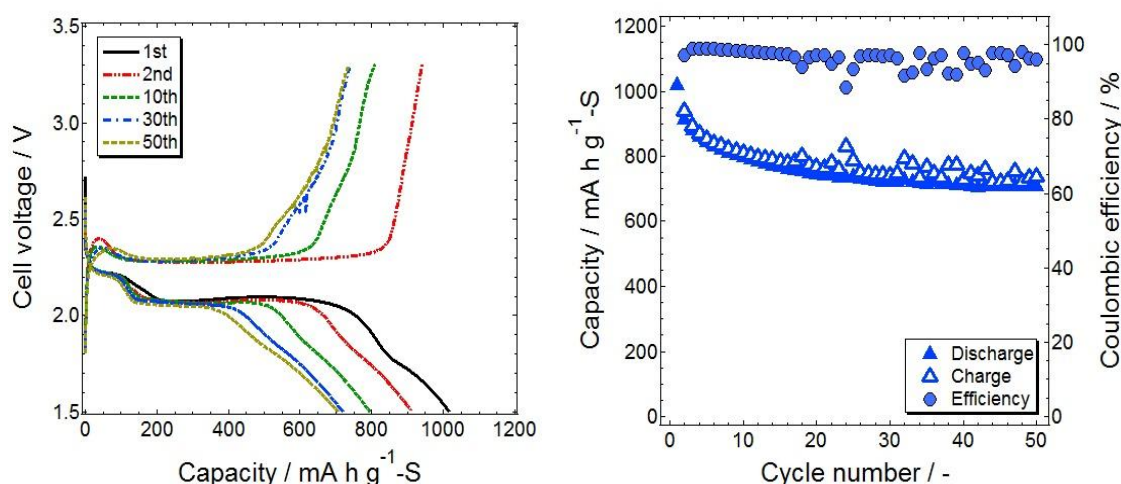


Figure 4-11 30 °C での[Li metal | 1 M Li[TFSA]–G3–4.46HFE | S-KB]の定電流充放電曲線 (左) とサイクル安定性 (右)。電流密度 ; 139.3 mA h⁻¹-S

我々は[Li(G4)₁][TFSA]に HFE を混合することによって電解液のイオン伝導率が増加することを報告した^{4,22)}。更に、電解液中の HFE 分子は溶媒に比べて溶媒和能力が非常に弱い。したがって、[Li(G4)₁][TFSA]と HFE の混合溶液 ([Li(G4)₁][TFSA]/HFE) での Li₂S_m の溶解度はもっと低くなる。この結果より、Li₂S_m の溶解度も電解液中の溶媒の活量に影響を受けると考えられる。[Li(G4)₁][TFSA]/HFE を電解液として用いることで、Li-S 電池の界面抵抗が減少され容量が増加した。[Li(G4)₁][TFSA]/HFE だけではなく、[Li(G3)₁][TFSA]/HFE (1 mol dm⁻³ Li[TFSA]–G3–4.46HFE)を用いた場合も、50 サイクルでも安定な充放電挙動と 97 %以上のクーロン効率が確認された (**Figure 4-11**)。

フルセル (LiC₆-S や graphite-Li₂S) の作製

[Li(G3)₁][TFSA]、1 mol dm⁻³ Li[TFSA]–G3–4.46HFE を電解液としたグラファイト負極と硫黄正極の両方とも可逆的な充放電挙動が確認された。この結果から我々はその電解液を用いてグラファイト–硫黄電池の構築を計画した。しかし、元々グラファイト電極や硫黄電極ではリチウムイオンが存在しないため、どちらかがリチウム化されないと電池は作動しない。したがって、我々はリチウム化されたグラファイト電極 (LiC₆) やリチウム化された硫黄電極 (Li₂S) を作製し、各々負極と正極として用いた。

※硫黄の高い理論容量 (1672 mA h g⁻¹) を効率的に活用するためには LiC₆負極の容量が硫黄正極より 1.5 倍以上になるべきである。(本研究ではその原則に合わせてフルセルを作製した。)

接触法による LiC_6 電極の作製

グラファイト電極とリチウム金属を間に $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ を入れて接触せさる方法で簡単に LiC_6 電極が得られた。

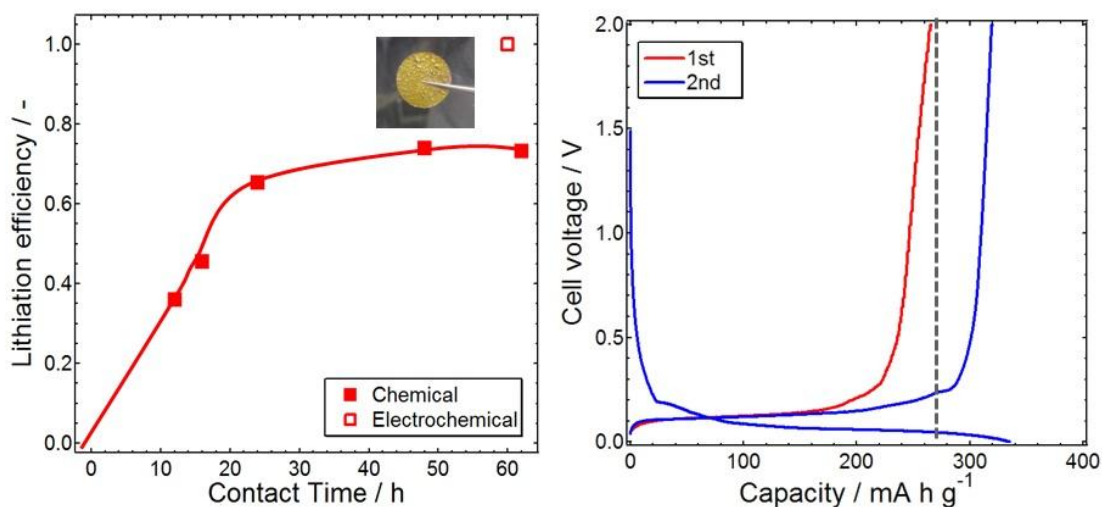


Figure 4-12 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ の接触時間によるグラファイト電極の放電容量 (左) と接触 48 時間での LiC_6 -Li ハーフセルの定電流充放電曲線 (右)

