2012 年 9 月 20 日

リチウム電池用電解液の自己拡散係数と関連するデータ集
リチウム電池用有機電解液

Ion and Solvent Self-Diffusion Coefficients for Lithium Battery Electrolytes. Organic Solution Electrolytes.

早 水 紀 久 子（Kikuko Hayamizu）

はじめに

10 年以上にわたって電解質の NMR データを測定して論文発表してきたが、その数値データは私のパソコンの中に蓄積されている。ここでは、それらのデータを集めて公表することとした。測定データは常に誤差をふくみ、その誤差は装置の進歩や測定者の経験と熟練を積むことにより小さくすることはできても測定誤差ゼロというデータがあると私は考えていない。サンプルの方も溶媒や塩の純度、調製方法、変質など実験誤差を誘発する原因が存在する。ここに示すデータは細心の注意でサンプル調製を行い、注意深く測定したものであるが、初期の頃のデータは測定精度が不十分と思われるものも含まれている。それを知った上で、数値データの公表を行うことにした。誤差範囲を考慮すれば十分に意味をもっていると考えている。

リチウム電池に関する NEDO プロジェクト「分散型電池電力貯蔵技術開発、高能率未来型電池の研究、高分子系リチウム電池用材料の評価技術の研究」に 1995 年に参加して、NMR によるリチウム電池用電解質の研究を開始した。NMR 装置に磁場勾配印加用プローブを導入し、パルス磁場勾配法 NMR の測定法の研究をスタートした。リチウム、アニオン、溶媒の拡散係数が測定できるようになったのは 1997 年ごろである。電解質の自己拡散データを解析した最初の論文は高分子ゲル電解質の研究であり、1998 年に Solid State Ionics に発表した。電解液、高分子電解質、リン酸水溶液、イオン液体などを対象に十数年間にわたって約 30 報以上の研究論文を発表してきた。

その経験をインターネットで公開してある。
http://diffusion-nmr.jp/　からアクセスできる。

「PGSE-NMR 法による拡散現象測定の手引書（第三版）」
「PGSE-NMR 法による拡散測定の有機電解質への応用（第二版）」
「PGSE-NMR法によって測定する自己拡散係数のデータ精度（追加版）
　　―イオン液体、特にEMImTFSAを例にして―」

その英語版は
“On Accurate Measurements of Diffusion Coefficients by PGSE NMR Methods (Version 2) -Room-Temperature Ionic Liquids-“

リチウム二次電池研究開発では電解質は重要な開発要素であり、最近のプロジェクトでは多種多様な電解質が提案され実用化を目指した研究開発が行われている。しかしながら有機電解液の重要性が減じた訳ではない。ここでは我々が取得したデータのうちでリチウム電池開発の基礎データとして重要と考える拡散係数に絞って、リチウム電解液のデータを本ホームページのために再編集した。論文発表してあるデータにはその旨記載した。私のパソコンの中で眠り続けている数値データを公表しておけば、どなたかが役立てて下さると期待している。

上述のように拡散係数は多くの要因で変動する。NMR 測定の立場からいえば、測定温度、パルス磁場勾配、pulse field gradient (PFG)の calibration、対流効果の加算、測定条件の設定不良、サンプルの要因としては塩濃度の変動（サンプル調製だけでなく、溶媒の蒸発、水の混入など）が考えられる。また、初期の測定のデータの中には経験を積んだ今現在に眺めると精度が不十分と思うデータもあるが、電解液の寿命等を考えると再測定できない。実験誤差はあるが有用性は変わらないと考え、ここに記載することとした。同じ電解液と記述してあっても、異なった時期に電解液を入手して測定したデータが含まれているので、数値の相違は実験誤差としていただきたい。一連の測定(温度変化や塩濃度変化)ではスムーズの値が得られるようにみえるが、系統的に外れることもあるので注意が肝要である。また相互のデータ間の比やイオン伝導度との比較ではバラツキが大きくなっている場合もある。現在 PDF ファイルから数値データは Alt キーを利用して Copy/Paste できるので、本誌のデータは、例えば　4×10^{-10}　の代わりに　4E-10 と記している。

第 1 部は重要な有機電解液だけに限定した。第 2 部としてグライムなど高分子電解質の基礎になるデータを編集したいと考えている。測定初期のころの拡散係数測定用の NMR は JEOL-GSH-200 に Tecmag-Galaxy　システムを付属してマルチと H/F の PFG プローブ 2 本を用いて測定した。この時代の測定では S/N を上げるのに苦労した。最近の拡散測定は ^{1}H 周波数 270MHz で Tecmag-Apollo-NTNMR システムに JEOL 製の ^{19}F 測定も可能なマルチの PFG プローブ 1 本で行っている。Apollo のお陰で S/N は非常に改良している。

謝　　辞

基本的な電解液サンプルの多くとイオン伝導度などのデータは共同研究者である相原雄一博士から提供されたものである。NMR 屋の私が電解液関連のデータを数多く測定できたのは、提供されたサンプルが確かなもので且つ示唆に富んだものであったためである。ここに記して心から感謝する。

目　　次

はじめに
1. 純溶媒の性質 ……..6
表 1.1 代表的な溶媒の化学構造と略称
表 1.2　純溶媒の誘電率、粘性、自己拡散係数の測定値
図 1.1　溶媒の自己拡散係数（*D*）を粘性の逆数(1/η)でプロット

2.　17 種類のリチウム電解液の自己拡散係数 ……9
表 2.1　LiTFSA を溶解した 17 種の溶媒の電解液の拡散係数
図 2.1　イオンの拡散係数を溶媒の拡散係数でプロット
表 2.2　*R* 値と溶媒の拡散係数
図 2.2　*R* 値を溶媒の拡散係数でプロット
図 2.3　イオン伝導度とリチウムと TFSA の拡散係数との相関
図 2.4　解離の割合を溶媒の拡散係数でプロット
図 2.5　解離の割合を純溶媒の誘電率でプロット

3.　無限希釈度への外挿 ……16
表 3.1　$LiBF_4$ 電解液の希釈領域における拡散係数
表 3.2　LiTFSA 電解液の希釈領域における拡散係数
図 3.1　無限希釈領域での溶媒、Li、アニオン（TFSA & BF_4 ）の拡散係数の濃度依存性（30°C）
図 3.2　無限希釈領域での Li およびアニオン（TFSA & BF_4 ）の拡散係数を溶媒の拡散係数でプロット
表 3.3　4 種の電解液の希釈領域におけるイオン伝導度の測定値
図 3.3　4 種の電解液の希釈領域におけるイオン伝導率を塩濃度でプロット
表 3.4　4 種の電解液の希釈領域における当量イオン伝導度
図 3.4　4 種の電解液の希釈領域における当量イオン伝導度を塩濃度の平方根でプロット
表 3.5　４種の電解液の希釈領域で拡散係数から計算した当量イオン伝導度
図 3.5　無限希釈領域における電気化学測定と拡散係数から計算した 当量イオン伝導度を塩濃度の平方根でプロット　(a)　GBL 電解液　(b)　PC 電解液
図 3.6　解離の割合のリチウム塩濃度依存性
図 3.7　無限希釈度付近の *R* 値の塩濃度依存性
図 3.8　無限希釈度付近のリチウム輸率

4.　Li-TFSA の 1M 電解液　（PC, GBL, DEC） ……29
表 4.1　GBL, PC および DEC に 1M LiTFSA を溶解した電解液の拡散係数 D (m^2s^{-1})　の温度依存性 (10°C ~ 60°C)
図 4.1 GBL、PC および DEC に 1M LiTFSA を溶解した電解液の拡散係数 D (m^2s^{-1})　の温度依存性 (10°C ~ 60°C)
図 4.2　1M-LiTFSA の PC, GBL, DEC 電解液中での拡散係数の比較
図 4.3　イオンの拡散係数を溶媒の拡散係数でプロット
図 4.4　3 種の Li-TFSA 電解液において NMR から求めたリチウム輸率と *R* 値

5. LiTFSA をリチウム塩にした時の二液混合系（DEC-PC 系と DME- PC 系） ……35
表 5.1 二液混合液（リチウム塩無添加）の拡散係数（DEC-PC 系と DME-PC 系）
図 5.1 二液混合液(塩無添加係数)拡散係数を PC の割合でプロット
表 5.2 二液混合電解液のイオンと溶媒の拡散係数
図 5.2 二液混合電解液のイオン伝導度を PC の割合でプロット
図 5.3 二液混合系電解液における構成成分の *D* を PC のモル％でプロット
図 5.4 *R* 値を PC の割合でプロット
図 5.5 解離の割合を PC の割合でプロット

6. $LiPF_6$ の電解液（PC, EC, DEC）と LiTFSA 電解液との比較 …….40
表 6.1 1M-$LiPF_6$ の PC 電解液における拡散係数の温度変化(-30°C ~ 100°C)
図 6.1 1M-$LiPF_6$ の PC 電解液における拡散係数の温度変化をプロット(-30°C ~ 100°C)
図 6.2 PC 電解液における $LiPF_6$ と LiTFSA をリチウム塩にした時の比較 (30°C~80°C)
表 6.2 1M-$LiPF_6$ の EC 電解液における拡散係数の温度変化
図 6.3 1M-$LiPF_6$ の EC 電解液と PC 電解液における拡散係数の温度変化
表 6.3 1M-$LiPF_6$ および 1M-LiTFSA の DEC 電解液における拡散係数の温度変化
図 6.4 1M-LiTFSA と 1M-$LiPF_6$ の DEC 電解液における拡散係数の温度変化のプロット
図 6.5 1M-$LiPF_6$ および 1M-LiTFSA の DEC 電解液における拡散係数の温度変化（同時表示）
図 6.6 1M-$LiPF_6$ と LiTFSA の DEC 電解液においてイオンの拡散係数を DEC の拡散係数でプロット

7. 混合溶媒系 （PC-DEC-$LiPF_6$ 系と EC-DEC-$LiPF_6$ 系） ……47
表 7.1 2EC-8DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化(-40°C ~ 80°C)
図 7.1 2EC-8DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化
表 7.2 4EC-6DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化(-40°C ~ 80°C)
図 7.2 4EC-6DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化
表 7.3 6EC-4DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化(-40°C ~ 80°C)
図 7.3 6EC-4DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化
表 7.4 8EC-2DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化(-10°C ~ 80°C)
図 7.4 8EC-2DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化
Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)式によるフィット **……51**
表 7.5 4PC-6DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化(-40°C ~ 80°C)
図 7.5 4PC-6DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化
表 7.6 6PC-4DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化(-40°C ~ 80°C)
図 7.6 6PC-4DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化
表 7.7 80°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC, DEC-PC 混合電解液の EC(PC)の割合と拡散係数
図 7.7 80°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC,DEC-PC 電解液の拡散係数を EC(PC)の割合でプロット
表 7.8 30°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC, DEC-PC 混合電解液の EC(PC)の割合と拡散係数

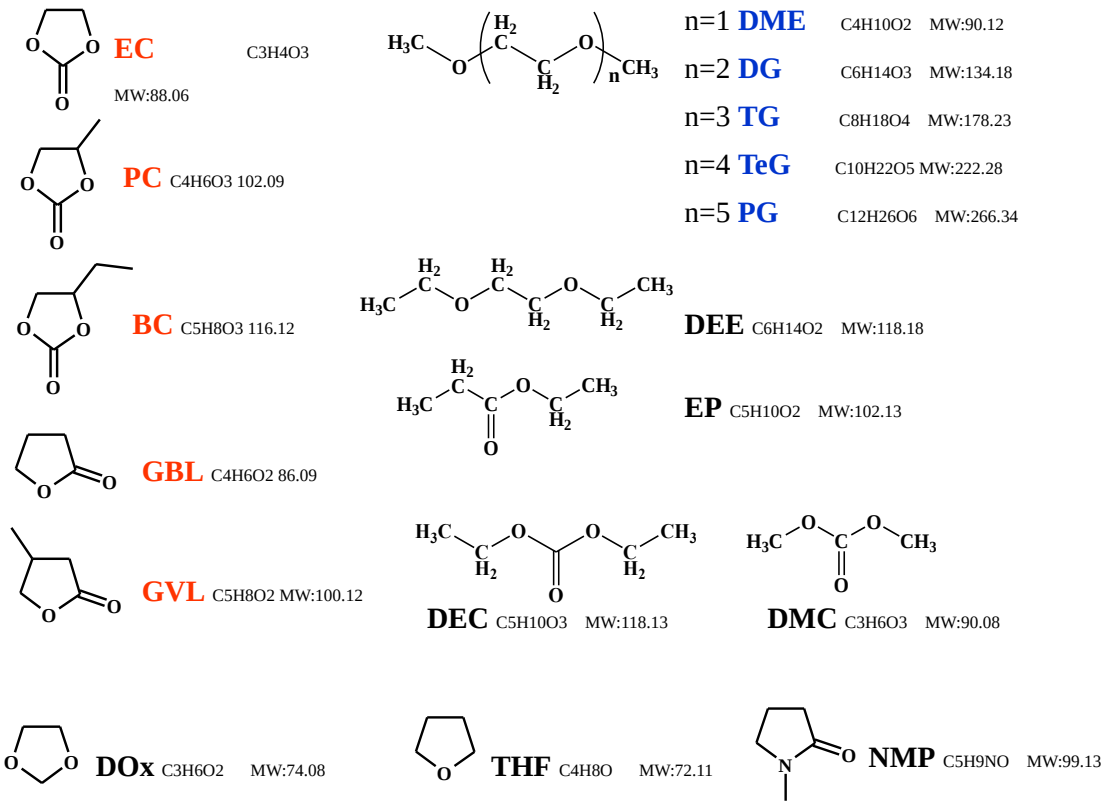
図 7.8　30°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC,DEC-PC 電解液での拡散係数を EC(PC)の割合でプロット
表 7.9　-10°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC,　DEC-PC 混合電解液での EC(PC)の割合と拡散係数
図 7.9　-10°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC,DEC-PC 電解液での拡散係数を EC(PC)の割合でプロット
図 7.10　DEC の拡散係数で Li, PF6, EC の拡散係数をプロット
図 7.11　30°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC 電解液の *R* 値を EC の割合でプロット
図 7.12　30°C におけるイオンの拡散係数を DEC(DEC=0 の時は PC）の拡散係数でプロット
図 7.13　30°C におけるイオン伝導度とイオン解離の割合を EC の mol%でプロット

8.　6 種類のリチウム塩の拡散係数　……..61
図 8.1　フッ素を含むアニオンの ^{19}F NMR スペクトル
図 8.2　$LiBF_4$ の重水溶液中の ^{11}B と ^{19}FNMR スペクトル
表 8.1　イオンと溶媒の基本的な性質
図 8.3　アニオンの分子量とﾌｧﾝﾃﾞﾙﾜｰﾙｽ半径との相関
表 8.2　イオン伝導度の濃度依存性
図 8.4　イオン伝導度の濃度依存性
表 8.3　当量イオン伝導度の濃度依存性
図 8.5　当量イオン伝導度の濃度依存性
表 8.4　アニオン、リチウムイオン、溶媒の拡散係数の濃度依存性
図 8.6　アニオン、リチウムイオン、溶媒の拡散係数の濃度依存性
図 8.7　イオンの拡散係数と溶媒の拡散係数の相関
図 8.8　イオン拡散半径についての考察
図 8.9　NMR から求めたリチウム輸率
図 8.10　イオン会合の割合の塩濃度依存性

９．二価リチウム塩の PC 溶液の拡散係数　……..72
表 9.1　アニオン、リチウムイオン、溶媒の拡散係数の温度依存性
図 9.1　アニオン、リチウムイオン、溶媒の拡散係数の温度依存性
図 9.2　拡散係数の濃度依存性
図 9.3　*R* 値の濃度と温度依存性
図 9.4　イオンの拡散係数と PC の拡散係数の相関
図 9.5　0.5M $Li_2B_{12}F_{12}$ の PC 溶液と 1M $LiPF_6$ の PC 溶液の比較
図 9.6　0.5M $Li_2B_{12}F_{12}$ のと 1M $LiPF_6$ の PC 溶液においてイオンの拡散係数を溶媒の拡散係数でプロット
図 9.7　0.5M $Li_2B_{12}F_{12}$ の PC 溶液と 1M $LiPF_6$ の PC 溶液の *R* 値

