

平成28年8月2日
山形大学

次世代リチウム電池電解液中の リチウムイオンの構造を世界で初めて解明

本学学術研究院 亀田恭男教授（物理化学）、新潟大学大学院自然科学系の梅林泰宏教授、横浜国立大学大学院工学研究院渡邊正義教授らの研究グループは、次世代リチウム電池電解液中のリチウムイオンの構造を世界で初めて解明することに成功しました。

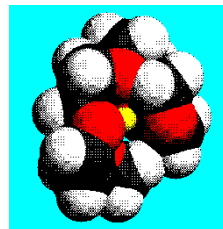
研究背景

現在、電気自動車（EV）や家庭用定置型蓄電池、次世代送電網（スマートグリッド）のようなユビキタスエネルギーのキーデバイスとして次世代の高性能リチウム電池の開発が盛んです。中でも電極に硫黄を用いるリチウム硫黄電池が有望視されています。次世代リチウム硫黄電池は安価でしかも従来のリチウム電池の3倍以上の性能を有すると期待され、世界中で研究開発が行われています。しかし、リチウム硫黄電池実現のためには克服すべき課題がいくつかあります。従来の電解液を用いると、電極に含まれる硫黄が電解液に溶け出して電池の性能が低下します。また、大規模な電池を作成するには、現在の電解液よりも格段に安定で高い安全性を有する電解液が必要となります。近年開発されたイオン液体はこれらの課題を解決する電解液の候補として非常に有望視されています。

一般に、食塩のようにイオンだけでできた塩は数百℃以上の高い温度にしなければ液体になりません。しかし、塩でありながら室温で液体のイオン液体は、高い安全性を持ち、かつ最も多量のリチウムイオンを保持することが可能です。最近、リチウムイオンと強く結合する分子（グラ임）を加える事により、イオン液体となるリチウム溶媒和イオン液体が見出されました。この溶媒和イオン液体は、次世代リチウム硫黄電池の電解液として非常に有用なことが最近の研究で明らかになってきました。さらに高性能な電解液を開発するには、電解液に溶けているリチウムイオンの構造を把握する必要があります。しかし、電解液中のリチウムイオンの構造は、解析が極めて難しく、これまでほとんど知られていませんでした。

研究概要

同研究グループは、2010年からリチウム溶媒和イオン液体の構造を明らかにする研究に取り組み、今回、中性子を利用した実験と理論的なシミュレーションを組み合わせてリチウム溶媒和イオン液体中のリチウムイオンの構造解明に初めて成功しました。水溶液や現行リチウム電池電解液中のリチウムイオンは4個の酸素原子で囲まれた構造であることが知られていました。しかし、リチウム溶媒和イオン液体中では、5個の酸素原子で取り囲まれることが明らかになりました。これはこれまでの常識を覆す発見です。



成果の社会に対する影響と今後の展望

次世代充リチウム電池としてリチウム硫黄電池が強く期待され、世界中で熾烈な開発競争が行われています。同研究グループは、リチウム溶媒和イオン液体を電解液に用いるリチウム硫黄電池が非常に高い効率で電気を蓄え、寿命も現行リチウム電池に匹敵することを既に見出しています。今回の成果により、リチウム硫黄電池の研究開発が大きく進展すると期待されます。

論文掲載の学術誌名及び掲載日時

本研究成果は、アメリカ化学会物理化学速報誌 The Journal of Physical Chemistry Letters (IF値 8.539) に平成28年7月7日にオンライン掲載されました。

題名 : Li^+ Local Structure in Li-Tetraglyme Solvate Ionic Liquid Revealed by Neutron Total Scattering Experiments with the $^{6/7}\text{Li}$ Isotopic Substitution Technique

著者 : Soshi Saito, Hikari Watanabe, Yutaka Hayashi, Masaru Matsugami, Seiji Tsuzuki, Shiro Seki, José N. Canongia Lopes, Rob Atkin, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, Yasuo Kameda, and Yasuhiro Umebayashi

(お問合せ先)

学術研究院 教授

亀田恭男 (物理化学/理学部担当)