Figure 4-12 に接触法によるグラファイト電極の接触時間による放電容量と接触 48 時間での LiC_6 -Li ハーフセルの定電流充放電曲線を示す。接触時間によってグラファイトの可逆容量は増加し、48 時間になるとグラファイト電極が金色になることで LiC_6 が形成されていると考えられる。48 時間以上、接触させても放電容量には変化がなく、むしろグラファイトが剥がれてしまうこともあったので 48 時間が最適な接触時間になる。48 時間接触させたグラファイトの最初放電容量は 270 mA h g^{-1} であり、2 サイクルからは安定な充放電曲線が観測される。電気化学的な方法で得られる LiC_6 電極の可逆容量 330 mA h g^{-1} よりは低い、一気に多数の電極を得る方法としては良いと考えられる。(EC 系電解液 ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]$ EC/DEC (3/7 v/v)) を接触法に用いたデータを付録として Figure 4-S3 に示した。)

$[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ を電解液とした LiC_6 -S フルセルの結果 (60°C)

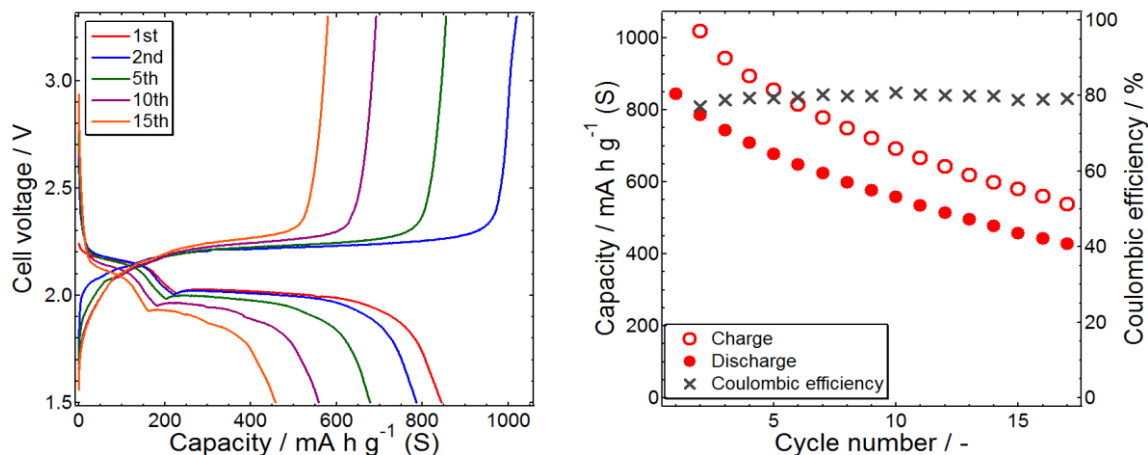


Figure 4-13 60°C での $[\text{LiC}_6 | [\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}] | \text{S-KB}]$ の定電流充放電曲線 (左) とサイクル安定性 (右)。電流密度; $83.6 \text{ mA h g}^{-1}\text{-S}$

硫黄正極に接触法によって得られた LiC_6 電極を負極、 $[\text{Li}(\text{G3})_l][\text{TFSA}]$ を電解液として作製した $[\text{LiC}_6 | [\text{Li}(\text{G3})_l][\text{TFSA}] | \text{S-KB}]$ の定電流充放電曲線とサイクル安定性を **Figure 4-13** に示す。2 サイクルの結果を見ると 1000 mA h g^{-1} 以上の充電容量が得られたが、放電容量は 800 mA h g^{-1} で 80 % の可逆性を示す。サイクルを重ねることによって容量劣化が激しくなり、15 サイクルでは 440 mA h g^{-1} の低い放電容量しか得られなかった。 $[\text{Li}(\text{G3})_l][\text{TFSA}]$ の中ではフリーな G3 がほとんど存在しないため、リチウムポリスルフィド (Li_2S_m) がほとんど溶解しないため、レドックスシャトルは起こらないと考える。しかし、温度が上がることで $[\text{Li}(\text{G3})_l]^+$ の G3 と Li^+ イオンの相互作用が弱くなり、G3 が Li_2S_m 溶媒和されレドックスシャトルが起こってしまい、このような結果になったと考えられる。この結果から、作動温度もリチウム硫黄電池の特性に大きな影響を及ぼす因子であることが分かった。