1　純溶媒の性質

表 1.1　代表的な溶媒の化学構造と略称　（赤字記載は解離促進溶媒）



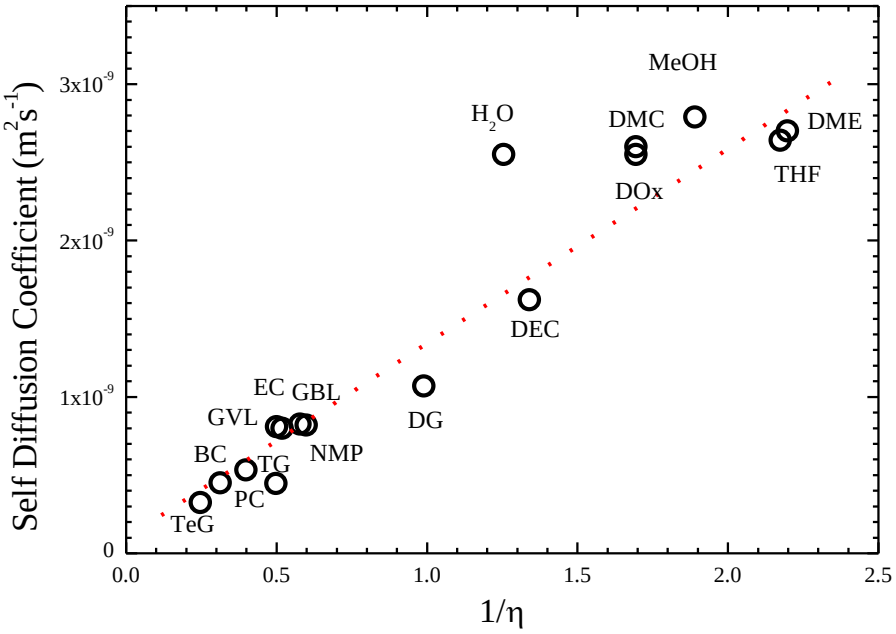
解説　実用系電解液では誘電率が高く塩の解離能は高いが粘度の大きな“解離促進溶媒”と、粘度は小さいが解離能の低い”低粘度溶媒“の混合系である。典型的なリチウム電解液の基本構成の一例は “EC-DEC-$LiPF_6$” であり、多様な目的で多様な成分を付加したり置き換えたりしている。

表 1.2 純溶媒の誘電率（25°C、文献値)、粘性（25°C、文献値)、自己拡散係数（30°C における測定値）

Solvent	Dielectric Constant	Viscosity (mPas)	Diffusion Coefficient D (m^2s^{-1})	Remarks
Temperature	25°C	25°C	30°C	
EC（ethylene carbonate）	40	1.93	8.00E-10	40°C
PC (propylene carbonate)	64.4	2.513	5.32E-10	
BC (butylene carbonate)	53	3.2	4.50E-10	
GBL (γ-butyrolactone)	39.1	1.73	8.25E-10	
GVL (methyl-γ-butyrolactone)	34	2	8.10E-10	
NMP (*N*-methylpyrrolidone)	32	1.67	8.20E-10	
PG (pentaglyme)	--	-	2.09E-10	
TeG (tetraglyme)	7.9	4.05	3.24E-10	
TG (triglyme)	7.51	2.01	4.45E-10	
DG (diglyme)	7.27	1.01	1.07E-09	
DEE(ethyleneglycoldiethylether)	--	-	1.50E-09	
DME (dimethoxyethane)	7.2	0.455	2.70E-09	
DOx (1,3-dioxolane)	7.1	0.59	2.55E-09	
THF (tetrahydrofuran)	7.4	0.46	2.64E-09	
EP (ethylpropionate)	--	-	1.70E-09	
DMC (dimethylcarbonate)	3.1	0.59	2.60E-09	
DEC (diethylcarbonate)	2.8	0.746	1.62E-09	
EMC (ethylmethylcarbonate)	2.9	0.7	-	
MeOH		0.529	2.79E-09	30°C
H_2O		0.797	2.55E-09	30°C

EC は 30°C で固体。

図 1.1 純溶媒の自己拡散係数（*D*）を粘性の逆数 (1/*η*) でプロット　（表 1.2）



自己拡散係数（*D*）と粘性（η）とは有名な Stokes-Einstein（SE）式で関連づけられている。

$$D = \frac{kT}{c\pi\eta a}$$

k : Boltzmann 定数　　$1.38\text{x}10^{-23}$　JK^{-1}

T : 絶対温度　　K

a : 拡散半径　　m　(~10^{-10}m = 10^{-1}nm = Å)

η : 粘度　　Pas

D : 拡散係数　　m^2s^{-1}

c = 6　(スティック条件、stick boundary condition)

c = 4　(スリップ条件、　slip boundary condition)

一般に *D* は 1 / *η*　に比例する。分子間相互作用がある場合や分子の形によってはずれが生じる。教科書には　*c* = 6　とされているが、実験的には多くの場合、*c* の値ははるかに小さくなる。

2. 17 種類のリチウム電解液の自己拡散係数

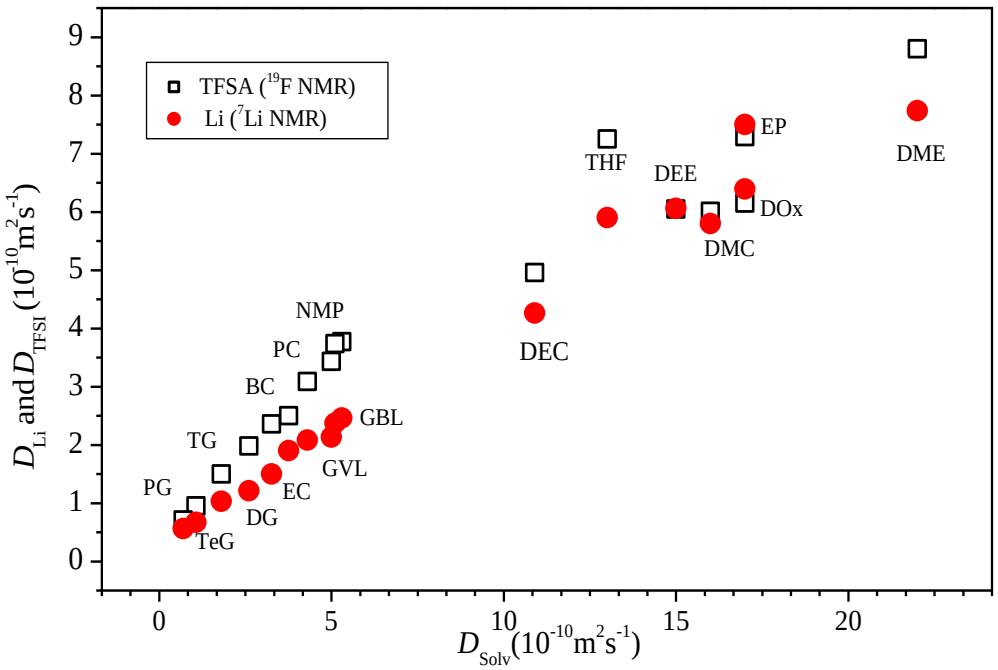
"Pulse-Gradient Spin-Echo ^{1}H, ^{7}Li, and ^{19}F NMR Diffusion and Ionic Conductivity Measurements of 14 Organic Electrolytes containing $LiN(SO_2CF_3)_2$", K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai and C. Garcia-Martinez, *J. Phys. Chem.* **B 103**, 519 (1999). "An evaluation method of liquid electrolytes for lithium batteries by the multinuclear pulsed-gradient spin-echo NMR: The diffusing radii of lithium ion and anions in organic solvents", K. Hayamizu and E. Akiba, *Electrochemistry* **71**, 1052 (2003).

表 2.1 LiTFSA を溶解した 17 種の溶媒の電解液の拡散係数

30°C で測定した時の溶媒 (^{1}H NMR)、リチウムイオン(^{7}Li NMR)とアニオン TFSA (^{19}F NMR) の拡散係数 D (m^2s^{-1}) (塩濃度; 溶媒：塩のモル比 20:1)

D (solvent)	*D* (TFSA)	*D* (Li)	Ionic Conductivity 10^{-3} Scm	Degree of dissociation	Solvent	Remarks
4.30E-10	3.09E-10	2.08E-10	8.27		EC	
3.26E-10	2.36E-10	1.50E-10	5.18	0.62	PC	
2.60E-10	1.98E-10	1.21E-10	3.48	0.64	BC	
5.30E-10	3.77E-10	2.46E-10	8.85	0.64	GBL	
5.00E-10	3.43E-10	2.13E-10	6.44	0.65	GVL	
5.10E-10	3.74E-10	2.37E-10	1.96	0.18	NMP	
1.50E-09	6.05E-10	6.06E-10	1.82	0.12	DEE	
1.70E-09	6.15E-10	6.39E-10	3.11	0.10	DOX	
1.30E-09	7.25E-10	5.90E-10	10.6	0.36	THF	
1.70E-09	7.29E-10	7.50E-10	6.65	0.27	EP	
1.60E-09	6.01E-10	5.80E-10	2.66	0.11	DMC	
1.09E-09	4.96E-10	4.26E-10			DEC	0.25M
2.20E-09	8.80E-10	7.74E-10	8.94	0.31	DME	
3.76E-10	2.50E-10	1.90E-10			DG	
1.80E-10	1.50E-10	1.03E-10			TG	
1.07E-10	9.50E-11	6.70E-11			TeG	
7.00E-11	7.10E-11	5.60E-11			PG	

図 2.1　リチウムイオンと TFSA の拡散係数を溶媒の拡散係数でプロット、溶媒の拡散係数は粘性と相関　(表 2.1)



解説　電解液の塩濃度が大きくなると粘度が大きくなることはよく知られている。電解液の粘性は溶媒の拡散係数に反映する。電解液において、溶媒の拡散係数 D_{solv} はアニオンの拡散係数 D_{anion} やリチウムの拡散係数　D_{Li} と比べて常に大きくなる。多くの場合 D_{solv} ＞　D_{anion} ＞　D_{Li} の順番であり、D_{anion}　と D_{Li}　は D_{solv} が大きくなると連動して大きくなっている。解離度が高い LiTFSA をリチウム塩として用いた場合には、溶媒の拡散係数がイオンの拡散係数を決めているといえる。電解液の粘度データがない時には D_{solv} を粘度の目安として用いることができる。

表 2.2　*R* 値と溶媒の拡散係数

Stokes-Einstein　（SE）の式　　$D = \dfrac{kT}{c\pi\eta r_s}$

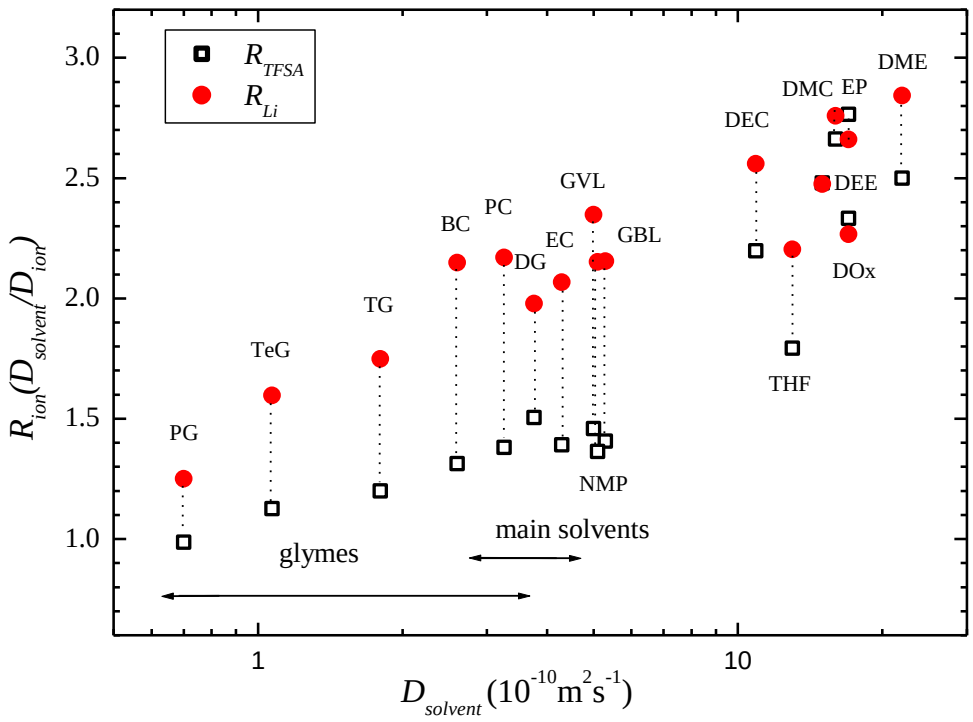
理論的、実験的に SE 式は広く議論され修飾された式が提案されているが、*D* と 1/η　の比例関係は広く認められている。また分子サイズが大きくなると *D* は小さくなることも知られている。温度があがれば *D* は大きくなるという物理現象も確かである。粘度は溶液のバルクの性質であり、拡散係数は個々の粒子の移動であり、バルクの性質ではない。PGSE-NMR では個々の粒子の拡散係数を別個に観測できる大きなメリットがある。しかも電解液の場合、溶媒は ^{1}HNMR、Li イオンは ^{7}LiNMR、アニオンは ^{19}FNMR(場合のよっては ^{11}BNMR)で独立して測定可能である。電解液の構成成分の拡散係数を別個に測定できたので、*D* と分子サイズの比例関係を利用して、*R*-パラメータを導入する。

$$D_{solv} = \frac{kT}{c\pi\eta r_s^{solv}} \qquad D_{ion} = \frac{kT}{c\pi\eta r_s^{ion}}, \qquad \boxed{R = \frac{D_{solv}}{D_{ion}} = \frac{r_s^{ion}}{r_s^{solv}}}$$

R(anion)と *R*(Li)は溶媒を基準とした時のアニオンと Li のサイズの大きさの目安になる。溶媒和して見かけのサイズが大きくなったときにも、イオンの拡散サイズを考えることができる。（表 2. 2 は表 2. 1 から作成）

D　(solvent)	*R*(anion)	*R*(Li)	
4.30E-10	1.39	2.07	EC
3.26E-10	1.38	2.17	PC
2.60E-10	1.31	2.15	BC
5.30E-10	1.41	2.15	GBL
5.00E-10	1.46	2.35	GVL
5.10E-10	1.36	2.15	NMP
1.50E-09	2.48	2.48	DEE
1.70E-09	2.76	2.66	DOX
1.30E-09	1.79	2.20	THF
1.70E-09	2.33	2.27	EP
1.60E-09	2.66	2.76	DMC
1.09E-09	2.20	2.56	DEC
2.20E-09	2.50	2.84	DME
3.76E-10	1.50	1.98	DG
1.80E-10	1.20	1.75	TG
1.07E-10	1.13	1.60	TeG
7.00E-11	0.99	1.25	PG

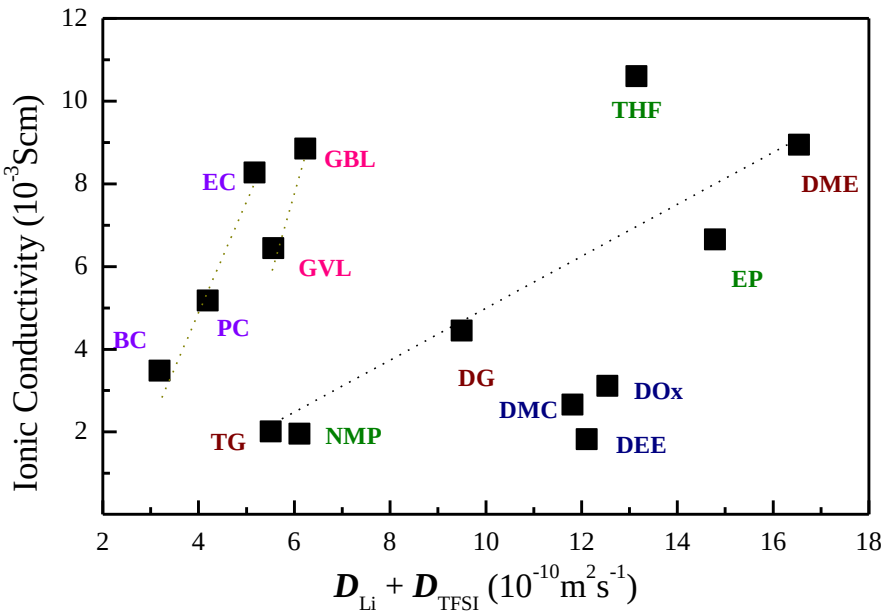
図 2.2　*R* 値を溶媒の拡散係数でプロット (表 2.2)



解説　溶媒の拡散係数（粘度に逆比例）に対してアニオンとリチウムの *R* 値をプロットした。*R* 値は溶媒を基準にした拡散イオンの半径の目安になる。例えば、リチウム電解液で普遍的に考察されている PC 溶液では R_{Li} は 2.12 付近であり、R_{TFSA} は 1.38　である。PC と TFSA のヴァンデルワールス半径はそれぞれ 0.276 nm と 0.325 nm と MO の計算から算出されている。この値を用いると、TFSA の半径／PC の半径 = 0.325/0.276 ＝ 1.18 となり、測定値と類似した値になっている。一方 Li の原子半径は小さく、実験値は Li が PC を引き連れて拡散していることを示している。R_{Li}＝2 以上になれば溶媒がおよそ 2 個ついているともいえる。ただイオン会合があるならば、PC-Li-TFSA の寄与が考えられるので、溶媒和数が単純に２とはいいきれない。さらに、溶媒は溶媒和したサイトと溶媒和のないバルクのサイトと間の交換があるので入れ替わっている。低粘度で極性の小さい溶媒の時、R_{Li} と R_{TFSA} が類似した値で大きくなっているのはイオン解離しないで会合している状態に溶媒が取り囲んでいる可能性がある。

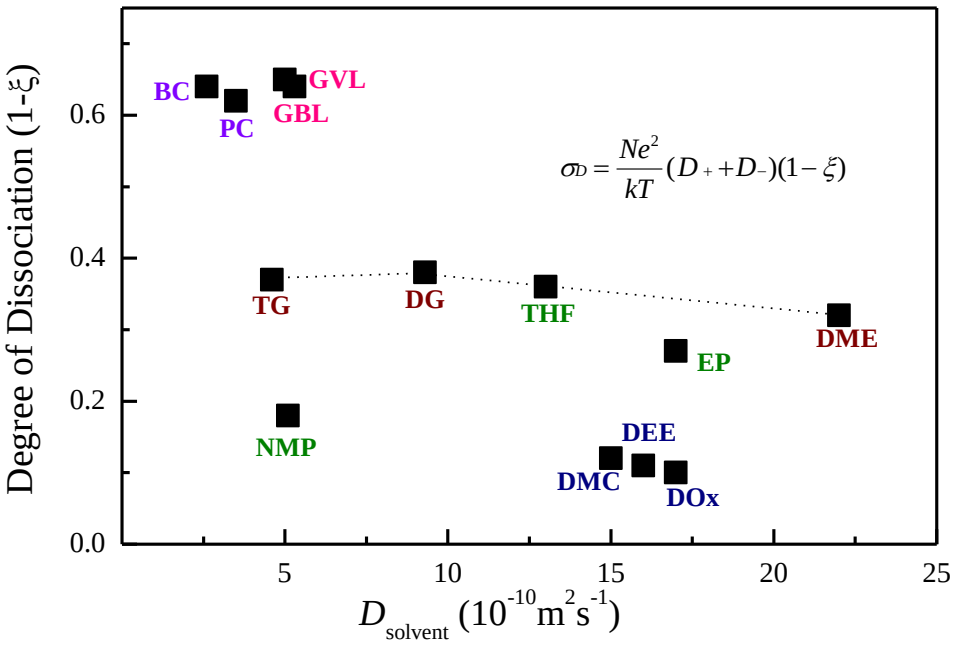
ヴァンデルワールス半径：M. Ue, *J. Electrochem. Soc.* **143**, L270 (1996).