電話 023-628-4581

次世代リチウム電池電解液中 のリチウムイオンの構造を世界 で初めて解明

山形大学 学術研究院 教授
亀田恭男（物理化学/理学部担当）

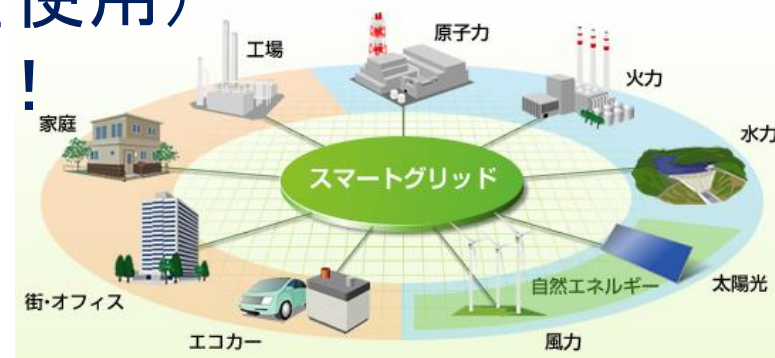


次世代リチウム電池

・リチウム硫黄電池
(電極に硫黄を使用)
容量 約3倍！



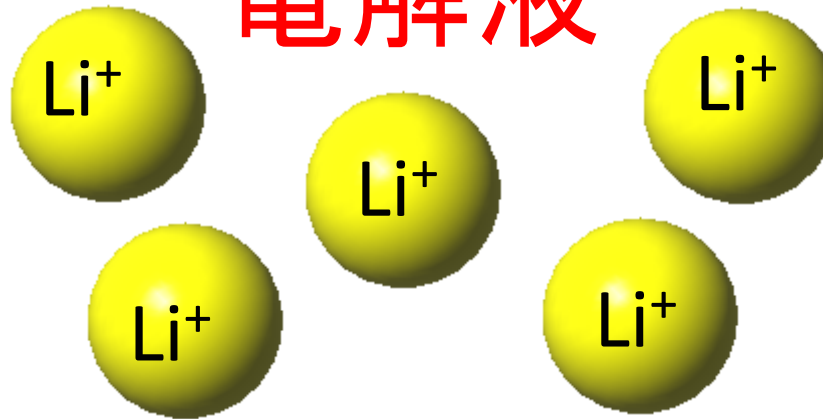
リチウムイオン電池



正極

電解液

負極



電解液に求められる特性

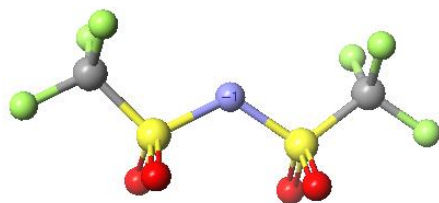
- ・できるだけ多くの Li^+ を含む
- ・安全（分解しない、発火しない）
- ・ Li^+ が素早く動ける（液体を保つ）