1 M $[\text{Li}(\text{TFSA})]\text{-G3-4.46HFE}$ を電解液とした $\text{LiC}_6\text{-S}$ フルセルの結果 (30 °C)

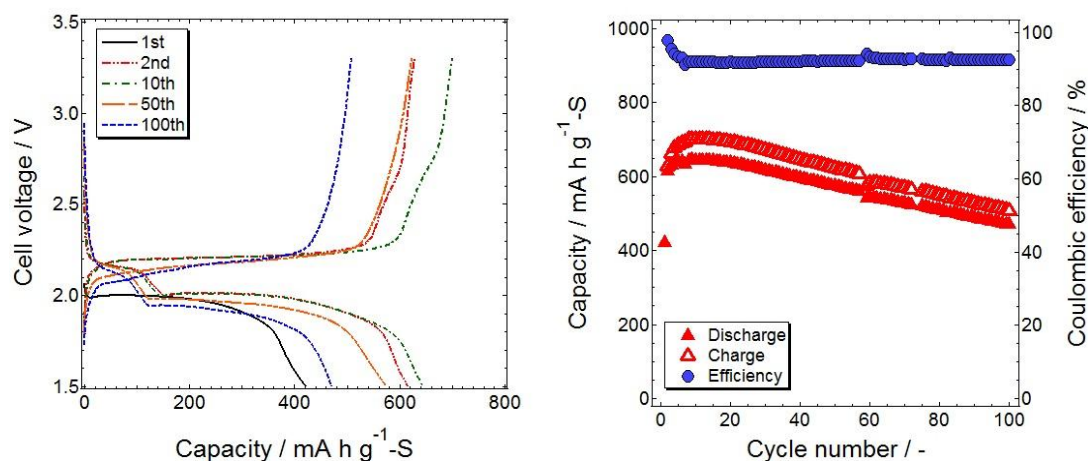


Figure 4-14 30 °C での $[\text{LiC}_6 | 1\text{M Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE} | \text{S-KB}]$ の定電流充放電曲線 (左) とサイクル安定性 (右)。電流密度 ; 83.6 mA g^{-1}

Figure 4-13 の結果から $[\text{Li}(\text{G3})_l][\text{TFSA}]$ はフルセルの電解液では不適切であると判断して、 1 mol dm^{-3} $[\text{Li}(\text{TFSA})]\text{-G3-4.46HFE}$ を電解液として $\text{LiC}_6\text{-S}$ 電池を作製した。 $\text{LiC}_6\text{-S}$ 電池の定電流充放電曲線とサイクル安定性を **Figure 4-14** に示す。充放電サイクルのシーケンスは 1st discharge → 2nd charge → 2nd discharge → … のような順序になる。 $\text{LiC}_6\text{-S}$ 電池は相対的に安定的なサイクル安定性を示し、100 サイクルでも 450 mA h g^{-1} 以上の放電容量 (S 正極基準) が得られる。放電過程では 2.2 と 2.0 V に電位平坦領域が確認される。2.2 V での電位平坦領域は S_8 の還元による Li_2S_m (一般的に $m = 4$) の生成、2.0 V での電位平坦領域は Li_2S_m の還元による Li_2S_l ($l < m$) の生成に対応する^{4.34)–4.36)}。充電過程では放電過程の逆反応が起こる。2 サイクルでのクーロン効率は 98 % であるが、サイクルを重ねると少し減少され、10 サイクル以降では 93 % で安定になる。 $\text{LiC}_6\text{-S}$ 電池のクーロン効率は Li-S 電池より少し低い、100 サイクルでも安定な充放電挙動と相対的に安定的なクーロン効率は Li_2S_m の溶解とシャトルメカニズムが効率的に抑制できたことを示唆する。つまり、 1 mol dm^{-3} $[\text{Li}(\text{TFSA})]\text{-G3-4.46HFE}$ の中では放電過程で生じる Li_2S_m が溶解されずに固体相のまま正極に残り、可逆的な酸化・還元が起こる。不思議な点は初期 10 サイクルまで充放電容量が徐々に増加することである。その容量増加の原因は確実ではないが、多分、初期サイクルが重なることで S-KB 多孔質電極に電解液が深く浸透し、反応

する活物質の面積が増えることに起因すると考えられる。10 サイクル以降からはサイクル数増加に伴い充放電容量の劣化が確認される。容量劣化の原因としては電解液の分解、酸化・還元種の損失、伝導パスの破壊などの幾つの因子がある。1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-G3-4.46HFE での 10 サイクル以降の容量劣化の原因を考えると、この電解液中でのフリーな G3 の活量は非常に低いため電解液の分解や酸化・還元種の損失は抑制できたと考えられる。つまり、LiC₆-S 電池で起こった容量劣化の原因は伝導パスの破壊である。硫黄電極では充放電反応を通して、S₈ と 8Li₂S 間の転換が多孔質電極の中で起こり、1.8 倍の活物質の体積膨張が発生する。したがって、硫黄の体積膨張・収縮による伝導パスの破壊とそれによる活用可能な活物質の減少が容量劣化を起こしたと考えられる。

(電気化学的な方法による LiC₆ 電極を用いて作製した[LiC₆ | 1M Li[TFSA]-G3-4.46HFE | S-KB]の定電流充放電曲線とサイクル安定性を **Figure 4-S4** に示す。)

Li₂S 電極の作製と 1 M Li[TFSA]-G3-4.46HFE を電解液とした graphite-Li₂S フルセルの結果 (30 °C)

Li₂S 電極の作製は電気化学的な方法が用いられる。リチウム金属と Al 集電体を接触させると腐食反応が起こるため接触法は硫黄電極に相応しくない方法である。1 mol dm⁻³ Li[TFSA]-G3-4.46HFE を電解液とした Li-S ハーフセルを作製し、83.6 mA g⁻¹ の遅い電流密度で定電流放電を行った後 1.5 V、72 時間定電圧放電を行うことで多量の Li イオンを持つ硫黄 (Li₂S) 電極を作製した。

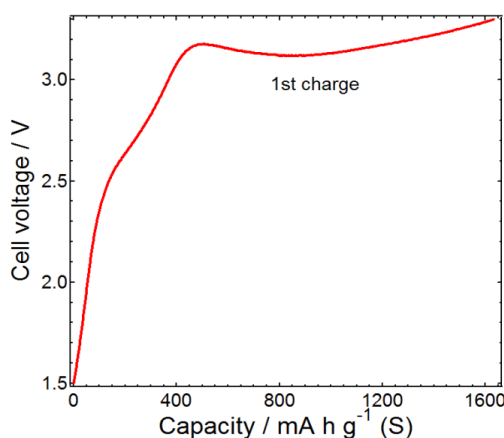


Figure 4-15 30 °C での[graphite | 1M Li[TFSA]-G3-4.46HFE | Li₂S-KB]の 1st 充電電曲線。電流密度 ; 83.6 mA g⁻¹

