

2024年6月12日

新潟大学

特異的なリチウムイオン伝導を示す ガラス形成液体電解質の発見と溶存化学種の帰属に成功

新潟大学自然科学系（理学部）の梅林泰宏教授、韓智海助教らの研究グループは、東京理科大学理工学部の渡辺日香里助教との共同研究で、特異的なリチウムイオン伝導を示すガラス形成液体電解質（図1）を新しい液体の概念として提案しました。さらに、この溶液中の溶存化学種を決定し、特異的なリチウムイオン伝導との関係を明らかにしました。このガラス形成液体電解質の利用により、リチウムイオン電池を含む次世代蓄電デバイスや電析プロセスの開発が期待できます。

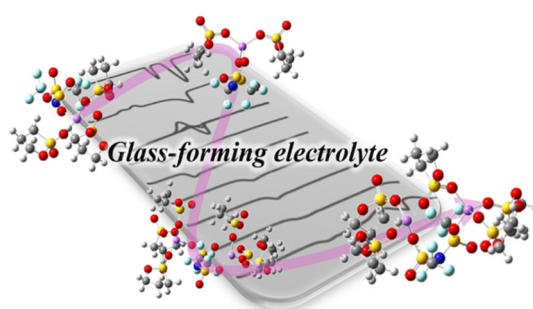


図1 本研究で見出したガラス形成液体電解質中における溶存化学種

【本研究成果のポイント】

- 広い組成範囲でガラス転移のみを示すガラス形成液体電解質を見出した。
- 特異的なリチウムイオン伝導は蓄電デバイスの性能に重要な役割を果たす。

I. 研究の背景

持続可能な社会を実現するためには、より高エネルギー密度の二次電池や、より高効率の電析が可能な次世代電気化学デバイス・プロセスの開発が必要です。近年、金属塩を単一溶媒に対して2～3倍程度の高濃度まで溶解した超濃厚電解質溶液や金属塩を単一溶媒に過剰に溶解した混合物が室温で液体であり、高速イオン伝導や高効率／高品質な膜形成が可能なことで新規電解液として注目されています。これらの液体の物理化学的あるいは熱力学的な定義は明らかになっていませんでした。さらに、これを電解液として利用する際に重要な溶存化学種の帰属とその構造の解析は極めて難しいです。

II. 研究の概要

本研究グループは、リチウム溶媒和イオン液体（※1）や超濃厚電解質溶液における高速リチウムイオン伝導機構を明らかにするため、溶液化学の観点から研究を進めてきました。本研究では、環状スルホニルとリチウム塩の二成分混合物が広い組成範囲でガラス転移のみを示すガ

ラス形成液体電解質を初めて見出しました。また、分光法を用いた実験と分子軌道計算を組み合わせると特異的なリチウムイオン伝導に寄与する化学種の同定に成功しました。

III. 研究の成果

リチウム塩-スルトン (PS) 系およびリチウム塩-スルホラン (SL) 系の二成分混合物の熱物性は、いずれも、ある特定のリチウム塩濃度範囲でガラス転移のみが観測されました。つまり、これらが広い組成と温度範囲で液体であり、ガラス形成性液体電解質と呼ぶべき新しい液体群であることを明らかにしました。Raman スペクトル (※2) の測定と解析により、リチウムイオンは、接触イオン対 (CIP) や会合体 (※3、AGG) として溶液中に存在することを明らかにしました。加えて、Raman スペクトルと誘電緩和スペクトル (※4、DRS) の二次元相関分析 (図 2) により、DRS 信号の帰属に成功しました。この結果、高リチウム塩濃度で生成する AGG が大きな空間スケールを持ち、特異なリチウムイオン伝導に重要な役割を果たすことを明らかにしました。