→ イオン液体

リチウム硫黄電池電解液の問題点

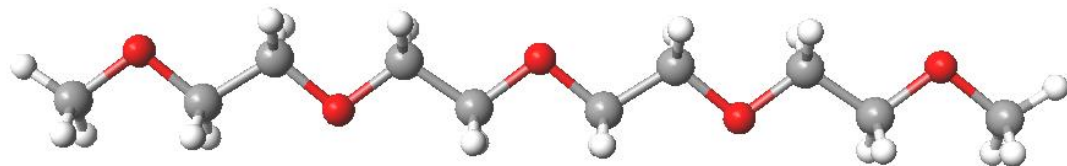
→ 硫黄が溶け出す ⇒ 新しい電解液の必要性

TFSA⁻

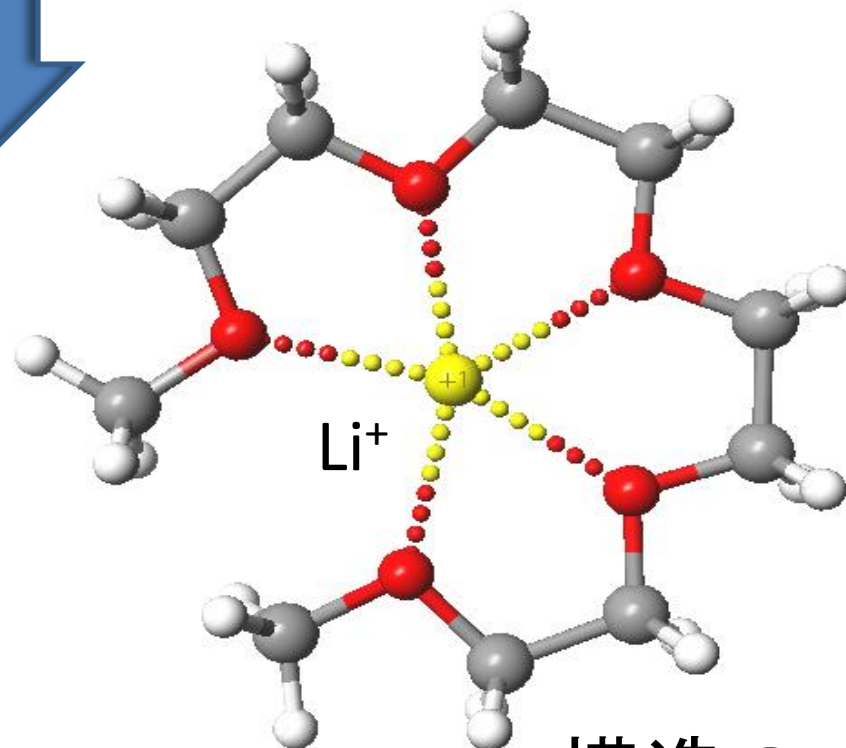
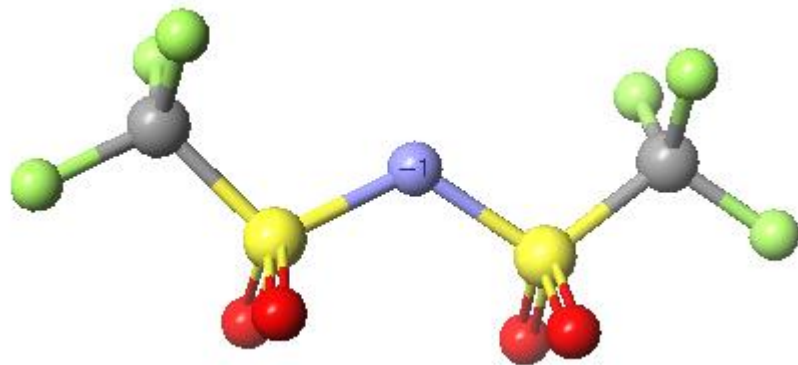


+

G4 (テトラグライム)