作製された Li₂S 電極の 1 サイクル充電曲線を **Figure 4-15** に示す。硫黄の理論容量 (1672 mA h g⁻¹) を超える非常に高い充電容量が得られたが、これはグラファイト電極での SEI 形成による電解液の分解のような副反応に起因する容量も含む結果であると考えられる。2 サイクル以降の定電流充放電曲線とサイクル安定性を **Figure 4-16** に示す。graphite-Li₂S 電池は LiC₆-S 電池のように (**Figure 4-14**) 安定的なサイクル安定性を示し、100 サイクルでは LiC₆-S 電池より高い 650 mA h g⁻¹ 以上の放電容量 (S 正極基準) が得られる。graphite-Li₂S 電池では電位平坦領域が LiC₆-S 電池のように確認されない。クーロン効率は LiC₆-S 電池比べて低いサイクルを重ねることによって徐々に高くなり、20 サイクルになると安定的になり 95 %である。graphite-Li₂S 電池でも LiC₆-S 電池と同様に 20 サイクルまで充放電容量が徐々に増加し、その

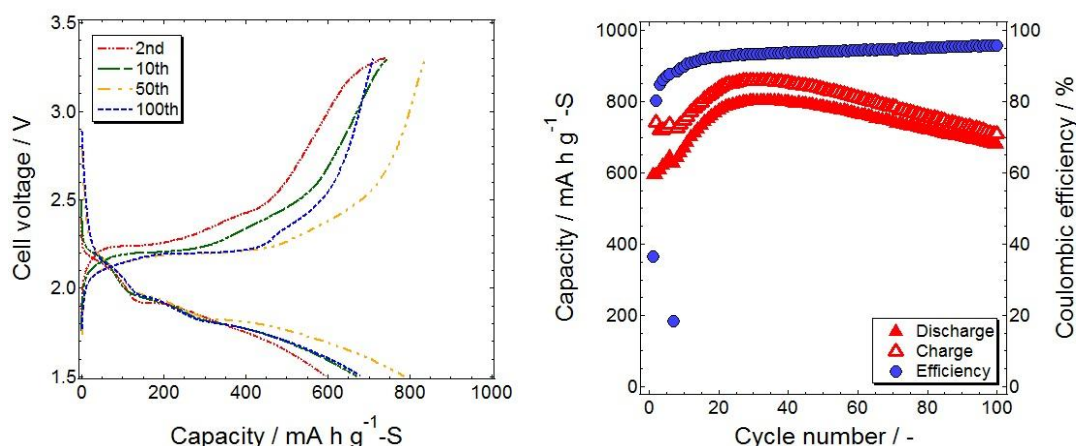


Figure 4-16 30 °C での[graphite | 1M Li[TFSA]–G3–4.46HFE | Li₂S–KB]の定電流充放電曲線 (左) とサイクル安定性 (右)。電流密度 ; 83.6 mA g⁻¹

後からはサイクル数に比例して充放電容量の劣化が進行される。この容量劣化の原因は LiC₆–S 電池で議論したように硫黄の体積膨張・収縮による伝導パスの破壊とそれによる活用可能な活物質の減少であると考えられる。1 mol dm⁻³ Li[TFSA]–G3–4.46HFE を電解液とした graphite–Li₂S 電池と LiC₆–S 電池の結果からリチウムイオン硫黄電池の構築の可能性を確認した。

4.4 まとめ

電解液の酸化安定性が電池に与える影響を確認するために 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]–G3–4.46HFE と 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]–4.8G3 を電解液として 4 V 級正極である LiCoO₂ 電極に適用した。その結果、電解液中に過剰な G3 が存在する場合 (1 mol dm⁻³ Li[TFSA]–4.8G3) には、電解液の分解と Al 集電体腐食のような副反応による容量劣化が発生したが、フリーな G3 が存在しない場合 (1 mol dm⁻³ Li[TFSA]–G3–4.46HFE) には可逆的な充放電挙動が確認された。またその酸化安定性は溶媒の活量の観点からも説明できる。LiCoO₂ 電極とグラファイト電極の両方で可逆的な挙動が確認された 1 mol dm⁻³ Li[TFSA]–G3–4.46HFE を用いて graphite–LiCoO₂ 電池を作製した。SEI が形成されていないグラファイト電極を用いた場合には電解液の分解による激しい容量劣化が確認されたが、SEI が形成されているグラファイト電極を用いた場合、適切なカットオフ電位では小さい容量劣化はあるが、60 サイクルでも 120 mA h g⁻¹ の放電容量と 99 % 以上のクーロン効率が観測される安定的なサイクル特性が確認された。この結果より、1 mol dm⁻³ Li[TFSA]–G3–4.46HFE は従来のリチウムイオン二次電池に適用可能であることが確認された。

1 mol dm⁻³ Li[TFSA]–G3–4.46HFE は硫黄電極でも可逆的な挙動が確認されることで graphite–S 電池の構築を考えたが、どちらもリチウム源ではないため、どちらかをリチウム化させる必要がある。我々は LiC₆–S と graphite–Li₂S 電池を作製してリチウムイオン硫黄電池の構築の可能性を試した。化学的な方法による LiC₆ 電極を用いた場合、グラファイト電極の可逆容量が低いため、高容量のためには電気化学的な方法で LiC₆ 電極を作製したほうが相応しい。LiC₆–S と graphite–Li₂S 電池どちらも 100 サイクルまで安定的なサイクル特性が確認された。また各々 10 と 20 サイクルまで容量が増加し、その以降からはサイクル数と比例する容量劣化が確認された。その容量劣化の原因は充放電による硫黄の体積膨張・収縮が多孔質の電極内で起こり、伝導パスの破壊とそれによる活用可能な活物質の減少である。容量劣化については今後検討の必要があるが、1 mol dm⁻³ Li[TFSA]–G3–4.46HFE を電解液とした graphite–Li₂S 電池と LiC₆–S 電池の結