図 2.3 イオン伝導度とリチウムと TFSA の拡散係数との相関



解説　イオン伝導度は電荷をもつイオン数にイオンの速度の積と定義される。イオンの速度はカチオンとアニオンの拡散係数と密接な関係があるので、イオン伝導度を（$D_{Li} + D_{TFSA}$）でプロットした。EC, PC, GBL の集団、グライム（TG, DG, DME）、DMC, DEE, DOx の集団にわかれる。NMP と THF は独自の位置にプロットされる。なおこの図は 1999 年の論文からとったものであり、表 2.1 は新しいデータを付け加えている.

図 2.4　解離の割合を溶媒の拡散係数でプロット



解説：イオン伝導度とイオンの拡散係数の関係は古典的な Nernst-Einstein（NE）式で説明されている。

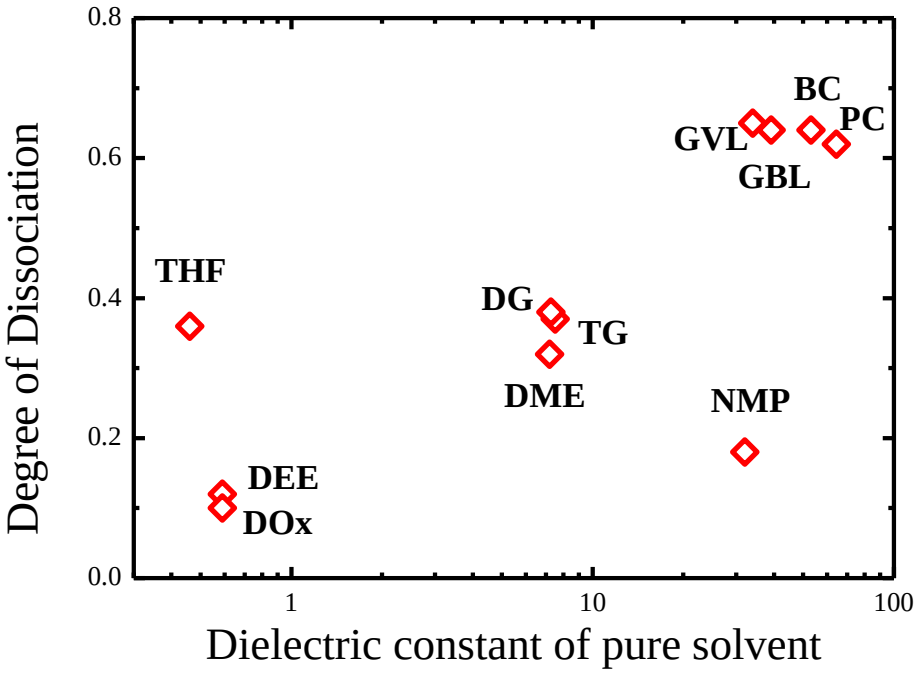
$$\sigma_{NE} = \frac{e_0^2 N}{kT}(D_+ + D_-)$$

この式の妥当性については次節で詳しく論述してある。ここでは拡散係数の実験値とイオン伝導度の測定値からイオン解離の割合を求めた結果を電解液溶媒の拡散係数でプロットした。ここで、イオン解離の割合 ξ は以下の式で求めた。

$$\sigma_{imp} = \frac{e_0^2 N}{kT}(D_{Lithium} + D_{Anion})(1-\xi)$$

溶媒の拡散係数は粘度の逆数と関連すると考えてよいであろう。ここでは解離を促進する溶媒ではイオン解離の割合が大きく粘性（$D_{solvent}$ の逆数に比例）も多きことがわかる。グライム系列にあっては粘度が大きく変化しても解離の割合の変化は小さい。NMP は粘度が大きくても解離を促進しないが、THF はグライム系列と類似したイオン解離能がある。

図 2.5 解離の割合を純溶媒の誘電率でプロット



解説

溶媒の極性はイオン解離に大きく関係することがわかっている。溶媒の誘電率（文献値）でイオン解離の割合をプロットした。解離促進溶媒では確かに誘電率とイオン解離の割合が大きい。DEE や DOx のような低粘度溶媒では誘電率、解離の割合とも小さい。グライム系溶媒では溶媒分子の大きさと誘電率との間に相関は小さく、また解離の割合も類似した値になる。粘度からみると DME, DG, TG は異なった値となるので、イオン解離のメカニズムが異なるのであろう。NMP は誘電率も粘度も大きいがイオン解離能は小さい。THF の誘電率はグライムより小さいがグライムと類似したイオン解離能がある。

3. 無限希釈度への外挿

"Ionic Conduction and Self-Diffusion near Infinitesimal Concentration in Lithium Salt-Organic Solvent Electrolytes." Y. Aihara, K. Sugimoto, W. S. Price, and K. Hayamizu, *J. Chem. Phys.* **113**, 1981 (2000).

電気化学的に観測しているイオン伝導度と NMR で測定するイオンの拡散係数とが相関することを確かめるために、イオン会合が小さくなる無限希釈度へデータを外挿した。本実験はイオン伝導度とイオン拡散係数の理論的式である Nernst-Einstein（NE）式を実験的に検証することを目的とした。無限希釈度は NE 式導出の前提条件である。

$$\sigma_{NE} = \frac{e_0^2 N}{kT}(D_+ + D_-)$$

ここで e_0　素電荷（1.602×10^{-19} C）、k は Boltzmann 定数（1.380×10^{-23} JK^{-1}）、N は Avogadro 数（6.022×10^{23} mol^{-1}）である。

イオン伝導度は電荷をもつイオンを測定しており、NMR では電荷の有無を見分けることはできない。主溶媒である GBL と PC を用いて、GBL-$LiBF_4$ 系、GBL-LiTFSA 系、PC-$LiBF_4$ 系と PC-LiTFSA 系の 4 種類の電解液を作成して、イオン伝導度と Li、アニオン、溶媒の拡散係数を測定した。

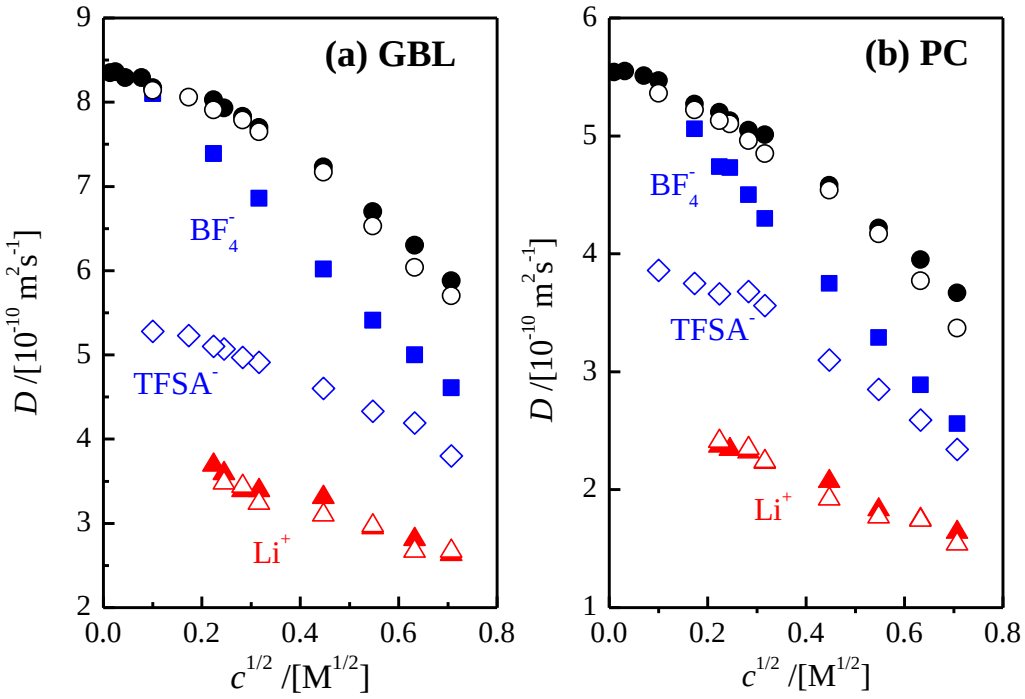
表 3.1　Li-BF_4 電解液の希釈領域における拡散係数 D (m^{2}s^{-1}) (30°C)
（溶媒は GBL と PC）

	GBL-$LiBF_4$			PC-$LiBF_4$		
Concentration (M)	GBL	BF_4	Li	PC	BF_4	Li
0.5	6.30E-10	4.61E-10	2.63E-10	3.67E-10	2.56E-10	1.64E-10
0.4	6.70E-10	5.00E-10	2.81E-10	3.95E-10	2.89E-10	1.75E-10
0.3	7.23E-10	5.41E-10	2.95E-10	4.22E-10	3.29E-10	1.83E-10
0.2	7.70E-10	6.02E-10	3.31E-10	4.58E-10	3.75E-10	2.07E-10
0.1	7.83E-10	6.86E-10	3.39E-10	5.01E-10	4.30E-10	2.23E-10
0.08	7.93E-10		3.39E-10	5.05E-10	4.50E-10	2.32E-10
0.06	8.03E-10		3.59E-10	5.13E-10	4.73E-10	2.34E-10
0.05	--	7.39E-10	3.69E-10	5.20E-10	4.74E-10	2.37E-10
0.03	8.17E-10	--		5.27E-10	5.06E-10	
0.01	8.29E-10	8.10E-10		5.47E-10		
0.005	8.29E-10			5.51E-10		
1.00E-03	8.35E-10			5.55E-10		
1.00E-04	8.36E-10			5.54E-10		

表 3.2　Li-TFSA 電解液の希釈領域における拡散係数 D (m^2s^{-1}) (30°C)
（溶媒は GBL と PC）

	GBL-LiTFSA			PC-LiTFSA		
Concentration (M)	GBL	TFSA	Li	PC	TFSA	Li
1	3.48E-10	2.17E-10	1.61E-10	1.98E-10	1.27E-10	9.40E-11
0.5	5.70E-10	3.80E-10	2.67E-10	3.37E-10	2.34E-10	1.54E-10
0.4	6.04E-10	4.19E-10	2.67E-10	3.77E-10	2.59E-10	1.74E-10
0.3	6.53E-10	4.33E-10	2.97E-10	4.17E-10	2.85E-10	1.77E-10
0.2	7.17E-10	4.60E-10	3.10E-10	4.54E-10	3.10E-10	1.92E-10
0.1	7.65E-10	4.91E-10	3.24E-10	4.85E-10	3.56E-10	2.24E-10
0.08	7.79E-10	4.97E-10	3.44E-10	4.96E-10	3.68E-10	2.35E-10
0.06		5.07E-10	3.48E-10	5.10E-10		
0.05	7.91E-10	5.10E-10		5.13E-10	3.66E-10	2.41E-10
0.03	8.06E-10	5.23E-10		5.22E-10	3.75E-10	
0.01	8.14E-10	5.28E-10		5.36E-10	3.86E-10	

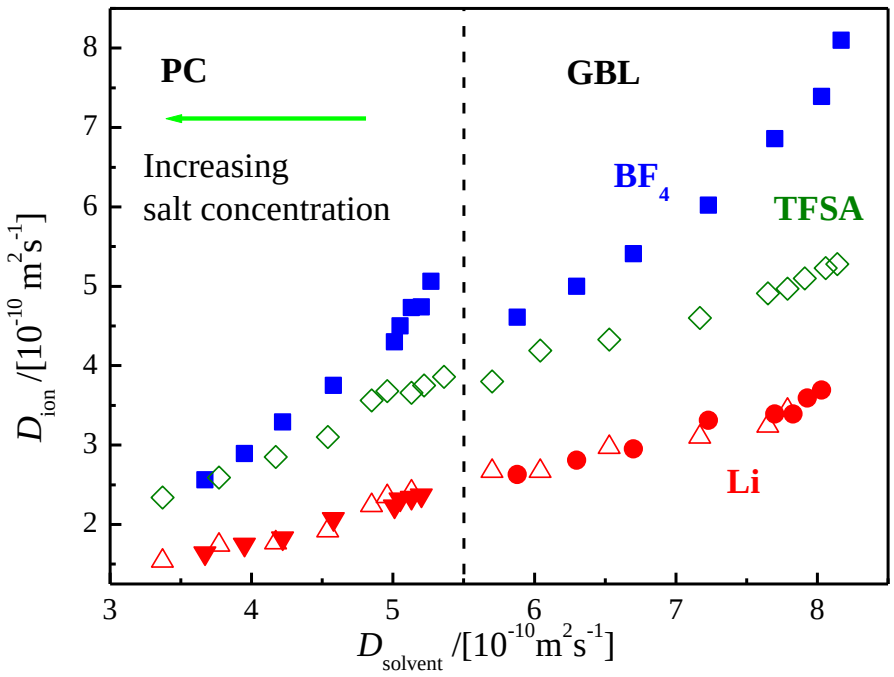
図 3.1　無限希釈領域での溶媒、Li、アニオン（TFSA & BF_4）の拡散係数のリチウム塩濃度依存（30°C）



解説

1. 溶媒の拡散係数は塩濃度の増加とともに減少する。GBL、PC ともに $D_{solvent}$ の塩の種類（Li-TFSA,　Li-BF_4）による変動は僅かである。
2. Li の拡散係数　D_{Li}　も塩濃度が増加すると小さくなるが、アニオンの種類による依存性は小さい。
3. BF_4 の拡散係数は無限希釈に近づくにつれて急激に大きくなる。TFSA の拡散係数の塩濃度依存性は滑らかである。後述のように、BF_4 は塩濃度とともにイオン会合が増える。

図 3.2　無限希釈領域での Li およびアニオン（TFSA & BF_4 ）の拡散係数を溶媒の拡散係数でプロット



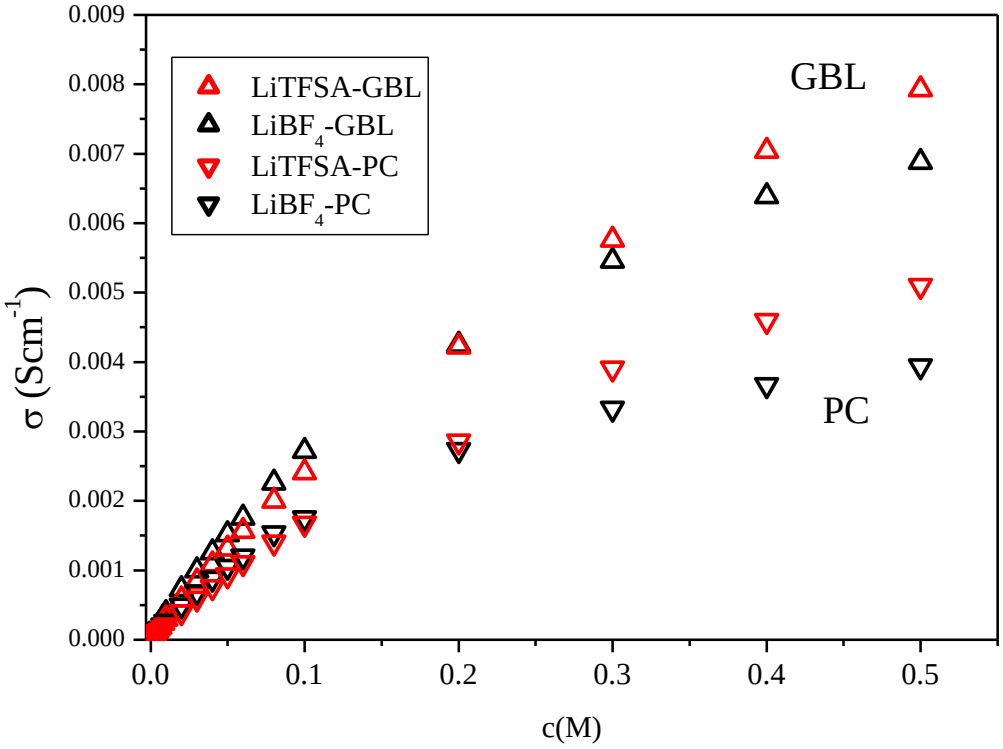
解説　Li イオンおよび BF_4 と TFSA の拡散係数を溶媒の拡散係数でプロットした。イオンの拡散係数は溶媒の拡散係数とよく相関していることがわかる。イオン濃度が大きくなると粘度も増大することはよく知られているが溶媒の拡散係数でも同じことがいえる。意図したわけではないが、粘度の低い GBL 電解液と粘度の大きい PC 電解液のデータが別の領域に入っているように見える。ここで注目すべきことは、塩濃度が小さくなると BF_4 の拡散係数は TFSA の拡散係数と比べると非常に大きくなることである。BF_4 と TFSA のファンデルワールス半径はそれぞれ 0.229 nm と 0.325 nm と発表されているので拡散半径の比は 1.4 である。希薄領域で BF_4 と TFSA の拡散係数の比は GBL の時 1.45、PC の時は　1.52　である。アニオンの拡散係数は希釈領域ではイオン半径をよく反映していることが解る。塩濃度が大きくなると半径の小さい BF_4 は大きな TFSA と同じくらいの拡散係数値になる。塩濃度が大きくなると BF_4 は会合することが知られているが、溶媒の種類によりその様子は若干異なることが推測できる。

ファンデルワールス半径：M. Ue, *J. Electrochem. Soc.* **143**, L270 (1996).

