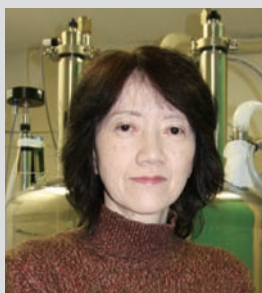


イオン液体中でのリチウムイオン構造と伝導機構

急速充電リチウム二次電池の電解質設計を目指して



齋藤 唯理亜

さいとう ゆりあ

yuria-saitou@aist.go.jp

ユビキタスエネルギー研究部門
電池システム研究グループ
主任研究員
(関西センター)

電解質や電極材料のイオンの動きを観測し、動きのメカニズムや構造の解明を行っています。動きや構造を特徴付ける物性値を指標として、合理的な導電体設計を行う新たな材料設計手法を提案し、その普及を進めていきたいと考えています。

関連情報：

● 共同研究者

松本 一、境 哲男 (産総研)

● 参考文献

T. Umecky *et al.*: *J. Phys. Chem. B*, 113, 8466-8468 (2009).

電場印加型磁場勾配NMRによる評価

小型・軽量でエネルギー密度の高いリチウム二次電池は、携帯電子通信機器から電気自動車まで電源としての幅広い用途があり、現代の日常生活に欠かすことのできないエネルギーデバイスの一つとなっています。二次電池は充電に時間がかかるため、急速充電の技術開発が求められています。それには充放電過程での活物質、電解質(電解液)の内部や界面でのイオンの動きや反応の基本的理解が必要です。そこから電池材料の設計方針を導き出すことで材料探索も効率化されます。

産総研では、リチウム二次電池電解質のリチウムイオン伝導について、その動きの解明のためにNMR分光法と電気化学とを融合させた独自の技術である電場印加型磁場勾配NMRを開発してきました(図1)。その測定とデータの解析により電解質でのイオンの動きにかかわる基本物性(イオン易動度、イオン構造、溶媒構造、イオンと溶媒との相互作用力など)を総合的に求め、それらを指標として新たな電解質材料の提案を行ってきました。

リチウムイオン電解質のイオン構造と伝導機構

イオンのみからなるイオン液体は、有機溶媒に比べ難燃性であることから、リチウム二次電池用の安全性に優れた電解質材料として期待されています。1-エチル-3-メチルイミダゾリウ

ムイオン(EMI⁺)とビストリフルオロメチルスルホニルアミドイオン(TFSI⁻)からなるイオン液体に、リチウム塩(Li-TFSI)を溶解させた電解質の拡散係数からイオンの大きさを見積もると、リチウムイオンは4個のアニオン(TFSI⁻)に取り囲まれたLi(TFSI)₄³⁻のクラスター構造をとると推定されます。さらに電場をかけてイオン易動度を測定すると、特定の電場強度以上で易動度が大きく増大することがわかりました(図2)。これは、電場がかかる前は無秩序に存在していたイオンが電場により固体結晶に類似したイオン配列となり、その結果イオン移動に有利な伝導経路が形成されるためと考えられます。これらの結果から、リチウムイオンが高速で移動しやすい電解質構造の推定が可能になり、急速充電に必要な電解質設計の指針が明らかになりました。

今後の展開

リチウム二次電池の高速(高出力)化をはかるためには、電場をかけた状態でのイオン易動度、構造やサイズなどが重要な指標です。同時に、それらの経時変化から構造劣化過程が評価できるため、安全設計の指標にもなっています。出力・安全性能を総合的に評価することにより、さまざまな溶媒の適用性を合理的に検討できるため、電解質の選択の幅が広がり新たな電池系の展開も期待されます。

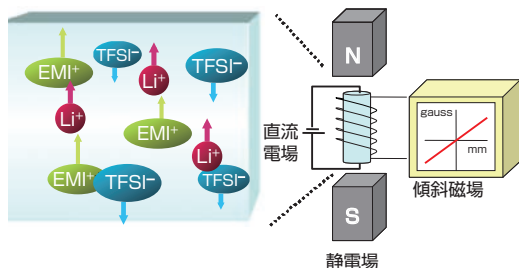


図1 電場印加型磁場勾配NMR装置の概要

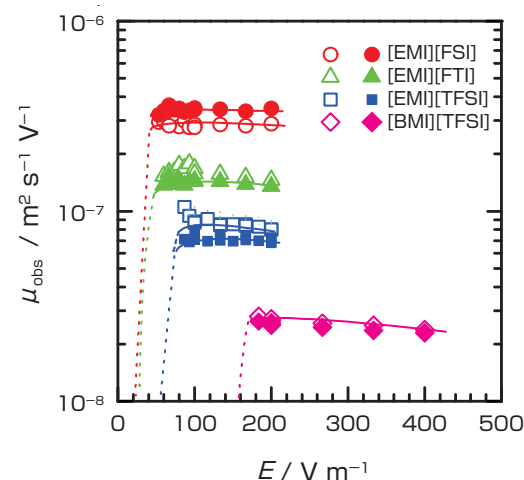


図2 イオン液体中のカチオン(白抜記号)とアニオン(色付記号)易動度の電場強度変化