果からリチウムイオン硫黄電池の構築の可能性が確認された。

4.5 参考文献

- 4.1) 小久見善八編著、*リチウム二次電池*、オーム社 (2008) .
- 4.2) 金村聖志著、*21 世紀のリチウム二次電池技術*、シーエムシー社 (2002) .
- 4.3) Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F., *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 691.
- 4.4) Peramunage, D.; Licht, S., *Science*, **1993**, 261, 1029.
- 4.5) Wang, J.; Liu, L.; Ling, Z.; Yang, J.; Wan, C.; Jiang, C., *Electrochimica Acta*, **2003**, 48, 1861.
- 4.6) Song, M.-S.; Han, S.-C.; Kim, H.-S.; Kim, J.-H.; Kim, K.-T.; Kang, Y.-M.; Ahn, H.-J.; Dou, S. X.; Lee, J.-Y., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A791.
- 4.7) Ji, X.; Lee, K. T.; Nazar, Linda F., *Nature Materials*, **2009**, 8, 500.
- 4.8) Zhang, S.C.; Zhang, L.; Wang, W.K.; Xue, W.J., *Synth. Met.*, **2010**, 160, 2041.
- 4.9) Xiao, L.F.; Cao, Y.L.; Xiao, J.; Schwenzer, B.; Engelhard, M.H.; Saraf, L.V.; Nie, Z.M.; Exarhos, G.J.; Liu, J., *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 1176.
- 4.10)Chao, Z.S.; Lan, Z. J.; Yu, H., *J. Power Sources*, **2011**, 196, 10263.
- 4.11)X. Liang, Y. Liu, Z.Y. Wen, L.Z. Huang, X.Y. Wang, H. Zhang, *J. Power Sources*, **2011**, 196, 6951.
- 4.12)Fu, Y.Z.; Manthiram, A., *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 3081.
- 4.13)Fu, Y.Z.; Manthiram, A., *RSC Adv.*, **2012**, 2, 5927.
- 4.14)Wu, F.; Wu, S.X.; Chen, R.J.; Chen, J.Z.; Chen, S.; *Electrochem. Solid State Lett.*, **2010**, 13, A29.
- 4.15)Wu, F.; Chen, J.Z.; Chen, R.J.; Wu, S.X.; Li, L.; Chen, S.; Zhao, T., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 6057.
- 4.16)Li, X.; Cao, Y.; Saraf, W. Qi, L. V.; Xiao, J.; Nie, Z.; Mietek, J.; Zhang, J.-G.; Schwenzer, B.; Liu, J., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 16603.
- 4.17)Kamyshny, A.; Gun, J.; Rizkov, D.; Voitisekovski, T.; Lev, O., *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41, 2395.
- 4.18)Mikhaylik, Y.; Kovalev, I.; Schock, R.; Kumaresan, K.; Xu, J.; Affinito, J., *ECS. Transactions*, **2004**, 25, 23.
- 4.19)Cheon, S.-E.; Ko, K.-S.; Cho, J.-H.; Kim, S.-W.; Chin, E.-Y.; Kim, H.-T., *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, A796.
- 4.20)Cheon, S.-E.; Ko, K.-S.; Cho, J.-H.; Kim, S.-W.; Chin, E.-Y.; Kim, H.-T., *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, A800.
- 4.21)Rauh, R. D.; Abraham, K. M.; Pearson, G. F.; Surprenant, J. K.; Brummer, S. B., *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, 126, 523.
- 4.22)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.*, **2013**, 160, A1304.
- 4.23)Ueno, K.; Park, J.-W.; Yamazaki, A.; Mandai, T.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 20509.
- 4.24)Goodenough, J. B.; Kim, Y., *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 587.
- 4.25)Yang, H.; Kwon, K.; Devine, T. M.; Evans, J. W., *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, 4399.
- 4.26)Krause, L. J.; Lamanna, W.; Summerfield, J.; Engle, M.; Korba, G.; Loch, R.; Atanasoski, R., *J. Power Sources*, **1997**, 68, 320.
- 4.27)Morita, M.; Shibata, T.; Yoshimoto, N.; Ishikawa, M., *J. Power Sources*, **2003**, 119–121, 784.
- 4.28)Matsumoto, K.; Inoue, K.; Nakahara, K.; Yuge, R.; Noguchi, T.; Utsugi, K., *J. Power Sources*, **2013**, 231, 234.
- 4.29)McOwen, D. W.; Seo, D. M.; Borodin, O.; Vatamanu, J.; Boyle, P. D.; Henderson, W. A., *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 416.
- 4.30)Ryu, H. S.; Guo, Z. P.; Ahn, H. J.; Cho, G. B.; Liu, H. K., *J. Power Sources*, **2009**, 189, 1179.
- 4.31)Mikhaylik, Y. V.; Akridge, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A1969.
- 4.32)Zhang, C.; Yamazaki, A.; Murai, J.; Park, J.-W.; Mandai, T.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 17362.
- 4.33)Tachikawa, N.; Yamauchi, K.; Takashima, E.; Park, J. W.; Dokko, K.; Watanabe, M., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 8157.
- 4.34)Jeong, S. S.; Lim, Y. T.; Choi, Y. J.; Cho, G. B.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Cho, K. K., *J. Power Sources*, **2007**, 174, 745.
- 4.35)Hagen, M.; Schiffels, P.; Hammer, M.; Dörfler, S.; Tübke, J.; Hoffmann, M. J.; Althues, H.; Kaskel, S., *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160, A1205.
- 4.36)Kawase, A.; Shirai, S.; Yamoto, Y.; Arazawa, R.; Takata, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 9344.