表 **3.3**　4 種の電解液の希釈領域におけるイオン伝導度の測定値 (30°C)（Scm^{-1})

c (M)	$c^{1/2}$	GBL-$LiBF_4$	GBL-LiTFSA	PC-$LiBF_4$	PC-LiTFSA
1E-3	0.03162	4.38E-5	3.288E-5	2.925E-5	2.347E-5
0.002	0.04472	8.58E-5	6.548E-5	5.747E-5	4.515E-5
0.003	0.05477	1.25E-4	9.645E-5	8.369E-5	6.745E-5
0.004	0.06325	1.68E-4	1.278E-4	1.109E-4	9.04E-5
0.005	0.07071	2.02E-4	1.575E-4	1.342E-4	1.104E-4
0.006	0.07746	2.42E-4	1.871E-4	1.604E-4	1.296E-4
0.008	0.08944	3.16E-4	2.457E-4	2.097E-4	1.723E-4
0.01	0.1	3.81E-4	3.03E-4	2.585E-4	2.046E-4
0.02	0.14142	7.26E-4	5.775E-4	4.943E-4	3.958E-4
0.03	0.17321	1E-3	8.415E-4	6.853E-4	5.924E-4
0.04	0.2	0.00126	0.00108	8.802E-4	7.604E-4
0.05	0.22361	0.00152	0.00131	0.00105	9.273E-4
0.06	0.24495	0.00176	0.00157	0.0012	0.00111
0.08	0.28284	0.00226	0.002	0.00153	0.0014
0.1	0.31623	0.00272	0.00241	0.00175	0.00167
0.2	0.44721	0.00425	0.00422	0.00273	0.00286
0.3	0.54772	0.00546	0.00576	0.00333	0.00391
0.4	0.63246	0.00639	0.00704	0.00367	0.00459
0.5	0.70711	0.00688	0.00793	0.00394	0.00509

図 3.3　4 種の電解液の希釈領域におけるイオン伝導度　(Scm^{-1})　を塩濃度でプロット　(表 3.3)



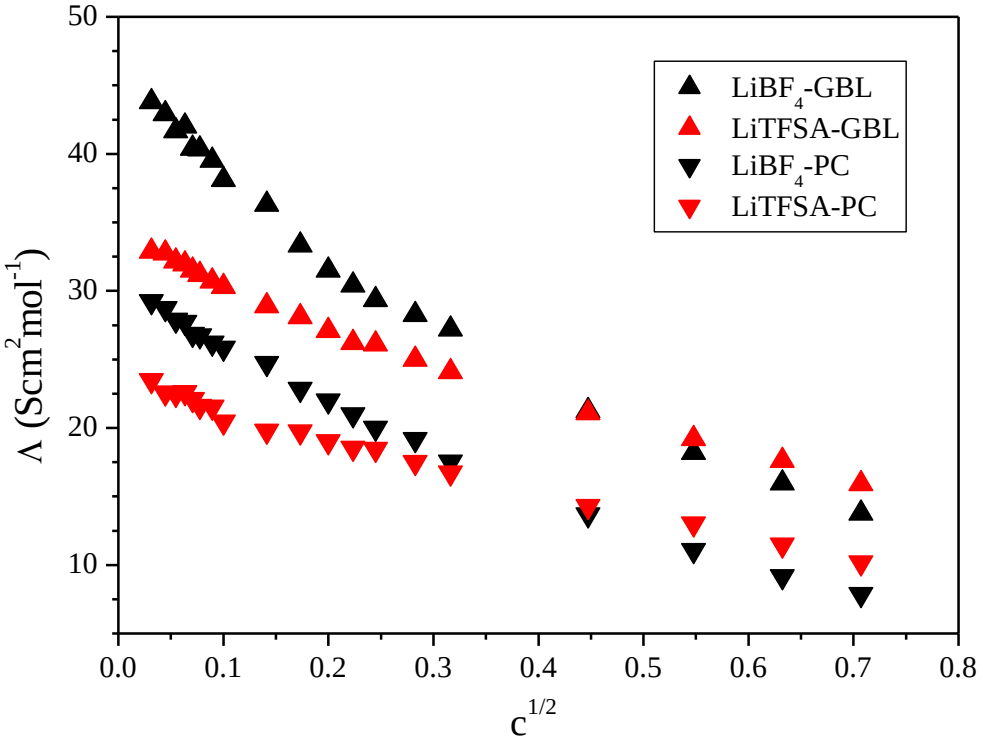
解説　同じ塩濃度であるならば、GBL 電解液の方が大きなイオン伝導度を示す。また無限希釈度近辺では Li-BF_4 溶液の方が Li-TFSA 溶液より大きなイオン伝導度を持つが、塩濃度が 0.2M 付近から大きくなるとイオン伝導度は逆転して Li-TFSA の方が大きなイオン伝導度を与える。BF_4 は濃度が大きくなるとイオン会合を形成することが知られている。

表 3.4　４種の電解液の希釈領域における電気化学測定値から求めた当量イオン伝導度　(Scm^2mol^{-1})

注：$\Lambda(Scm^2mol^{-1}) = \sigma(Scm^{-1}) / M(mol/1000cm^{-3})$　（SI 単位では Sm^2mol^{-1}）

c (M)	$c^{1/2}$	GBL-$LiBF_4$	GBL-LiTFSA	PC-$LiBF_4$	PC-LiTFSA
1E-3	0.03162	43.8	32.9	29.25	23.5
0.002	0.04472	42.9	32.7	28.7	22.6
0.003	0.05477	41.7	32.2	27.9	22.5
0.004	0.06325	42.0	31.9	27.7	22.6
0.005	0.07071	40.4	31.5	26.85	22.1
0.006	0.07746	40.3	31.2	26.7	21.6
0.008	0.08944	39.5	30.7	26.2	21.5
0.01	0.1	38.1	30.3	25.85	20.5
0.02	0.14142	36.3	28.9	24.7	19.8
0.03	0.17321	33.3	28.1	22.8	19.7
0.04	0.2	31.5	27.1	22.0	19.0
0.05	0.22361	30.4	26.2	21.0	18.5
0.06	0.24495	29.3	26.1	20.0	18.5
0.08	0.28284	28.25	25.0	19.2	17.5
0.1	0.31623	27.2	24.1	17.5	16.7
0.2	0.44721	21.25	21.1	13.7	14.3
0.3	0.54772	18.2	19.2	11.1	13.0
0.4	0.63246	16.0	17.6	9.18	11.5
0.5	0.70711	13.8	15.9	7.88	10.2

図 3.4　4 種の電解液の希釈領域における当量イオン伝導度　(Scm^2mol^{-1})を塩濃度の平方根でプロット（電気化学測定結果）



解説　イオン伝導度の測定値は電荷をもつイオン数とその移動速度の積と定義されている。当量イオン伝導度では単位体積($1cm^3$)中に存在するイオン数で規格化することによって、個々のイオンの移動速度に相当する量になっている。塩濃度が大きくなるとイオンの移動速度は小さくなる。

表 3.5　４種の電解液の希釈領域での NMR で測定した拡散係数から計算した当量イオン伝導度　Λ_{NMR}（Scm^2mol^{-1}）

$$\sigma_{NE} = \frac{e_0^2 N}{kT}(D_{Lithium} + D_{Anion})$$ （Nernst-Einstein 式）

e_0　素電荷　1.602×10^{-19}　C

k　Boltzmann 定数　（1.380×10^{-23}　JK^{-1}）

N　Avogadro 数　6.022×10^{23} mol^{-1}

c (M)	$c^{1/2}$	GBL-$LiBF_4$	GBL-LiTFSA	PC-$LiBF_4$	PC-LiTFSA
0.05	0.22361	40.9	--	25.3	21.0
0.06	0.24495	--	31.4	25.3	--
0.08	0.28284	--	30.9	24.5	21.0
0.1	0.31623	37.7	30.1	23.5	20.3
0.2	0.44721	34.4	28.4	21.0	17.6
0.3	0.54772	30.9	27.0	18.5	16.2
0.4	0.63246	28.8	25.3	16.8	15.3
0.5	0.70711	25.9	23.9	15.3	13.7

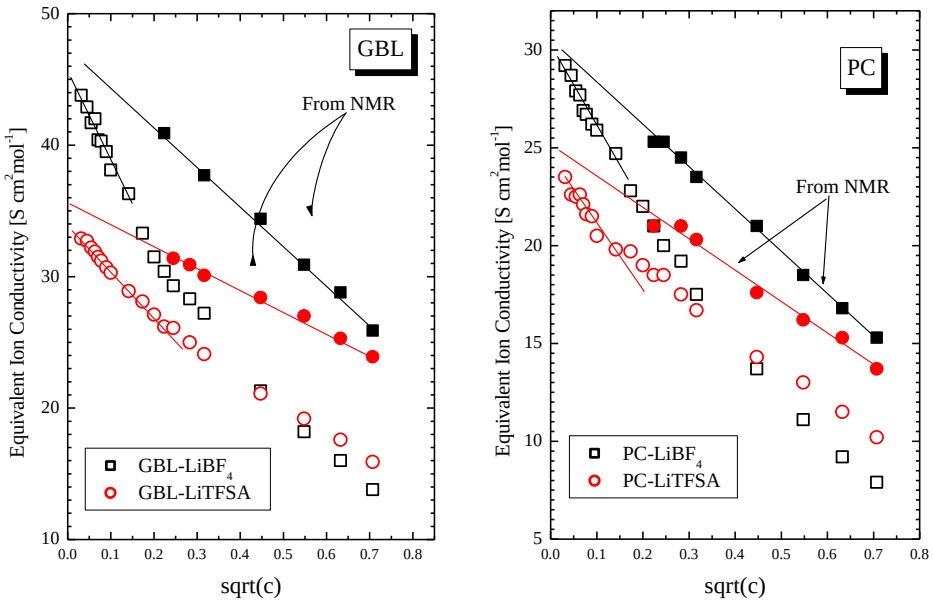
注：拡散係数は m^2s^{-1} から cm^2s^{-1} の単位に変換して計算してある。
SI 単位で統一するならば、当量イオン伝導度も　Sm^2mol^{-1}　にする。

余談　電気化学では cm の単位で測定がおこなわれているため、拡散係数も cm^2s^{-1} の単位を使う場合が多い。m^2s^{-1} とは 10^4 で換算すればよい。

詳しい計算法は下記の解説を参照のこと。

“電気化学:測定と解析のでびき　NMR 法―電気化学パラメータとの相関”
早水紀久子、相原雄一、*Electrochemistry*　(電気化学および工業物理化学)
Vol. 75, No.1 , 75-79 (2007).

図 3.5　無限希釈領域における電気化学測定と拡散係数から計算した 当量イオン伝導度を塩濃度の平方根でプロット



以上をまとめて無限希釈度へ外挿した時の等量イオン伝導度は次の表になる。
即ち無限希釈であれば NE の式は有機溶媒にリチウム塩をドープした系、即ちリチウム電池用有機電解液の場合にも成立する。NMR で測定した拡散係数の正当性を実証した重要な実験である。なお、リチウム塩濃度が大きくなると BF_4 電解液と TFSA 電解液の電気化学測定から得られた当量伝導度が逆転するのは、BF_4 イオンはイオン会合が大きくなるためと考えられる。

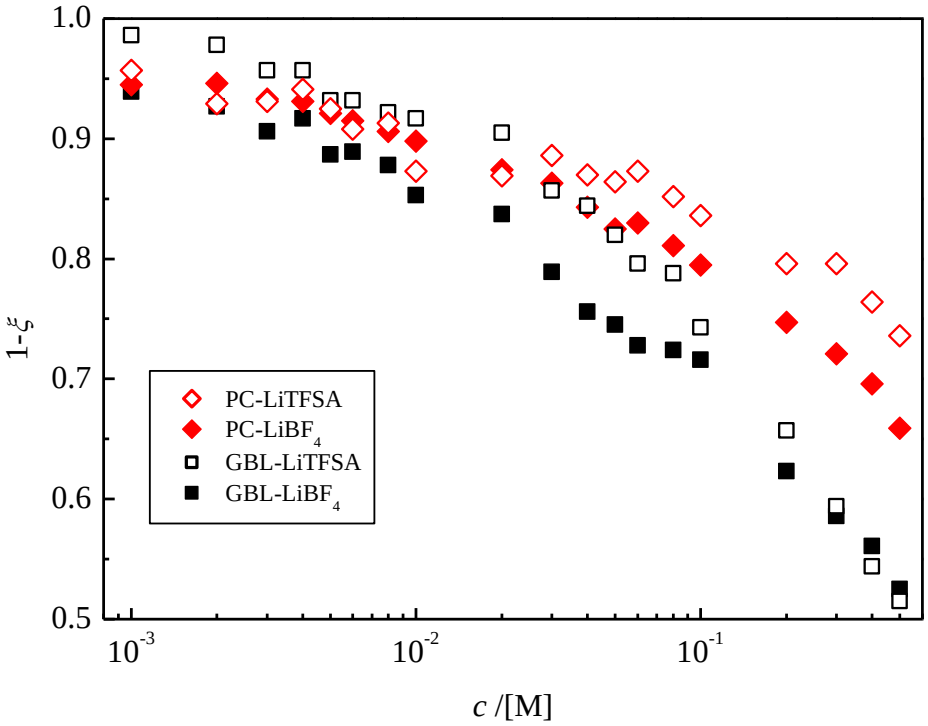
無限希釈度へ外挿した時の当量イオン伝導度　（$10^{-4}Sm^2mol^{-1}$）

	AC 電気化学測定 Kohlrasch	**NMR 拡散測定** Nernst-Einstein
GBL-$LiBF_4$	46.5	47.6
GBL-LiTFSA	34.4	35.3
PC-$LiBF_4$	30.9	30.4
PC-LiTFSA	24.6	25.0