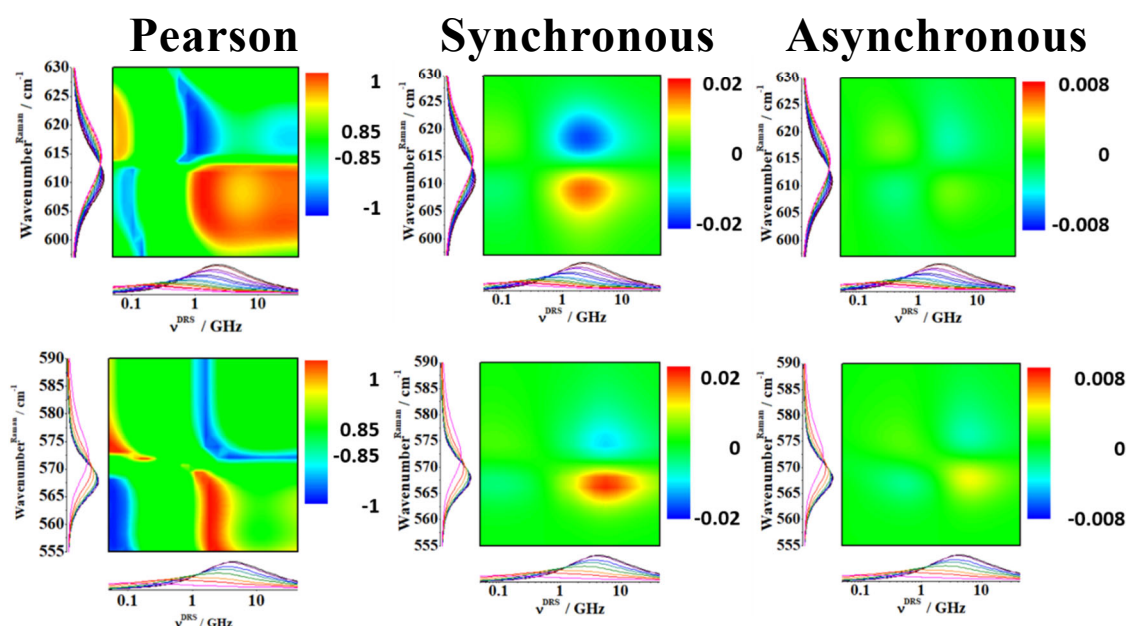


図 2 PS (上) と SL (下) 溶媒由来の Raman スペクトルと誘電緩和スペクトル (DRS) の二次元相関分析。赤と青色はそれぞれ正と負の相関が強いことを意味する。DRS の高波数側の緩和は、遊離溶媒に、中間周波数領域の緩和は、溶媒和イオンや接触イオン対 (CIP) に、低周波数側の緩和は CIP/会合体 (AGG) に帰属することができた。

IV. 今後の展開

SDGs や Society-5 の実現には、効率良く電気を蓄えることのできる、用途に合わせた次世代蓄電デバイスが望まれており、液体や固体の電解質を用いた次世代蓄電デバイスの開発が活発に行われています。今後の展望としては、液体と固体の中間ともいえるガラス形成液体電解質を用いた新たな蓄電デバイスの創成とその学理構築を目指します。

V. 研究成果の公表

本研究成果は、2024 年 6 月 10 日、イギリス王立化学会の物理化学誌「Faraday Discussions」のオンライン版に掲載されました。

論文タイトル：Speciation and dipole re-orientation dynamics of glass-forming liquid electrolytes: $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ mixtures of 1,3-propanesultone or tetrahydrothiophene-1,1-dioxide.

著者：Yasuhiro Umebayashi^{1,*}, Erika Otani¹, Hikari Watanabe², Jihae Han¹（新潟大学¹, 東京理科大学²）

DOI：10.1039/D4FD00050A

VI. 謝辞

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金（18H01994、18H03926、20H05663）、文部科学省科学研究費補助金（17J02361、20J02361、20J05663）、科学技術振興機構先端的低炭素技術研究開発事業革新的次世代電池特別推進研究（JST ALCA-SPRING）助成番号 JPMJAL1301、JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX）、JPMJGX23S0 の助成を受けて実施されたものです。

【用語解説】

- ※1 リチウム溶媒和イオン液体：リチウム塩とオリゴエーテルであるグライム溶媒との等モル混合物です。この液体中でリチウム塩の拡散は陰イオンのそれと等しいことから特異的なイオン伝導をします。
- ※2 Raman スペクトル：分子に高エネルギー光を照射すると、その分子が振動して生じるラマン散乱光を観測したものです。これから分子の構造に関する情報を得ることができます。
- ※3 会合体（Aggregate、AGG）：陰イオン中における負に帯電している原子はリチウムイオンと静電的相互相関により結合します。複数個のリチウムイオンと陰イオンが結合しているものを会合体と言います。
- ※4 誘電緩和スペクトル（DRS）：誘電緩和法はマイクロ波を用いて双極子再配向としての回転運動を観測し、時空スケール両方の情報が得られ、測定周波数における複素誘電率の値として得られます。

本件に関するお問い合わせ先

新潟大学自然科学系（理学部）数理物質科学系列

教授 梅林 泰宏（うめばやし やすひろ）

E-mail：yumescc@chem.sc.niigata-u.ac.jp