4.6 付録

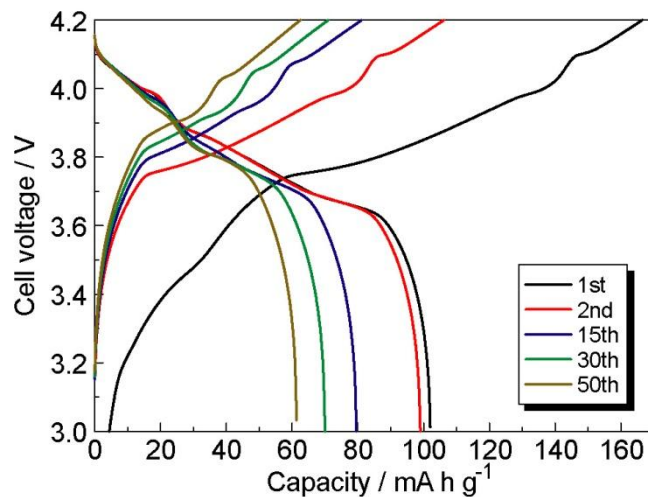


Figure 4-S1 30 °C での[Graphite | 1M Li[TFSA]-G3-4.46HFE | LiCoO₂] の定電流充放電曲線。
(SEI が形成されていないグラファイト電極を用いた場合)

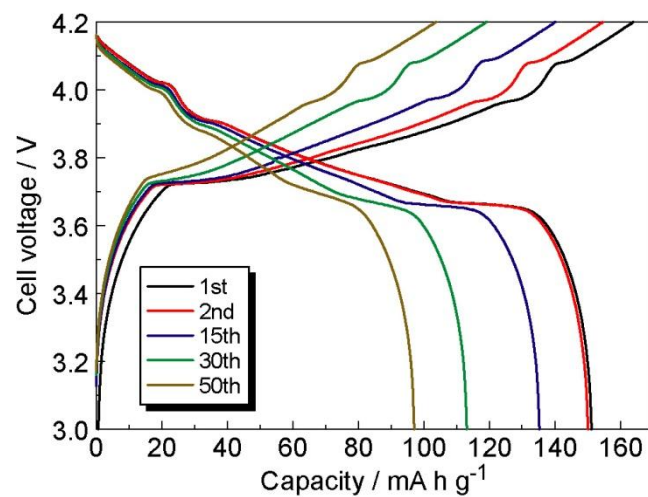


Figure 4-S2 30 °C での[Graphite | 1M Li[TFSA]-G3-4.46HFE | LiCoO₂] の定電流充放電曲線。
(SEI は形成されているが、過充電された場合)

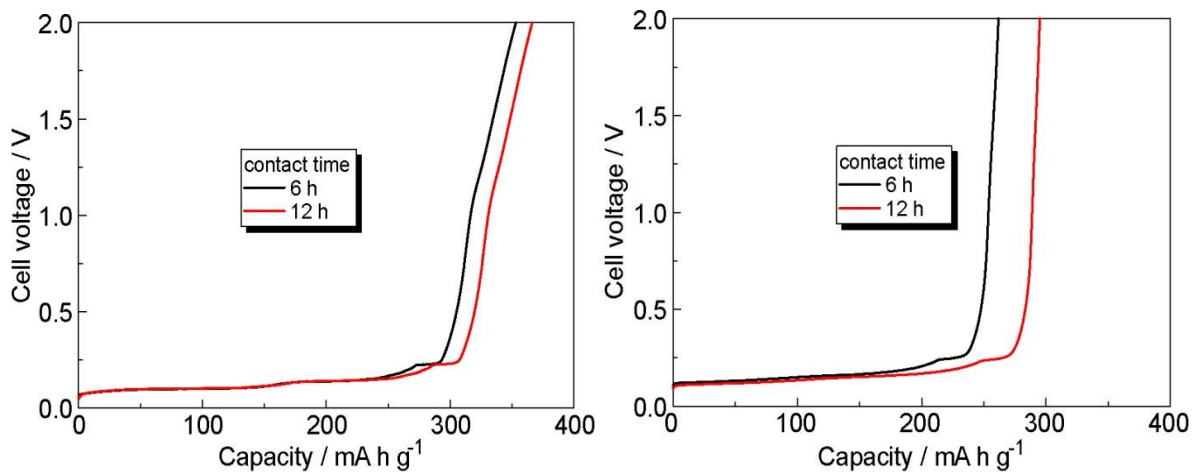


Figure 4-S3 1 M Li[TFSA] EC/DEC (3/7 v/v) (左) と 1 M Li[TFSA]-G3-4.46HFE (右) の接触時間による
LiC₆-Li ハーフセルの 1st 放電容量。

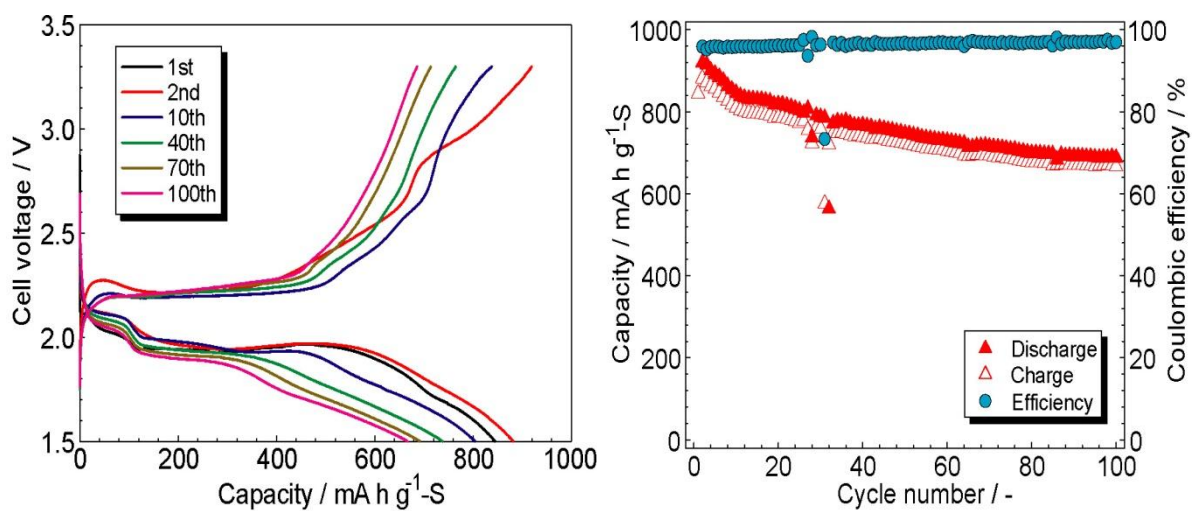


Figure 4-S4 30 °C での[LiC₆ | 1M Li[TFSA]-G3-4.46HFE | S-KB]の定電流充放電曲線 (左) と サイクル安定性 (右)。電流密度; 83.6 mA g⁻¹ (電気化学的な方法による LiC₆)