図 3.6　解離の割合のリチウム塩濃度依存性

$$\sigma_{imp} = \frac{e_0^2 N}{kT}(D_{Lithium} + D_{Anion})(1-\xi)$$

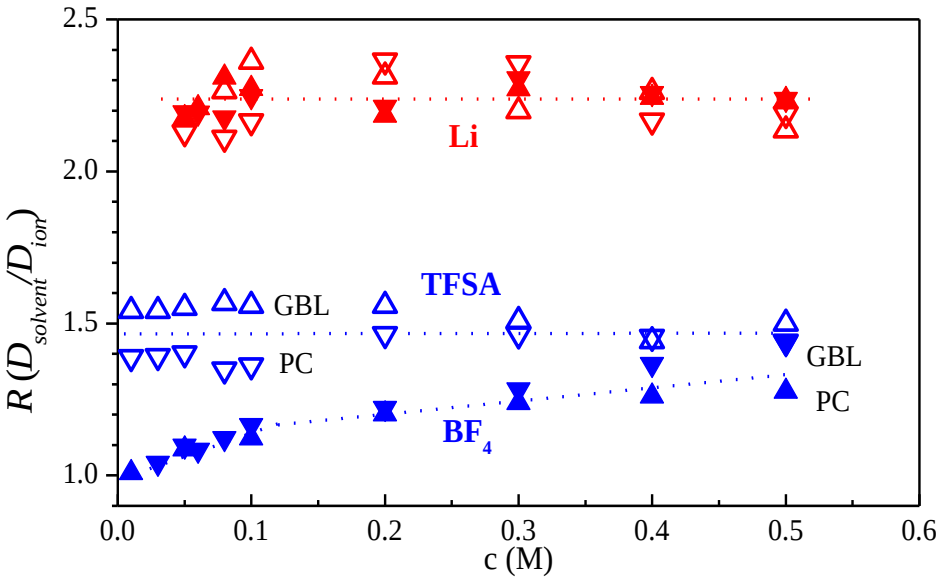
解離の割合 1 -ξ = $\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$ と定義する。 ξ はイオン会合の割合となり、無限希釈度へ外挿すると ξ= 0 となる。イオン伝導度は電荷をもつイオンを測定するが、NMR では電荷をもつイオンと中性のイオンを区別できず Λ_{NE} は電気化学測定のΛ_{imp} より大きな値になる。 1 -ξ を塩濃度でプロットした。



解説　イオン解離の割合は塩濃度が増加すると小さくなる。言い換えると、塩濃度が増加すれば Li と TFSA の会合の割合が大きくなる。図から解るように無限希釈度付近では Li-TFSA-PC でイオン解離の割合がもっとも大きくなる。濃度が大きくなると一般的に Li-TFSA の方が Li-BF_4 より解離の割合は大きくなり、同様に PC 電解液の方が GBL 電解液より解離の割合が大きい。

図 3.7　無限希釈度付近の *R* 値を塩濃度でプロット

$$R = \frac{D_{solv}}{D_{ion}} = \frac{r_s^{ion}}{r_s^{solv}}$$



解説　*R* 値はイオンの溶媒と比較した時の拡散半径の目安になる。MO の計算値では

TFSA:0.325 nm　BF_4:0.229 nm　PC:0.276 nm、　GBL:0.268 nm

であるので、イオンサイズの比を計算すると、

$r_{TFSA}/r_{PC}=1.1_8$　$r_{TFSA}/r_{GBL}=1.2_1$　$r_{BF4}/r_{PC}=0.83$　$r_{BF4}/r_{GBL}=0.85$

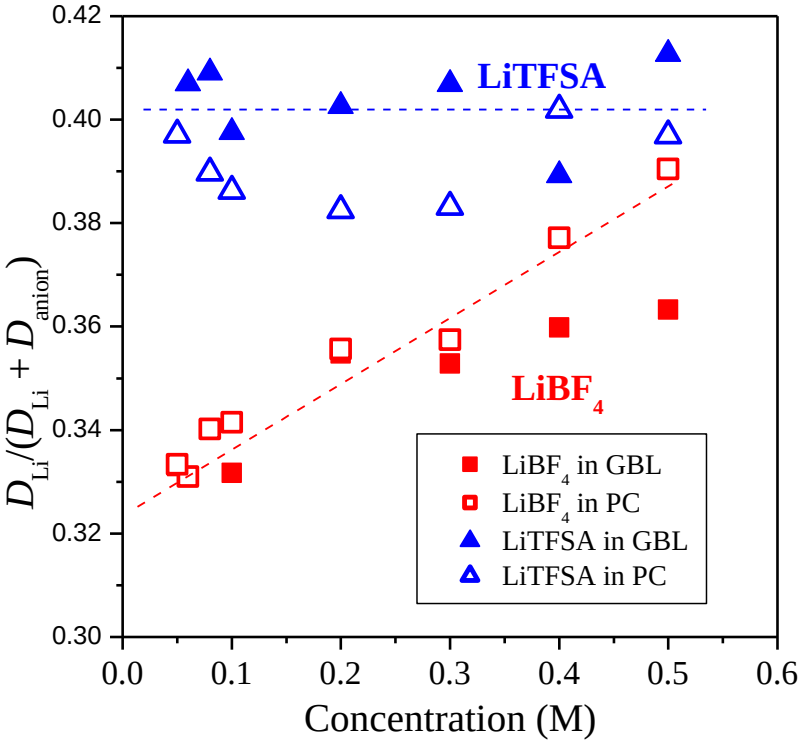
となる。NMR から求めた *R* 値の実験値は MO の計算値が推定するイオンサイズの比と比べると一般的に少し大きくなるが、相対的な関係はよく一致している。無限希釈度付近では MO のファンデルワールス半径からの計算値との整合性はアニオンでは非常に良好である。

Li の溶媒和に塩濃度依存性はないことが実験的に示されている。

ファンデルワールス半径の計算値

M. Ue, J. Electrochem. Soc. 143, L270 (1996).

図 3.8　無限希釈度付近のリチウム輸率を塩濃度でプロット



NMR によるリチウム輸率 $= D_{Li} / (D_{Li} + D_{anion})$

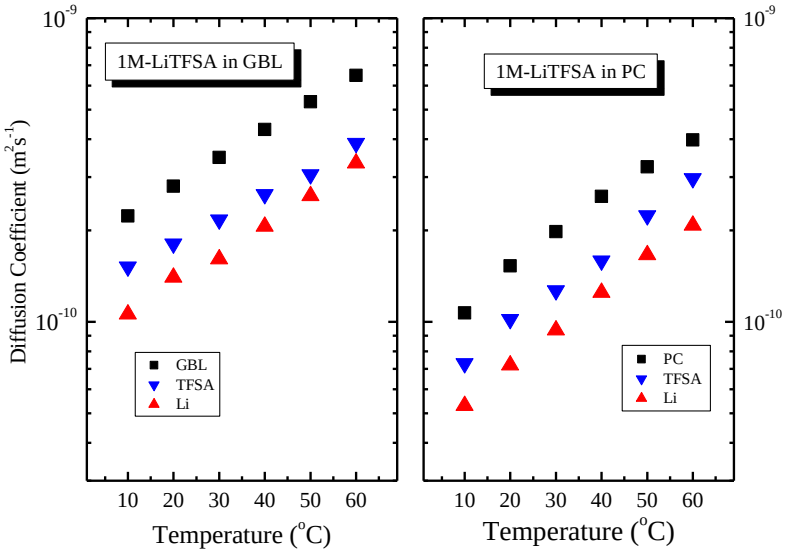
解説　LiTFSA ではリチウム輸率に塩濃度依存性は見られない。
$LiBF_4$ では BF_4 の拡散係数が希釈時に大きくなるので、見かけのリチウム輸率は小さくなる。
電解液においてNMRから求めたリチウム輸率は会合・非会合の区別がつくものではなく見かけの結果である。

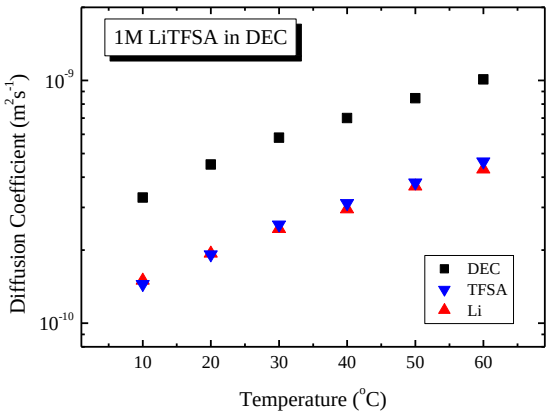
4. Li-TFSA の 1M 電解液 （PC, GBL, DEC）

表 4.1 GBL、PC および DEC に 1M Li-TFSA を溶解した電解液の拡散係数 *D* (m^2s^{-1}) の温度依存性 ($10^oC \sim 60^oC$)

Temperature (^oC)	*D* (m^2s^{-1}) GBL	*D* (m^2s^{-1}) Li	*D* (m^2s^{-1}) TFSA
60	6.48E-10	3.33E-10	3.88E-10
50	5.30E-10	2.60E-10	3.06E-10
40	4.30E-10	2.06E-10	2.63E-10
30	3.48E-10	1.61E-10	2.17E-10
20	2.80E-10	1.40E-10	1.81E-10
10	2.23E-10	1.06E-10	1.52E-10
	PC	Li	TFSA
60	3.97E-10	2.08E-10	2.97E-10
50	3.24E-10	1.66E-10	2.24E-10
40	2.59E-10	1.25E-10	1.59E-10
30	1.98E-10	9.40E-11	1.27E-10
20	1.53E-10	7.20E-11	1.02E-10
10	1.07E-10	5.30E-11	7.30E-11
	DEC	Li	TFSA
60	1.01E-9	4.30E-10	4.63E-10
50	8.44E-10	3.66E-10	3.8E-10
40	7.00E-10	2.95E-10	3.12E-10
30	5.81E-10	2.45E-10	2.55E-10
20	4.50E-10	1.94E-10	1.92E-10
10	3.29E-10	1.50E-10	1.45E-10

図 4.1　GBL、PC および DEC に 1M LiTFSA を溶解した電解液の拡散係数 D (m^2s^{-1})　の温度依存性 ($10^oC \sim 60^oC$)　(表 4.1)





解説　DEC を溶媒にした電解液では D_{TFSA} と D_{Li} の差が小さく、イオン解離の割合は小さい。

10^oC～60^oC の範囲の活性化エネルギー(kJ/mol)

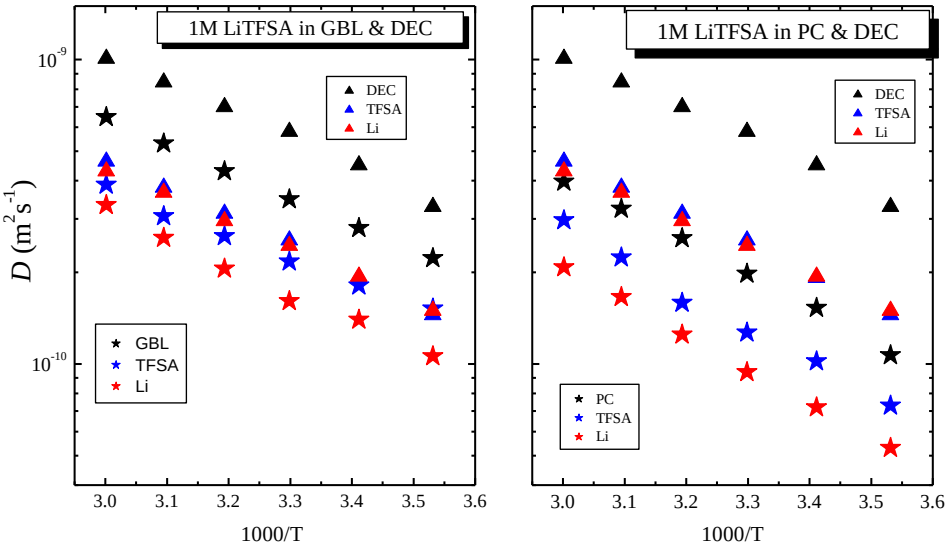
	GBL 電解液	PC 電解液	DEC 電解液
Solvent	16.7	20.4	17.3
Li	17.5	21.6	16.5
TFSA	14.4	21.4	18.1

この温度領域のアレニウスプロットの直線性は良好である。

図 4.2　1M Li-TFSA の PC、GBL、DEC 電解液中での拡散係数の比較（同時表示）(表 4.1)

図 12 のプロットを同時表示することによって、個々の電解液の特徴を明らかにすることを目論んで図 4.2 を作成した。混合系については 5 章から 7 章で述べる。

A. GBL と DEC 電解液の *D* の同時表示および PC と DEC 電解液の *D* の同時表示



解説

1．GBL と DEC 電解液での拡散係数を同時表示（左側）。

a. $D_{DEC} >> D_{GBL}$ の傾向は明らかである。

b. D_{Li} はみかけの値は DEC 中で大きくなるが、イオン会合している。拡散係数は単独の値で議論できない。

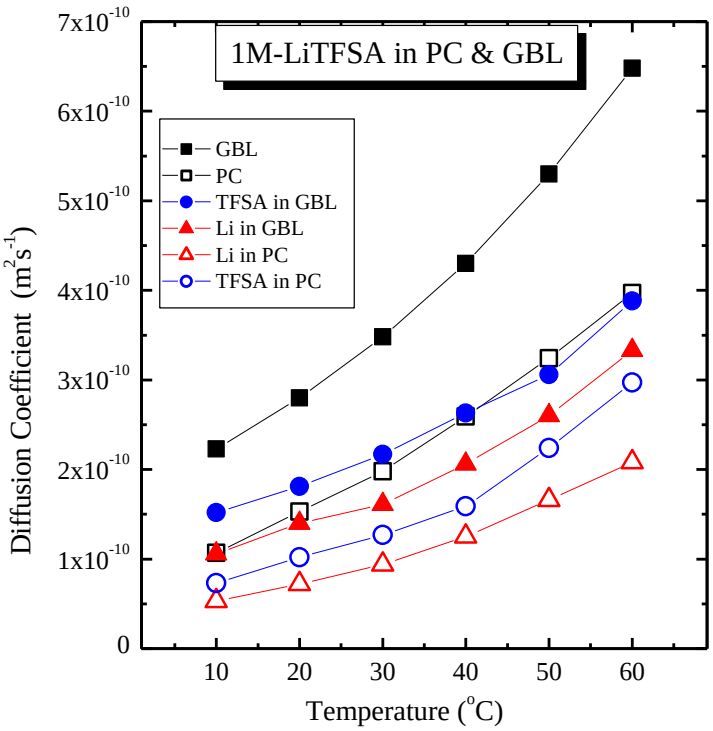
2．PC と DEC 電解液の拡散係数の同時表示（右側）。

a. PC と DEC では溶媒の拡散係数に大きな相違がみられる。PC の拡散係数は小さい。

b. すべての拡散係数で PC 電解液の方が小さい。これは溶媒の拡散係数（粘度に相関）がイオンの拡散係数を決めているためである。

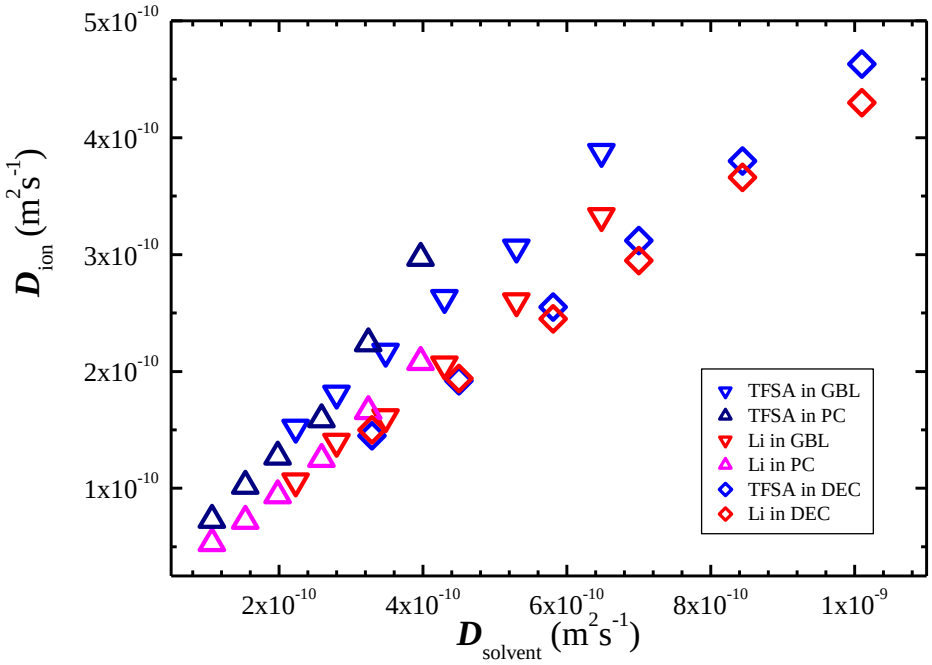
GBL と PC 並びに DEC の粘度の差は大きい（表 1.1 参照のこと）。