Li⁺

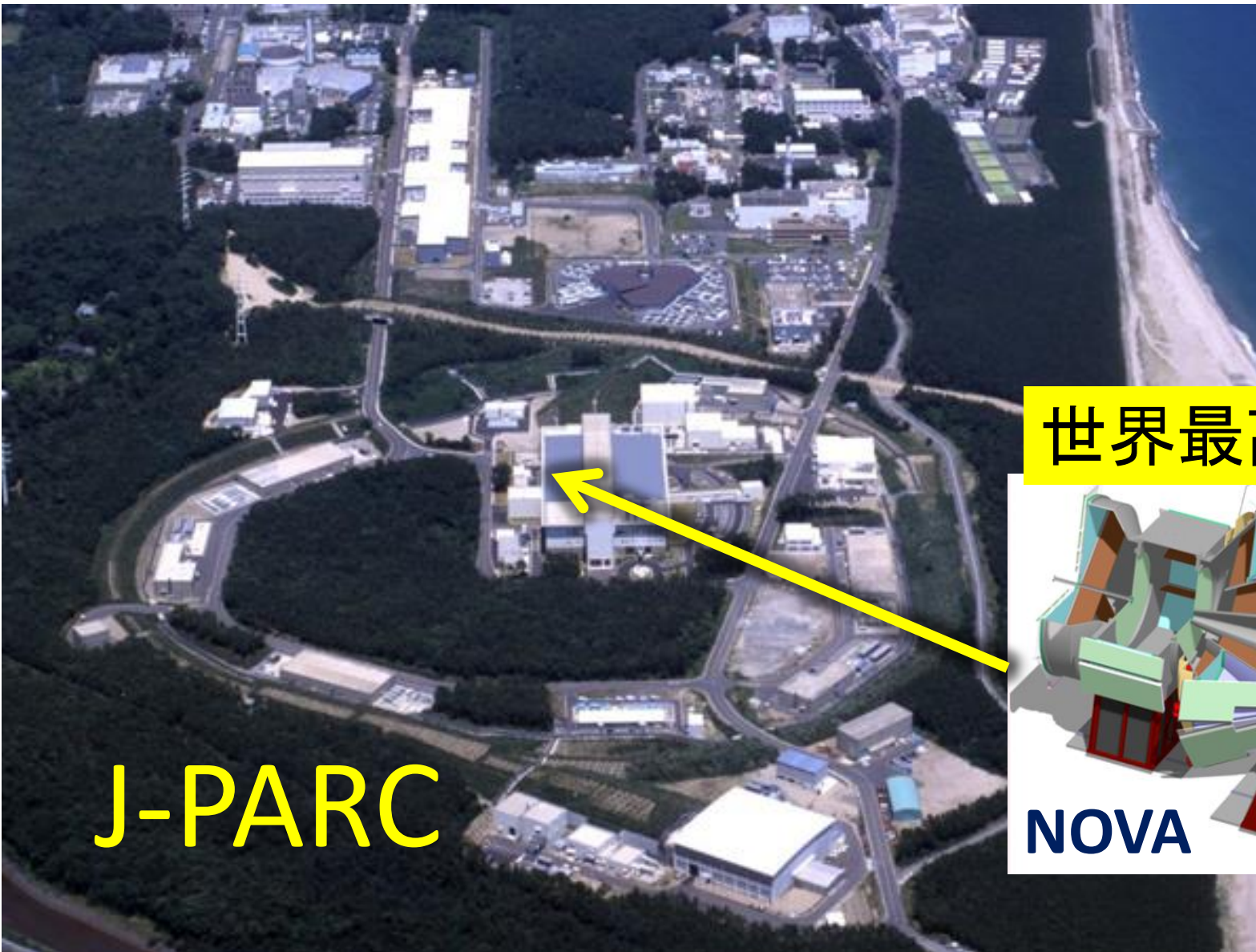


構造??

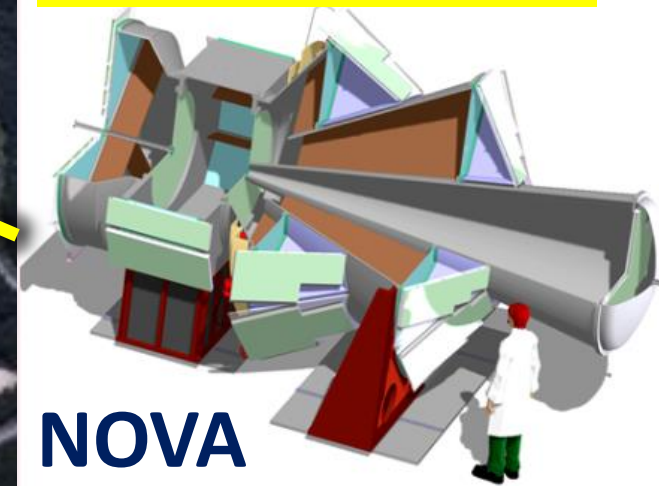
溶媒和イオン液体

中性子回折実験

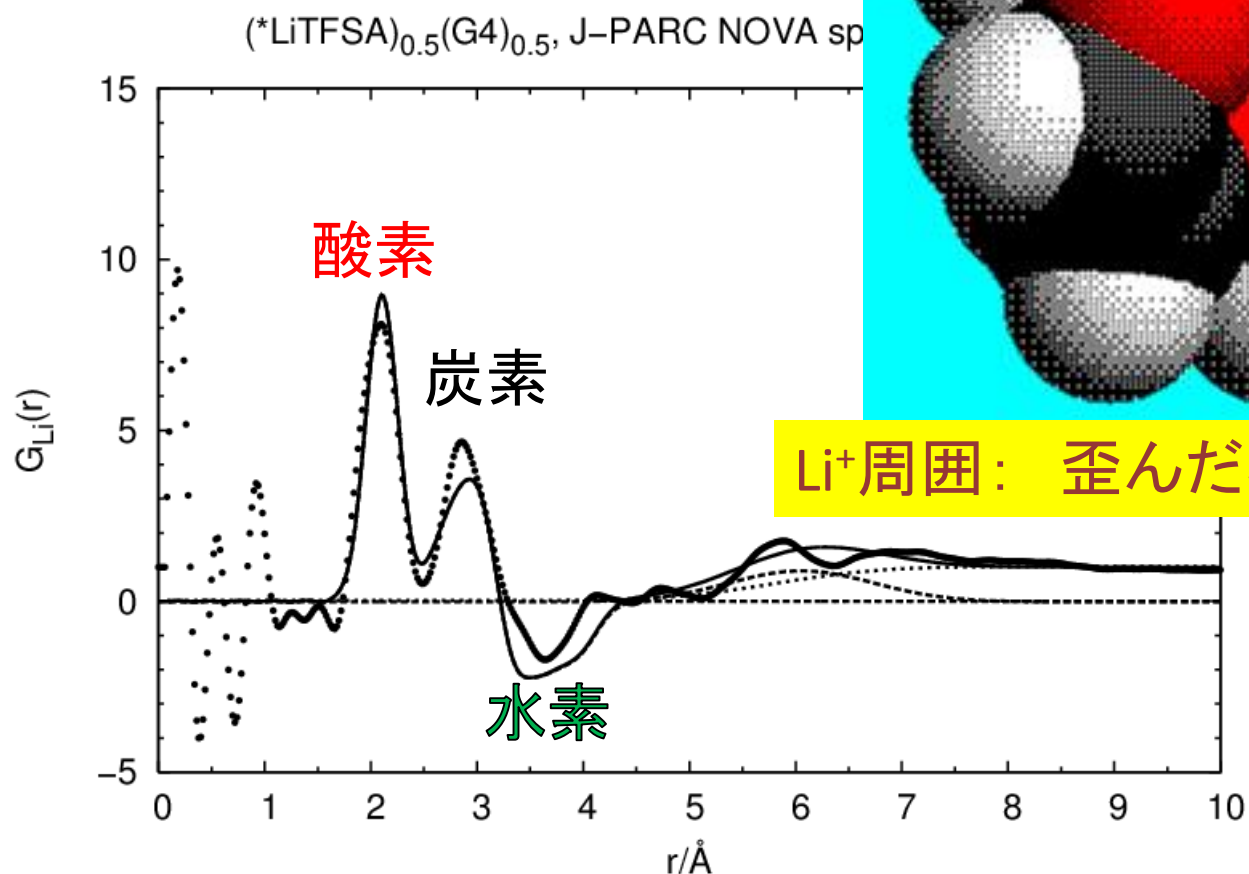
J-PARC (大強度陽子加速器施設, 茨城県東海村)