第5章 総括

1章においては、主にリチウムイオン二次電池の電池材料についてまとめた。リチウムイオン二次電池は小型セルから自動車用電源や大型蓄電用途にも展開され、リチウムイオン二次電池の役割は徐々に大きくなっている。しかし、大型電池の開発においては安全性の課題がある。様々な安全性の高い電解質の中でイオン液体が有機電解液の代替電解液として注目を集めている。我々はイオン液体と類似な特徴を持つグライムーリチウム塩錯体を候補電解液として 4 V 級正極だけではなく、硫黄や酸素（空気）などに用いることで、次世代高容量リチウム電池への適用可能性を確認した。しかし、グラファイト電極での報告はまだされていない。

2章においては、リチウム塩の濃度を一定にし、低誘電率溶媒である HFE と混合したグライムーリチウム塩溶液 ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li[TFSA]}-x\text{G3}-y\text{HFE}$) を調製し、それぞれの物性を検討した。さらに、PGSE-NMR とラマンスペクトルを用いて電解液の組成におけるリチウムイオンの溶媒和構造を解析した。また、LSV 測定を行って電解液の溶媒和構造が酸化安定性に与える影響を検討した。グライムーリチウム塩-HFE 混合溶液は ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li[TFSA]}-x\text{G3}-y\text{HFE}$)、全ての溶液のリチウムの濃度が一定であるためグライムと HFE のモル比によって輸送特性が変わる。電解液の中で HFE は G3 より相対的に低いドナー性を有することで溶媒和には関与しないが、低誘電率溶媒であるため溶媒和構造には影響を与えて電解液中での CIP 構造を増加させる。更に、電解液中のフリーなグライムが存在しないほど酸化安定性が高くなった。

3章においては、グライムーリチウム塩混合溶液 ($[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$) とグライムーリチウム塩-HFE 混合溶液 ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li[TFSA]}-x\text{G3}-y\text{HFE}$) を電解液としてグラファイト電極に適用した。

$[\text{Li}(\text{G3})_x][\text{TFSA}]$ の場合、リチウム塩の濃度が高い時 ($x=1$) グラファイト/電解液の界面で脱溶媒和反応が、リチウム塩の濃度が低い時 ($1 < x$) には共挿入反応が起こった。電解液のリチウム塩の濃度が高くなることでグラファイト/電解液の界面で脱溶媒和反応が起こるメカニズムを明らかにするために幾つの仮説を立てて実験を行った。1 番目の仮説は、SEI が脱溶媒和反応に影響を与えるという仮説である。実験の結果、グライム系電解液にも SEI が形成されるが、その SEI は効率的ではないため共挿入反応を抑えられなかった。そのため SEI は共挿入・脱溶媒和反応を決定する因子にはなれない。2 番目の仮説は、電解液の中で CIP 構造の形成によって脱溶媒和反応が起こる、つまりアニオンと Li^+ イオンの相互作用がグライムと Li^+ イオンの相互作用より強くなることでグラファイト/電解液の界面で脱溶媒和反応が起こるという仮説である。仮説を証明するために $[\text{TFSA}]^-$ よりルイス塩基性が強い $[\text{OTf}]^-$ を用いて電解液を調製し、 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{OTf}]$ の中で $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ より CIP 構造が多く存在することが確認されたが、共挿入反応が起こってしまった。このため、CIP 構造の形成も共挿入・脱溶媒和反応を決定する因子ではない。3 番目の仮説は、電解液中のリチウム塩の濃度によって Li^+ やグライムの活量が変わることでグラファイト/電解液の界面で脱溶媒和反応が起こるという仮説である。濃淡電池を作製し、それぞれの電解液の起電力を測定し、Nernst 式を用いて $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ やフリーなグライムの活量の影響を分析した。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ の場合、全てのグライムが溶媒和されているため、フリーな G3 が活量は極めて低くなり起電力が上がる。そして、グラファイト/電解液の界面での反応電圧が下がり、脱溶媒和反応が起こる。 $[\text{Li}(\text{G3})_1][\text{TFSA}]$ のような高濃度系の電解液では $[\text{Li}(\text{G3})_1]^+$ の活量だけではなくフリーな G3 の活量の影響も大きい。このこと

で、グライム系電解液で $[\text{Li}(\text{G3})_4]^+$ とフリーな G3 の活量が共挿入・脱溶媒和反応を決定する因子であることが明らかになった。

$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-}x\text{G3-}y\text{HFE}$ の場合、HFE 混合によるリチウム塩濃度の低下に伴うイオン伝導率の向上と粘度の低下がセル内の溶液抵抗や界面の電荷移動度反応の抵抗を減少させ、 30°C でも可逆的な充放電曲線が確認された。 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-}x\text{G3-}y\text{HFE}$ の場合にはリチウム塩の濃度が固定されているため、フリーな G3 の活量によって共挿入・脱溶媒和反応が決定されることが確認された。