B. 1M LiTFSA の PC 電解液のデータと GBL 電解液のデータを同時表示



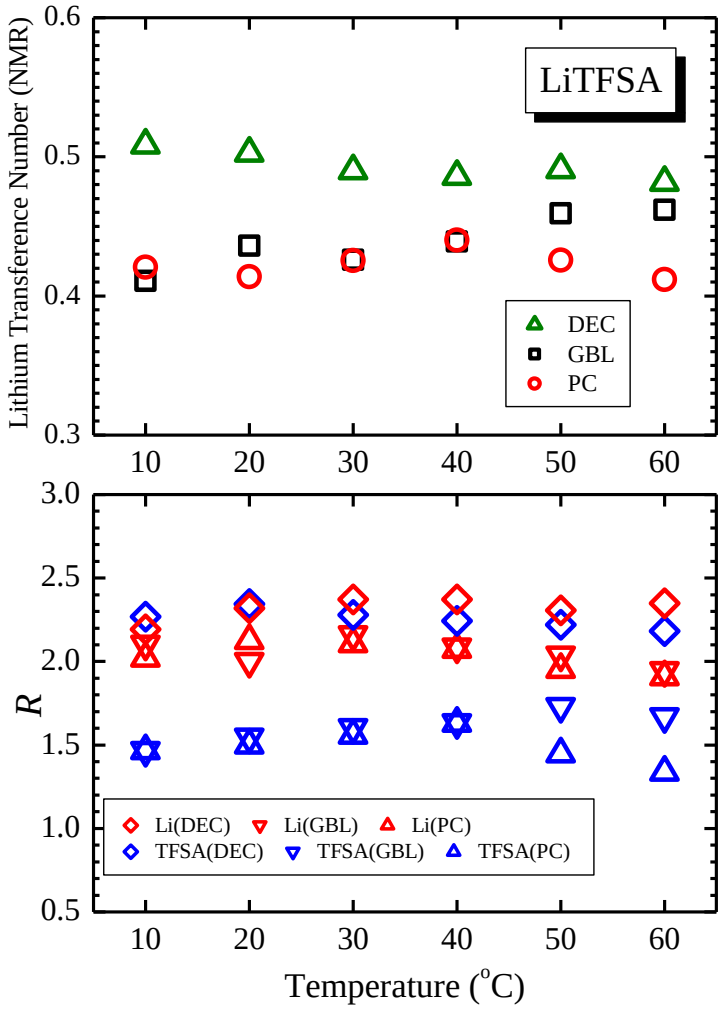
解説　両方ともに解離促進溶媒の GBL と PC 電解液における拡散係数を同時表示した。溶媒の拡散係数は GBL が PC よりかなり大きくなっているが、リチウムと TFSA の拡散係数の差は溶媒の差より小さい。D_{Li} と D_{TFSA} の相対的な関係は両溶媒の場合類似している。溶媒の拡散が速い系の方がイオンの拡散係数も速くなる傾向がはっきりと示されている。この傾向は無限希釈付近でもみられた　(図 3.2 参照)。

図 4.3 イオンの拡散係数を溶媒の拡散係数でプロット（1M の PC、GBL および DEC 電解液）



解説　溶媒の拡散係数でイオンの拡散係数をプロットするとよい相関が得られる。言い換えると Li と TFSA の拡散は溶媒の拡散、即ち溶液の粘度に大きく依存することが解る。Li に比べると TFSA の方が拡散係数は大きいが、DEC のようにイオン解離能の低い溶媒では、Li と TFSA の拡散係数がほぼ等しくなり、Li と TFSA が会合した状態で拡散していることがわかる。例えば 30°C の時のリチウムの拡散係数の値は $10^{-10}m^2s^{-1}$ 単位で 2.45(DEC 電解液)＞1.61（GBL 電解液）＞0.94（PC 電解液）であるが、電解液の場合には溶媒の拡散係数を考慮する必要があり単独で引き抜いてきた値を論じる時にはその意味を十分に考える必要がある。

図 4.4　3 種の Li-TFSA 電解液において NMR で求めたリチウム輸率と *R* 値



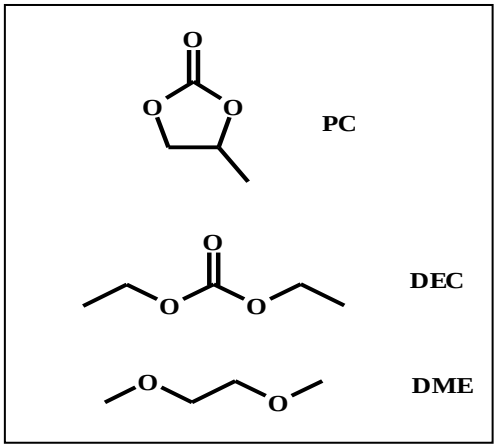
解説　PC と GBL は誘電率が大きく、リチウム塩の解離能は大きいが粘性が高い。PC と GBL は Li に溶媒和してイオン解離を促す。一方 DEC の誘電率は小さくイオン解離能は小さいが粘性も小さい。*R* 値が Li と TFSA と類似していて大きくなることは解離度が低く、溶媒和したリチウムが TFSA と会合したまま拡散していると解釈できる。見かけのリチウム輸率は DEC で最大になる。高分子電解質の場合リチウム輸率は重要であるが、電解液ではイオン会合を考えると意味は明快とは言い難い。

5. Li-TFSA を電解質塩にした時の二液混合系

"Ion and solvent diffusion and ion conduction of PC-DEC and PC-DME binary solvent electrolytes of $LiN(SO_2CF_3)_2$," K. Hayamizu and Y. Aihara, *Electrochimica Acta* **49**, 3397 (2004).

実用系の電解液は多成分の液の混合系である。モデルとして 2 系列の混合系について研究した。

PC, DEC, DME の化学構造

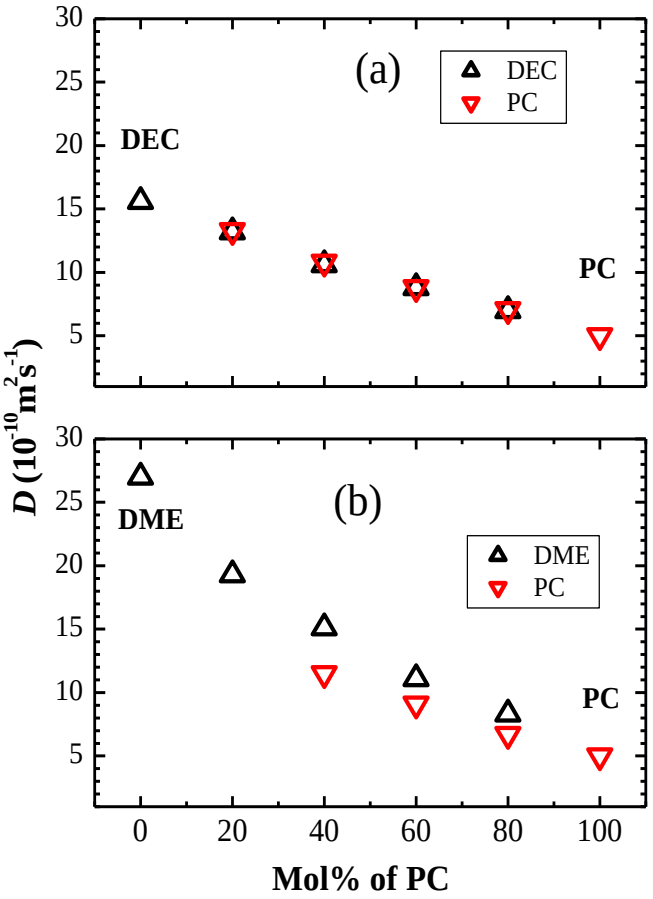


PC	mp: -55 °C	bp: 241.7 °C
DEC	mp: -43 °C	bp: 127 °C
DME	mp: -58 °C	bp: 84.7 °C
（EC	mp: 39 °C	bp: 152 °C）

表 5.1 二種の溶媒を混合した混合溶液(リチウム塩無添加)の拡散係数(m^2s^{-1}) (30 °C)

	DEC-PC		DME-PC	
Mol% of PC	DEC	PC	DME	PC
0	1.56E-09	-	2.70E-09	-
20	1.32E-09	1.33E-09	1.93E-09	-
40	1.06E-09	1.08E-09	1.51E-09	1.15E-09
60	8.80E-10	8.80E-10	1.11E-09	9.10E-10
80	7.00E-10	7.07E-10	8.30E-10	6.70E-10
100	-	5.00E-10	-	5.00E-10

図 5.1　二種の混合溶液(リチウム塩無添加)の拡散係数を PC の割合に対してプロット　(a) DEC-PC 系と(b) DME-PC 系

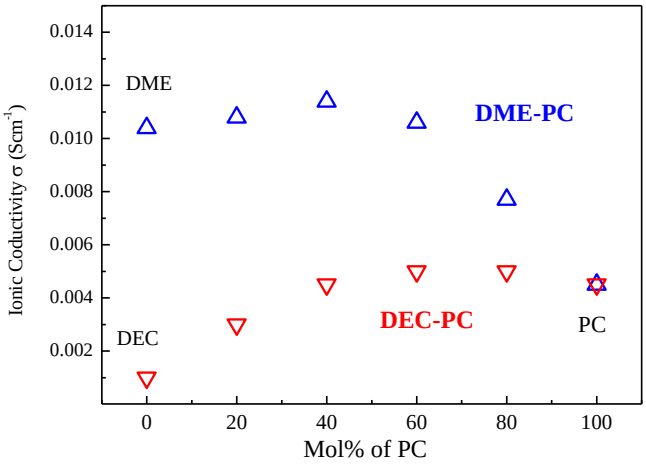


解説　純溶媒の混合比の拡散係数を示す（リチウム塩は含まない）。DEC-PC 系では混合した時に各々の拡散係数が非常に近い値を示す。DME-PC 系では何れの混合比の時にも $D_{DME} > D_{PC}$ となる。一般の有機溶媒混合系でもこの傾向を示し、DEC-PC 系　(後述の DEC-EC 系)　のように純溶媒の拡散係数に大きな相違がある有機溶媒の混合系において類似の拡散係数を持つような系は多くはない。仮説として部分構造-O-CO-O- が鎖状の DEC にも環状の PC(EC)にもともに含まれるためと考えている。

表 5.2　1M の LiTFSA を溶解した二種溶媒混合電解液のイオンと溶媒の拡散係数(m^2s^{-1}) (30°C)

	DEC-PC-1M-LiTFSA			
Mol% of PC	DEC	PC	Li	TFSA
0	1.09E-09	-	4.30E-10	5.60E-10
20	8.90E-10	-	3.54E-10	5.10E-10
40	7.40E-10	7.00E-10	3.00E-10	4.50E-10
60	5.80E-10	5.50E-10	2.55E-10	3.80E-10
80	4.50E-10	4.57E-10	2.05E-10	3.20E-10
100	-	3.30E-10	1.50E-10	2.60E-10
	DME-PC-1M-LiTFSA			
	DME	PC	Li	TFSA
0	1.89E-09	-	8.10E-10	9.42E-10
20	1.44E-09	-	6.30E-10	7.90E-10
40	1.06E-09	9.40E-10	5.00E-10	6.30E-10
60	7.20E-10	6.50E-10	4.10E-10	4.80E-10
80	5.50E-10	5.10E-10	2.80E-10	3.70E-10
100	-	3.30E-10	1.50E-10	2.60E-10

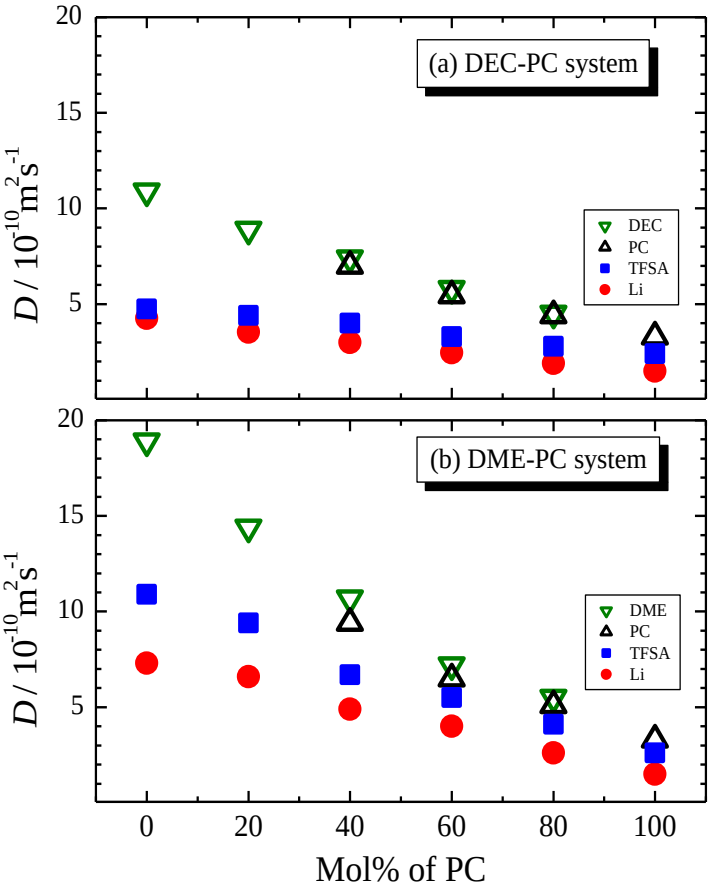
図 5.2　1M の LiTFSA を溶解した二種溶媒混合電解液のイオン伝導度を PC の割合でプロット(30°C)



解説　イオン伝導では混合比を変えると極大値をとることが知られている。これは解離促進溶媒がイオン解離を促進し低粘度溶媒が粘度を下げてイオン伝導度を上げるという効果を示している。双方の特性を有効に活かすことが重要であり、混合比には目的に応じた最適値が存在することを示唆している。イオン伝導度は解離しているイオン数とイオン移動速度の積になると定義されている。

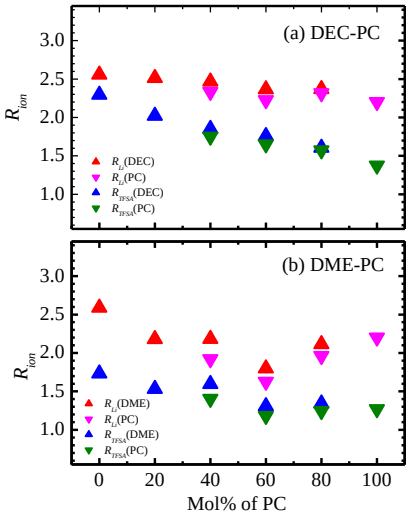
図 5.3　1M の LiTFSA を溶解した二種の溶媒の混合電解液における構成成分の拡散係数を PC のモル%でプロット(30°C)。

(a) DEC-PC 系と(b) DME-PC 系



解説　DEC-PC 系ではリチウム塩を溶解しても DEC と PC の拡散係数は類似した値となっている。DEC-PC 系と DME-PC 系で PC の割合が増加すれば両方とも電解液の粘度は大きくなるので、全ての成分の拡散係数は小さくなっている。DME-PC (EC) 系はリチウム一次電池で重要である。

図 5.4　*R* 値を PC の割合でプロット。(a) DEC-PC 系と(b) DME-PC 系

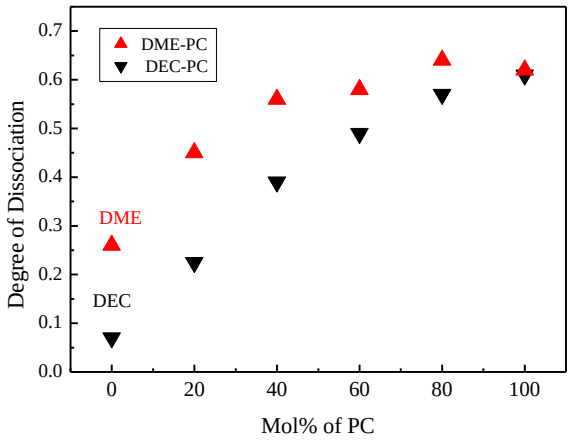


解説　*R* 値を PC の割合でプロットすると新たに見えてくる現象がある。DEC-PC 系では R_{Li} は見かけ上 PC の割合の依存度は少ないが R_{TFSA} の方は PC が増えるにつれて小さくなる。これは Li とのイオン会合が減少することに対応し、PC の割合と直線関係にある。PC と DEC の拡散係数の相違が小さいので、*R* 値計算において、DEC の *D* を用いても PC の *D* を用いても類似した値になる。

DMC-PC 系では R_{Li}　値は PC が 60%付近で最小値をとる。PC が少ない領域では R_{Li} と R_{TFSA} は類似した挙動を示し、DME がイオン解離能を有することを示している。PC の割合がふえるとイオン解離能は向上し Li の周りには PC の割合が増えるであろう。PC が 60%付近において DME と PC とが Li の周りで混在し、平均的には Li の拡散半径は小さくなる。これがイオン伝導度の極大をもたらすのであろう。

図 5.5　解離の割合を PC の混合割合でプロット

図 5.2 のイオン伝導度と図 5.3 のイオン拡散係数のデータに基づいて NE 式から解離の割合を計算した。



解説　DEC-PC 系と DME-PC 系のいずれでも PC の増加に伴って解離の割合は単調に増加する。DME はイオン解離能があることが知られているがそれを実証する結果になっている。