世界最高性能

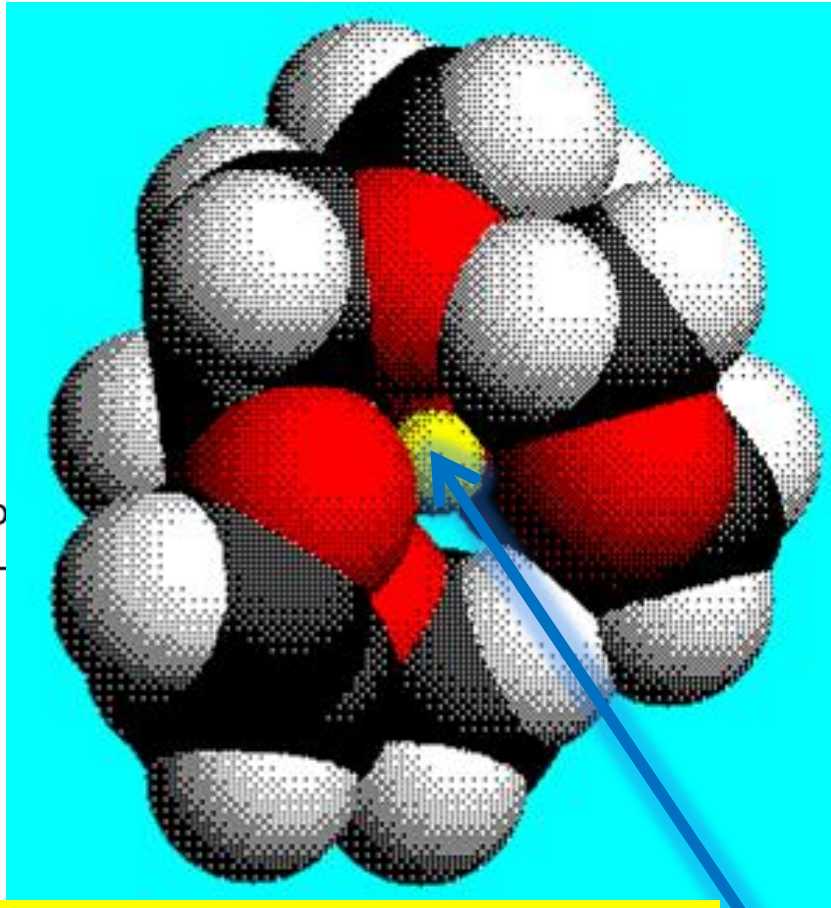


研究成果



Li⁺周囲： 歪んだ5配位構造

Li⁺



リチウムイオン周囲の原子分布を表す分布関数

Li⁺ Local Structure in Li–Tetraglyme Solvate Ionic Liquid Revealed by Neutron Total Scattering Experiments with the ^{6,7}Li Isotopic Substitution Technique