4 章においては、電解液の酸化安定性が電池に与える影響を確認するために $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$ と $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-4.8G3}$ を電解液として 4 V 級正極である LiCoO_2 電極に適用した。 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-4.8G3}$ の場合、電解液中に過剰な G3 が存在ため、電解液の分解と Al 集電体腐食のような副反応による容量劣化が発生したが、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$ の場合、可逆的な充放電挙動が確認された。 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$ を用いて graphite- LiCoO_2 電池を作製した結果、60 サイクルで 120 mA h g^{-1} の放電容量と 99 %以上のクーロン効率が観測される安定的なサイクル特性が確認された。この結果より、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$ は従来のリチウムイオン二次電池に適用可能であることが確認された。

$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$ は硫黄電極でも可逆的な挙動が確認されることで graphite-S 電池の構築を考えたが、どちらもリチウム源ではないため、どちらかをリチウム化させる必要がある。我々は $\text{LiC}_6\text{-S}$ と graphite- Li_2S 電池を作製してリチウムイオン硫黄電池の構築の可能性を試した。 $\text{LiC}_6\text{-S}$ と graphite- Li_2S 電池どちらも 100 サイクルまで安定的なサイクル特性が確認された。充放電過程による硫黄の体積膨張・収縮で伝導パスの破壊と活物質の減少による容量劣化については今後検討の必要があるが、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Li}[\text{TFSA}]\text{-G3-4.46HFE}$ を電解液とした graphite- Li_2S 電池と $\text{LiC}_6\text{-S}$ 電池の結果からリチウムイオン硫黄電池の構築の可能性が確認された。

本論文を構成する原著投稿論文

1. Heejoon Moon, Ryoichi Tatara, Toshihiko Mandai, Kazuhide Ueno, Kazuki Yoshida, Naoki Tachikawa, Tomohiro Yasuda, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe
“Mechanism of Li Ion Desolvation at the Interface of Graphite Electrode and Glyme–Li Salt Solvate Ionic Liquids”
The Journal of Physical Chemistry C, **118**, 20246-20256 (2014).
2. Heejoon Moon, Toshihiko Mandai, Ryoichi Tatara, Kazuhide Ueno, Azusa Yamazaki, Kazuki Yoshida, Shiro Seki, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe
“Solvent Activity in Electrolyte Solutions Controls Electrochemical Reactions in Li-Ion and Li-Sulfur Batteries”
The Journal of Physical Chemistry C, **119**, 3957-3970 (2015).

参考論文

1. Ce Zhang, Kazuhide Ueno, Azusa Yamazaki, Kazuki Yoshida, Heejoon Moon, Toshihiko Mandai, Yasuhiro Umebayashi, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe
“Chelate Effects in Glyme/Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Solvate Ionic Liquids. I. Stability of Solvate Cations and Correlation with Electrolyte Properties”
The Journal of Physical Chemistry B, **118**, 5144-5153 (2014).

謝辞

本研究を進める上で多くの方々から暖かいご指導・ご鞭撻をいただきました。

まず、渡邊正義教授に心から御礼申し上げます。渡邊先生には奨学金等の援助により研究に集中できる環境を提供頂き、このような成果を達成することができました。知識以外にも人生の歩み方などを学ばせていただきました。卒業後には韓国や日本、その他様々な場面で恩返しできればと思います。

本研究全般を進めるのにご指導頂きました獨古薫准教授に心から御礼申し上げます。ゼミや学会の準備などを通してご指導いただいた知識を基にして論文の作成に取り組むことができ、卒業そして就職のときを迎えることができました。私の力不足で最後まで色々ご心配おかけしてしまい、本当に申し訳ございませんでした。獨古先生に頂いたご恩にこれから報いて、お返ししていきたいと思っています。そのため、社会に出て今よりさらに精進してまいります。

本論文の博士論文作成、審査過程におきまして御指導賜りました、跡部真人教授、大山俊幸准教授、稲垣怜史准教授に深謝申し上げます。特に質疑・応答の際に頂いた質問は、自分の研究についてもう一度考える機会となり、じっくりと研究に向き合うことができました。

博士課程進学にあたり入学前から卒業まで様々な場面でご支援頂きました小久保尚特別研究教員に心より感謝申し上げます。小久保先生の暖かい心を見習っていききたいと思っています。

安田友洋特任教員には研究だけでなく食事やお酒などの機会を設けていただき、その折に触れて様々なご助言をいただきました。ありがとうございました。

立川直樹博士には短い期間でしたが、電気化学に関する実験や知識に関して多くのことを教えて頂きました。ありがとうございました。

上野和英博士には、実験方法や論文の書き方、学会要旨のチェックなど全て書き表せないほど多くのことに関して教えていただき、またご支援いただきました。本当にありがとうございました。これからも韓国や日本でお会いできればと思います。

万代俊彦博士には論文のデータのまとめかた、書き方など丁寧にご指導頂きました。ありがとうございました。

吉田和生博士にはグラフアイト電極の研究を引き継がせていただき、多くのことを学ばせていただきました。おかげさまで卒業までこぎつけることができました。本当にありがとうございました。

朴俊佑博士からは勉強以外にも、人間関係の重要性や他の大学の学生との交流など生活面においても色々お世話になりました。ありがとうございました。韓国で会いましょう。

多々良涼様には私の研究で一番大事な内容の実験やデータについて数多くのことを教えて頂きました。ありがとうございました。

博士課程の同期である北沢侑造博士には学校や実験室での生活について色々お世話になりました。ありがとうございました。

研究室秘書の渡辺理佐様、小泉たき子様、吉岡奈々子様には出張、物品購入など研究室運営だけではなく、公聴会の準備など個人的なことまで、多大なるご尽力を頂きました。誠に有難うございました。

また、研究室生活において卒業生および在校生の皆様には大変お世話になりました。心より御礼申し上げます。特に、同じ部屋（513 号室）のメンバーだった方々に御礼申し上げます。

最後に、いつも私の味方である両親と弟達に心より感謝申し上げます。そして、私の人生を導いて下さっている神様に深謝申し上げます。

2015 年 3 月 文喜俊