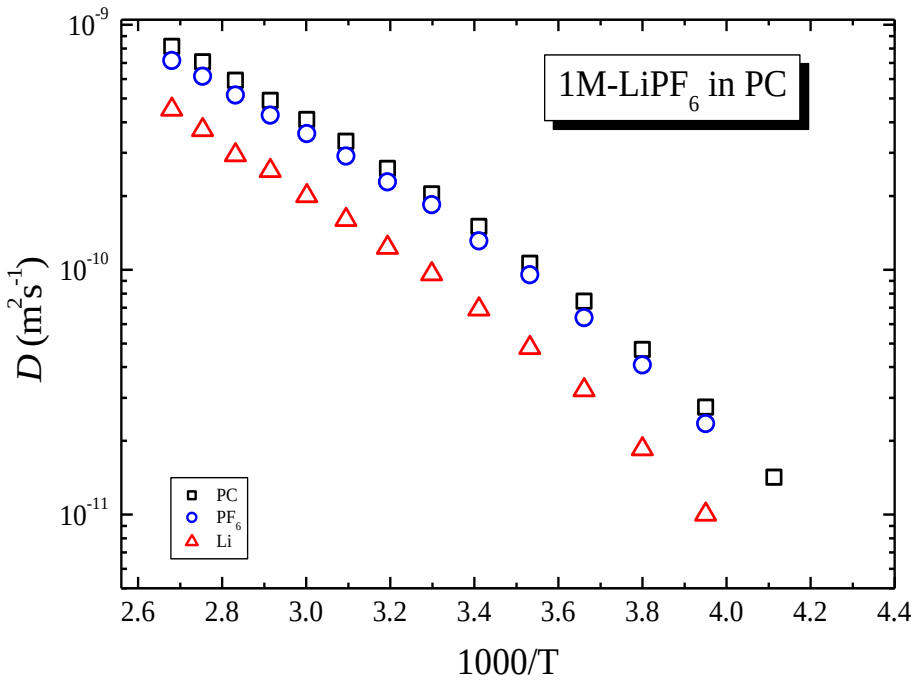
6. $LiPF_6$の電解液（PC, EC, DEC）と LiTFSA 電解液との比較

実用系の電解液としてEC-DEC-$LiPF_6$などが代表的な電解液として多数報告されている。種々の目的のために色々な添加物質を加えて真に使える電解液を作成しているようである。安定なリチウム塩Li-TFSAの加水分解は小さく、多くのデータを積み上げて電解液の解析方法について研究してきた。そのデータと経験を$LiPF_6$電解液に適用した。また室温では固化するECではなくPCあるいはGBLを用いてリチウム電解液の基礎研究を行ってきたのが、それを発展させて、実用系の基本であるEC-DEC-$LiPF_6$、PC-DEC-$LiPF_6$ ならびにPC-DEC-LiTFSA系の比較検討を行った。低粘度溶媒として、DECのみならず、DMC、EMCも重要な溶媒であるが、ここでは作成したのはDECのデータである。なお、ここで示しているデータは、電解液の測定時期や由来は同じでないうえに数年かかって測定したデータを編集している。電解液はサンプル管に熔封してあれば組成の変化はないが、放置すれば組成は変化するし吸水もする。本データは注意深く測定しているが実験誤差がないとはいえない。測定温度範囲など必ずしも統一していないし、数値が完全に一致しているとはいえないが、電解液を考える時の参照データとしての価値はあると考えている。

表 6.1　1M-$LiPF_6$の PC 電解液における拡散係数の温度変化

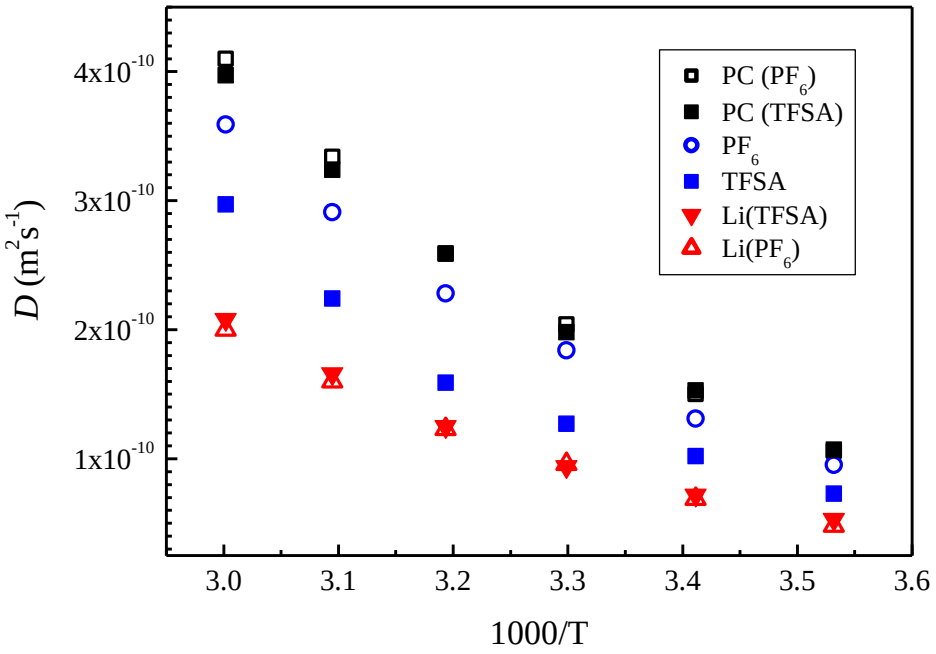
1000/T	^oC	PC	PF_6	Li
2.67996	100	8.17E-10	7.15E-10	4.51E-10
2.75376	90	7.05E-10	6.16E-10	3.72E-10
2.83174	80	5.93E-10	5.17E-10	2.94E-10
2.91426	70	4.91E-10	4.27E-10	2.53E-10
3.00174	60	4.10E-10	3.59E-10	2.00E-10
3.09463	50	3.34E-10	2.91E-10	1.60E-10
3.19346	40	2.59E-10	2.28E-10	1.23E-10
3.29881	30	2.04E-10	1.84E-10	9.60E-11
3.41134	20	1.50E-10	1.31E-10	6.90E-11
3.53182	10	1.06E-10	9.52E-11	4.80E-11
3.66113	0	7.42E-11	6.36E-11	3.22E-11
3.80026	-10	4.72E-11	4.08E-11	1.85E-11
3.95038	-20	2.74E-11	2.35E-11	1.00E-11
4.11286	-30	1.42E-11		-

図 6.1　1M-$LiPF_6$ の PC 電解液における拡散係数の温度変化　(表 6.1)



解説　PF_6 はファンデルワールス半径、結晶の半径とも 0.254 nm であり TFSA のファンデルワールス半径 0.325 nm に比べると小さいので、D_{PF6} は大きくなる。

図 6.2　PC 電解液において 1M $LiPF_6$ と 1M LiTFSA をリチウム塩にした時の比較（同時表示）



解説

1M Li-TFSA –PC 電解液と 1M Li-PF_6 –PC 電解液のデータ（30°C~80°C）を同時プロットした。

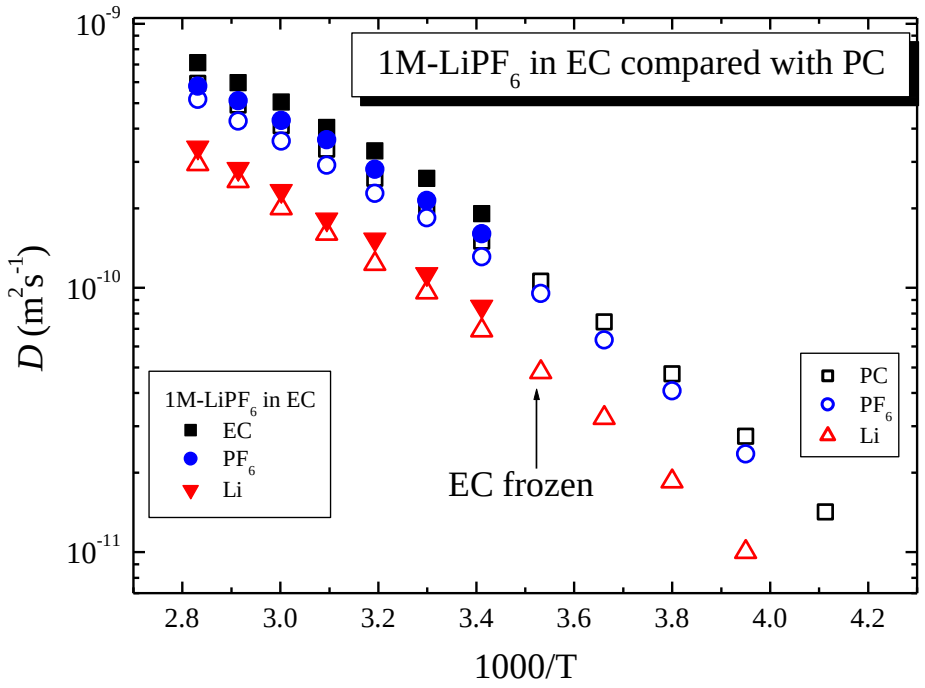
解ったことは

1) D_{Li} は両電解液で一致する。PC による Li の溶媒和はアニオン（TFSA と PF_6）の影響を受けない。
2) D_{PC} の値もリチウム塩が異なっても実験誤差以内で一致する。この傾向は 1.8 節で述べる GBL に 6 種の異なったアニオンからなる Li 塩を溶解した場合に GBL の拡散係数がアニオンの種類に影響されない効果とよく類似している。
3) D_{PF6} ＞ D_{TFSA} であり、その差は高温になると顕著である。

表 6.2　1M-$LiPF_6$ の EC 電解液における拡散係数

1000/T	°C	EC	PF6	Li
2.83174	80	7.10E-10	5.80E-10	3.40E-10
2.91426	70	5.97E-10	5.10E-10	2.83E-10
3.00174	60	5.04E-10	4.30E-10	2.33E-10
3.09463	50	4.04E-10	3.63E-10	1.82E-10
3.19346	40	3.30E-10	2.81E-10	1.53E-10
3.29881	30	2.59E-10	2.14E-10	1.13E-10
3.41134	20	1.91E-10	1.60E-10	8.50E-11

図 6.3　1M-$LiPF_6$ の EC 電解液と PC 電解液における拡散係数の温度変化
（表 6.1 と表 6.2）



解説　1M $LiPF_6$ -PC 溶液と 1M $LiPF_6$ -EC 溶液を別個に測定したデータを同時プロットした。解ったことは EC 電解液では測定可能なのは 20°C までであり、低温では固化する。高温領域では EC 電解液の方が全体的に僅かであるが大きな拡散係数を与えるが、傾向は PC 電解液と大きな相違は見られない。研究的な側面から低温領域でのイオン拡散が観測できるので、PC 電解液の方が使いやすい。

表 6.3　1M-$LiPF_6$ および 1M-LiTFSA の DEC 電解液における拡散係数の温度変化

1000/T	°C	$LiPF_6$ in DEC			LiTFSA in DEC		
		DEC	PF6	Li	DEC	TFSA	Li
2.83174	80	1.45E-09	7.43E-10	7.10E-10	1.34E-09	6.49E-10	5.90E-10
2.91426	70	1.26E-09	6.21E-10	5.75E-10	1.15E-09	5.47E-10	5.06E-10
3.00174	60	1.07E-09	5.30E-10	5.00E-10	1.01E-09	4.63E-10	4.30E-10
3.09463	50	9.34E-10	4.38E-10	4.33E-10	8.44E-10	3.80E-10	3.66E-10
3.19346	40	7.50E-10	3.77E-10	3.40E-10	7.00E-10	3.12E-10	2.95E-10
3.29881	30	5.80E-10	2.75E-10	2.70E-10	5.81E-10	2.55E-10	2.45E-10
3.41134	20	5.10E-10	2.43E-10	2.27E-10	4.50E-10	1.92E-10	1.94E-10
3.53182	10	4.21E-10	2.02E-10	1.83E-10	3.29E-10	1.45E-10	1.50E-10
3.66113	0	3.37E-10	1.71E-10	1.60E-10	2.38E-10	1.11E-10	1.14E-10
3.80026	-10	2.54E-10	1.17E-10	1.06E-10	1.84E-10	7.85E-11	8.60E-11
3.95038	-20	2.07E-10	7.70E-11	6.90E-11	1.28E-10	5.68E-11	6.04E-11
4.11286	-30	1.47E-10	5.22E-11	4.80E-11	8.70E-11	3.75E-11	4.00E-11
4.28927	-40	9.18E-11	3.45E-11	2.82E-11	5.78E-11	2.34E-11	2.37E-11

図 6.4　1M-Li-TFSA と 1M-Li-PF_6 の DEC 電解液における拡散係数の温度変化　(表 6.3)

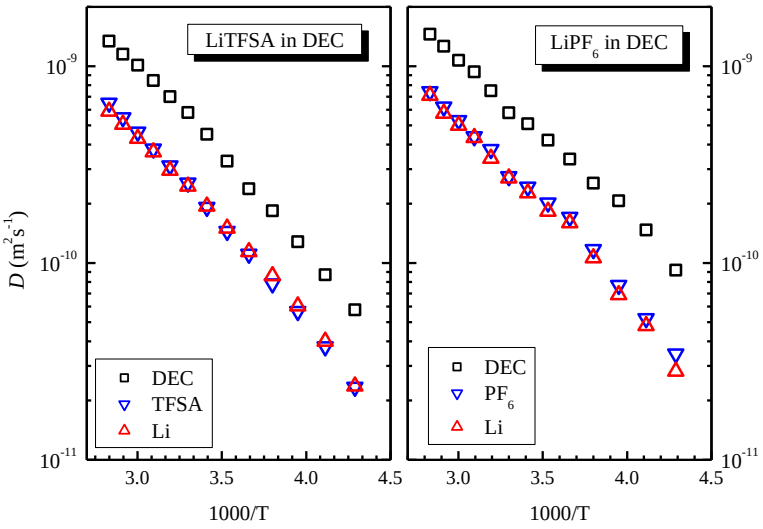
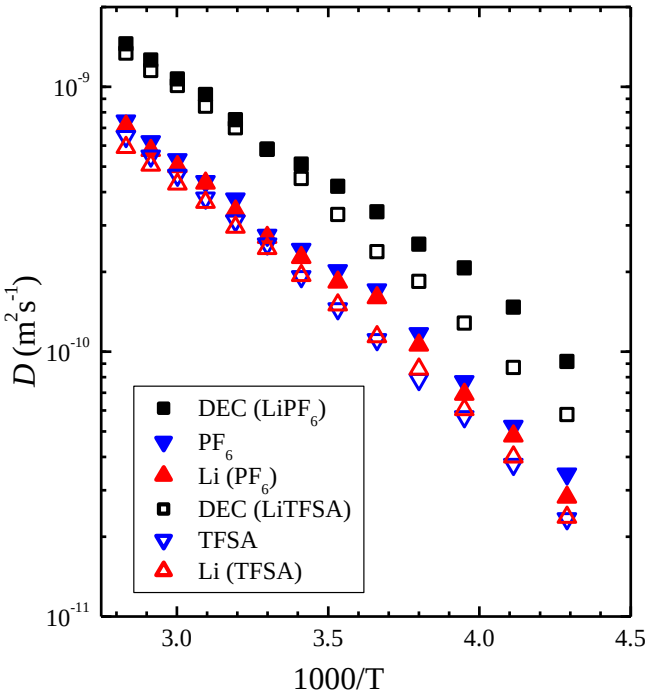
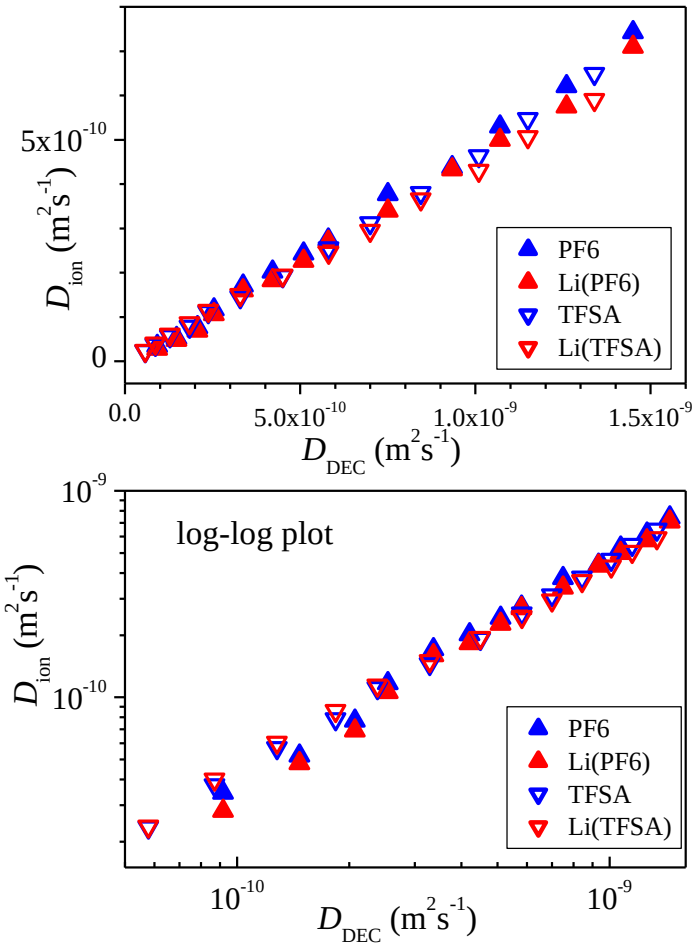