Soshi Saito,[†] Hikari Watanabe,[†] Yutaka Hayashi,[†] Masaru Matsugami,[‡] Seiji Tsuzuki,[§] Shiro Seki,^{||} José N. Canongia Lopes,^{⊥,▽} Rob Atkin,[#] Kazuhide Ueno,[○] Kaoru Dokko,[◆] Masayoshi Watanabe,[◆] Yasuo Kameda,^{*¶} and Yasuhiro Umebayashi^{*†}

[†]Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050 Ikarashi, 2-no-cho, Nishi-ku, Niigata City 950-2181, Japan

[‡]Faculty of Liberal Studies, National Institute of Technology, Kumamoto College, 2659-2 Suya, Koshi, Kumamoto 861-1102, Japan

[§]Research Center for Computational Design of Advanced Functional Materials (CD-FMAT), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

^{||}Materials Science Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI), 2-6-1 Nagasaka, Yokosuka City, Kanagawa 240-0196, Japan

[⊥]Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049 001 Lisboa, Portugal

[▽]Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Universidade Nova de Lisboa, 2780 157 Oeiras, Portugal

[#]Priority Research Center for Advanced Fluids and Interfaces, The University of Newcastle, Callaghan, New South Wales 2308, Australia

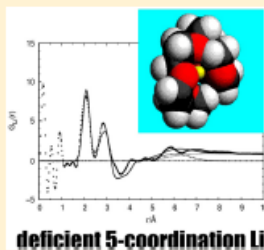
[○]Graduate School of Medicine, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube City, Yamaguchi 755-8611, Japan

[◆]Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama City, Kanagawa 240-8501, Japan

[‡]Department of Material and Biological Chemistry, Faculty of Science, Yamagata University, 1-4-12, Kojirakawa-machi, Yamagata City, Yamagata 990-8560, Japan

Supporting Information

ABSTRACT: Equimolar mixtures of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA) and tetraglyme (G4: CH₃O–(CH₂CH₂O)₄–CH₃) yield the solvate (or chelate) ionic liquid [Li(G4)][TFSA], which is a homogeneous transparent solution at room temperature. Solvate ionic liquids (SILs) are currently attracting increasing research interest, especially as new electrolytes for Li–sulfur batteries. Here, we performed neutron total scattering experiments with ^{6,7}Li isotopic substitution to reveal the Li⁺ solvation/local structure in [Li(G4)][TFSA] SILs. The experimental interference function and radial distribution function around Li⁺ agree well with predictions from ab initio calculations and MD simulations. The model solvation/local structure was optimized with nonlinear least-squares analysis to yield structural parameters. The refined Li⁺ solvation/local structure in the [Li(G4)][TFSA] SIL shows that lithium cations are not coordinated to all five oxygen atoms of the G4 molecule (deficient five-coordination) but only to four of them (actual four-coordination). The solvate cation is thus considerably distorted, which can be ascribed to the limited phase space of the ethylene oxide chain and competition for coordination sites from the TFSa anion.



Solvate ionic liquids (SILs) are a new category of room-temperature ionic liquids¹ that have novel applications as electrolytes in lithium secondary batteries. Watanabe's group recently demonstrated that SILs composed of an equimolar mixture of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSa) salt and oligoether glymes such as triglyme (G3: CH₃O–(CH₂CH₂O)₃–CH₃) and tetraglyme (G4: CH₃O–(CH₂CH₂O)₄–CH₃) can be used as electrolytes for Li secondary batteries, particularly Li–sulfur ones (see Chart 1 for the molecular structures).^{2–7} Recently, Raman spectro-

scopic studies have probed the Li⁺ solvation/local structure of similar systems composed of LiTFSa and glymes,⁸ and SAXS, Raman and DFT calculations studies were performed on SILs by Aguilera et al.⁹ The molecular-level properties of SILs have been probed using NMR diffusion studies, Raman spectra analysis, and theoretical calculations (ab initio molecular orbital

Received: June 9, 2016

Accepted: July 7, 2016

発表雑誌: Journal of Physical
Chemistry Letters (アメリカ化学会)
第7巻 2832-2837ページ 2016年
IF値: 8.539

2016年7月7日にオンライン公開

[共同研究]
山形大学
新潟大学
横浜国立大学
電力中央研究所
産業技術総合研究所
熊本高等専門学校
リスボン大学(ポルトガル)
ニューカッスル大学(オーストラリア)