図 6.5　1M Li-PF_6 および 1M Li-TFSA の DEC 電解液における拡散係数の温度変化の同時表示　（低温領域まで含む）



解説　図 6.4 に Li-TFSA と Li-PF6 について独立したプロットを示したが、同時プロットすると両者の相違が明確になる。DEC 電解液では Li-PF_6 と Li-TFSA において、室温より高温領域では拡散係数に大きな相違はみられない。これは PC 電解液の時と大きく異なる。DEC はイオン解離能が極めて小さいために Li-PF_6 も Li-TFSA も概ね会合した状態で拡散しているためである。PF_6 の方が TFSA よりイオンサイズが小さいことが若干影響しているようなデータである。低温部では DEC の拡散係数に大きな相違がみられ、LiTFSA 電解液の場合 $LiPF_6$ 電解液と比べると DEC の拡散係数は小さくなっている。粘度に影響されているのではないだろうか。イオンの拡散係数はさほど大きく変化することはなかった。

図 6.6　1M $LiPF_6$ と LiTFSA の DEC 電解液においてイオンの拡散係数を DEC の拡散係数でプロット



解説　DEC 電解液系で Li とアニオンの拡散係数を要場合 DEC の拡散係数でプロットした。上図は通常のプロットで下図は同じデータを Log-log プロットに変換した。上図から高温になると $LiPF_6$ のイオン拡散係数は LiTFSA と比べると Li、PF6 ともに LiTFSA 電解液より速くなる傾向があることがわかる。両溶媒系で Li とアニオンの拡散係数の差は小さい。下図の Log-log プロットからは低温部分で LiPF6 と LiTFSA 系の差が強調されている。図 25 からわかるように DEC の拡散係数のが D_{DEC}(LiPF6)＞D_{DEC}(LiTFSA)　であるために、溶媒との相関では D_{Li}(TFSA)＞D_{Li}(PF6)、D_{TFSA}＞D_{PF6} となっている。プロットの仕方で強調される部分が異なることに注意したい。

7.　混合溶媒系　（PC-DEC Li-PF_6 系と EC-DEC Li-PF_6 系）

“Temperature Dependence of Self-Diffusion Coefficients of Ions and Solvents in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, and Diethyl Carbonate Single Solutions and Ethylene Carbonate + Diethyl Carbonate Binary Solutions of $LiPF_6$ Studied by NMR” by K. Hayamizu, *J. Chem. Eng. Data*, 57, 2012 (2012). 掲載許可取得

実用リチウム電池用電解液の基本組成 EC-DEC-PF_6 系の基礎データを示す。

表記として例えばモル比で 2:8 の EC-DEC 混合系を 2EC-8DEC と表示する。

表 7.1　2EC-8DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化

1000/T	^oC	DEC	EC	PF_6	Li
2.83174	80	1.11E-09	9.96E-10	6.85E-10	5.00E-10
2.91426	70	9.56E-10	8.22E-10	5.63E-10	4.25E-10
3.00174	60	8.41E-10	7.44E-10	4.93E-10	3.64E-10
3.09463	50	6.80E-10	5.90E-10	4.00E-10	2.83E-10
3.19346	40	5.89E-10	4.98E-10	3.40E-10	2.38E-10
3.29881	30	4.57E-10	3.80E-10	2.66E-10	1.88E-10
3.41134	20	3.65E-10	3.02E-10	2.08E-10	1.47E-10
3.53182	10	2.82E-10	2.28E-10	1.63E-10	1.10E-10
3.66113	0	2.15E-10	1.66E-10	1.18E-10	8.30E-11
3.80026	-10	1.60E-10	1.20E-10	9.35E-11	6.33E-11
3.95038	-20	1.09E-10	8.00E-11	5.68E-11	3.90E-11
4.11286	-30	7.40E-11	5.21E-11	3.62E-11	2.38E-11
4.28927	-40	4.46E-11	2.96E-11	2.04E-11	1.32E-11

図 7.1　2EC-8DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化　（表 7.1）

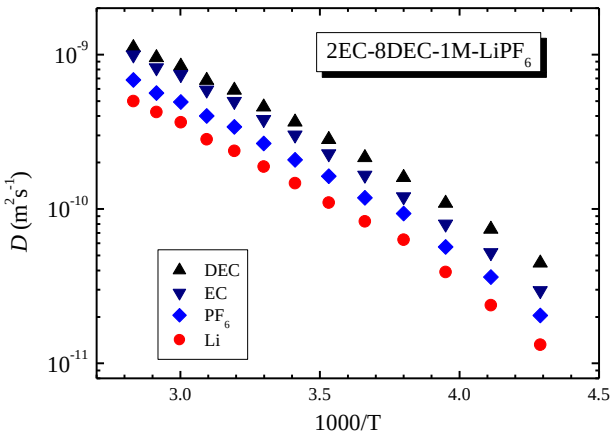


表 7.2　4EC-6DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化

1000/T	°C	DEC	EC	PF_6	Li
2.83174	80	9.31E-10	9.32E-10	7.11E-10	4.36E-10
2.91426	70	7.84E-10	7.76E-10	5.61E-10	3.82E-10
3.00174	60	6.57E-10	6.34E-10	4.70E-10	3.13E-10
3.09463	50	5.48E-10	5.49E-10	3.80E-10	2.55E-10
3.19346	40	4.41E-10	4.49E-10	3.28E-10	2.03E-10
3.29881	30	3.60E-10	3.50E-10	2.61E-10	1.70E-10
3.41134	20	3.06E-10	2.94E-10	2.15E-10	1.33E-10
3.53182	10	2.39E-10	2.29E-10	1.63E-10	1.08E-10
3.66113	0	1.79E-10	1.68E-10	1.11E-10	7.34E-11
3.80026	-10	1.27E-10	1.16E-10	8.31E-11	4.94E-11
3.95038	-20	8.68E-11	7.68E-11	5.30E-11	3.00E-11
4.11286	-30	5.38E-11	4.51E-11	2.97E-11	1.69E-11
4.28927	-40	2.39E-11	2.29E-11	1.79E-11	1.04E-11

図 7.2　4EC-6DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化　（表 7.2）

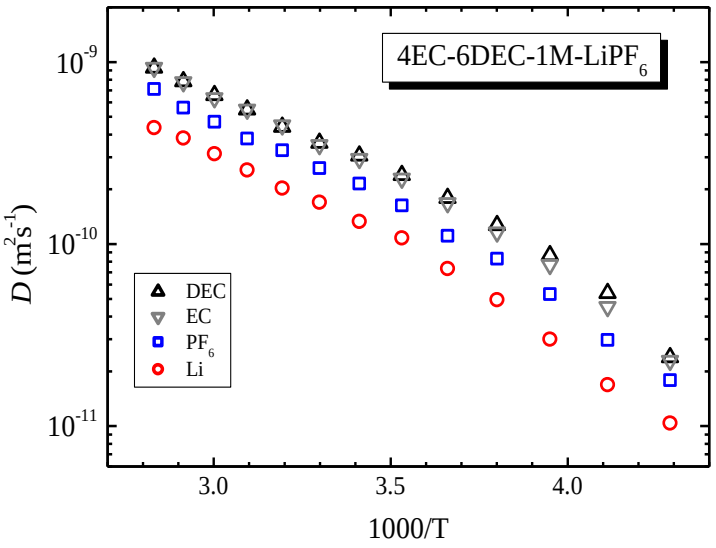


表 7.3　6EC-4DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化

1000/T	°C	DEC	EC	PF6	Li
2.83174	80	7.76E-10	8.25E-10	6.24E-10	4.00E-10
2.91426	70	6.47E-10	6.92E-10	5.16E-10	3.41E-10
3.00174	60	5.58E-10	5.93E-10	4.48E-10	2.83E-10
3.09463	50	4.52E-10	4.97E-10	3.49E-10	2.20E-10
3.19346	40	3.73E-10	3.98E-10	3.00E-10	1.85E-10
3.29881	30	2.99E-10	3.15E-10	2.41E-10	1.41E-10
3.41134	20	2.40E-10	2.50E-10	1.95E-10	1.11E-10
3.53182	10	1.88E-10	1.87E-10	1.39E-10	7.80E-11
3.66113	0	1.30E-10	1.35E-10	9.80E-11	5.38E-11
3.80026	-10	9.33E-11	9.00E-11	6.21E-11	3.61E-11
3.95038	-20	5.83E-11	5.89E-11	3.86E-11	2.30E-11
4.11286	-30	3.17E-11	3.13E-11	2.07E-11	1.20E-11
4.28927	-40	1.64E-11	1.56E-11	1.26E-11	6.44E-12

図 7.3　6EC-4DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化　（表 7.3）

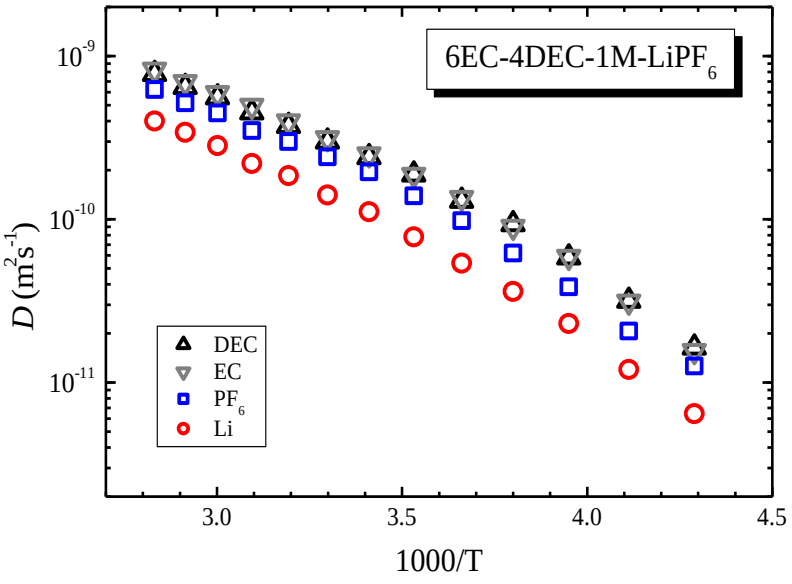
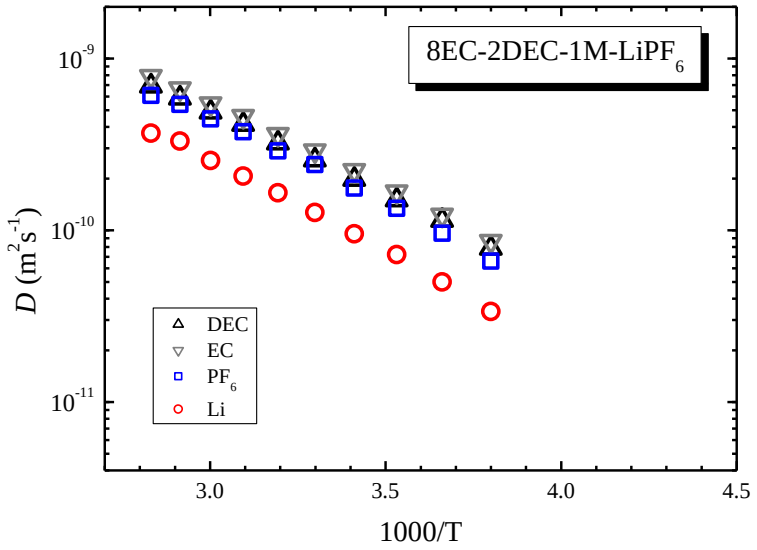


表 7.4　8EC-2DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化

1000/T	°C	DEC	EC	PF_6	Li
2.83174	80	6.91E-10	7.87E-10	6.1E-10	3.67E-10
2.91426	70	5.87E-10	6.68E-10	5.4E-10	3.3E-10
3.00174	60	4.88E-10	5.46E-10	4.45E-10	2.55E-10
3.09463	50	4.14E-10	4.62E-10	3.75E-10	2.07E-10
3.19346	40	3.22E-10	3.62E-10	2.9E-10	1.65E-10
3.29881	30	2.57E-10	2.91E-10	2.41E-10	1.27E-10
3.41134	20	1.98E-10	2.23E-10	1.76E-10	9.52E-11
3.53182	10	1.5E-10	1.68E-10	1.34E-10	7.21E-11
3.66113	0	1.14E-10	1.23E-10	9.6E-11	5E-11
3.80026	-10	7.85E-11	8.65E-11	6.6E-11	3.37E-11

固化

図 7.4　8EC-2DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化　（表 7.4）



Vogel-Fulcher-Tammann　(VFT)　式によるフィット

よく知られているアレニウスプロット（速度定数 k と絶対温度 T との関係式）

$$k = A\exp(-E_a / RT)$$

で、k と $1/T$ の片対数プロットが直線にならない場合、VFT 式によるフィットが広く行われている。温度範囲が広い場合には拡散係数 D はアレニウスプロットにおいて直線にならず VFT 式によるフィットができる。実際に図 6.4 の 1M-$LiPF_6$ の DEC 溶液では DEC の拡散係数のアレニウスプロットは直線回帰できるが、イオンの拡散係数は曲っている。図 6.1 の 1M-$LiPF_6$ の PC 溶液では溶媒の拡散係数を含めて、アレニウスプロットは直線とはいえない。

VFT（VTF といわれることもある）式は幾つかのタイプがあるが、一番単純な形としては

$$D = D_0 \exp(-B/(T - T_0))$$

*D*o, *B*, *T*o　はフィッティング・パラメータである。*D*o, *B*, *T*o　に対して物理的な意味づけがなされているが、ここでは論じない。VFT 式には 3 つのフィッティング・パラメータが巧妙に含められているので、広範囲のプロットに対してよく合わせることができる。逆に 3 つの実験パラメータが求められれば、任意の温度における拡散係数を内挿して計算できるという意味での利用価値は大きい。

図 6.1 と図 6.4 (溶媒は除く) の VFT フィットパラメータを示す。R はフィッティングの程度を示す標準誤差で、Origin ソフトの算出する値を示している。

Sample	Component	D_0 ($m^2 \cdot s^{-1}$)	B(T^{-1})	To(T)	R^2
$LiPF_6$ in PC	PC	2.04×10^{-8}	759	138	0.99987
	PF_6	1.74×10^{-8}	748	140	0.99979
	Li	1.38×10^{-8}	807	141	0.99929
$LiPF_6$ in DEC	PF_6	2.13×10^{-8}	868	98	0.99793
	Li	1.86×10^{-8}	821	106	0.99864

EC-DEC-$LiPF_6$ 系で VFT パラメーターを計算したので示しておく。(図 7.1～7.4)

	D_o(m^2·s^{-1})	B (T^{-1})	T_o (T)	R^2
EC/DEC 2:8				
DEC	3.85×10^{-8}	895	100	0.99968
EC	4.00×10^{-8}	912	106	0.99968
PF6	1.64×10^{-8}	742	122	0.99911
Li	1.46×10^{-8}	796	119	0.99906
EC/DEC 4:6				
DEC	9.47×10^{-9}	486	151	0.99731
EC	1.31×10^{-8}	568	143	0.99909
PF6	1.61×10^{-8}	720	128	0.99866
Li	1.03×10^{-8}	699	133	0.99852
EC/DEC 6:4				
DEC	1.11×10^{-8}	557	148	0.99944
EC	1.35×10^{-8}	583	147	0.99973
PF6	1.53×10^{-8}	696	136	0.99848
Li	1.40×10^{-8}	795	130	0.99967
EC/DEC 8:2				
DEC	5.80×10^{-8}	1209	80	0.99963
EC	6.13×10^{-8}	1165	86	0.99986
PF6	2.22×10^{-8}	833	120	0.99939
Li	3.36×10^{-8}	1157	95	0.99933

例として図 6.1 の 1M$LiPF_6$ の PC 溶液の VFT-fitting を示しておく。

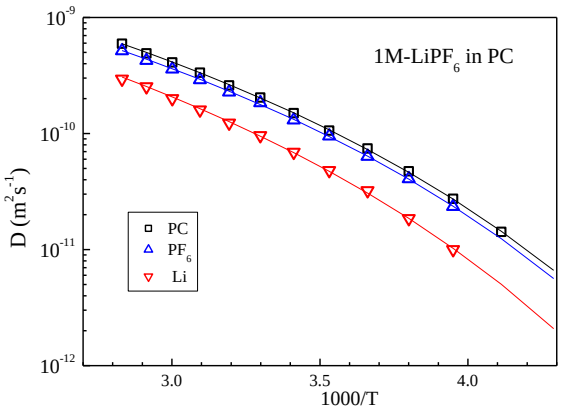


表 7.5　4PC-6DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化

1000/T	°C	DEC	PC	PF6	Li
2.83174	80	9.76E-10	8.82E-10	6.66E-10	4.75E-10
3.00174	60	6.52E-10	6.28E-10	4.66E-10	3.08E-10
3.19346	40	4.50E-10	4.26E-10	3.13E-10	2.15E-10
3.29881	30	3.69E-10	3.35E-10	2.44E-10	1.66E-10
3.41134	20	2.90E-10	2.50E-10	1.94E-10	1.25E-10
3.66113	0	1.68E-10	1.46E-10	1.10E-10	7.14E-11
3.95038	-20	8.06E-11	6.93E-11	5.20E-11	3.00E-11
4.28927	-40	2.86E-11	2.37E-11	1.54E-11	9.55E-12

図 7.5　4PC-6DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化　(表 7.4)

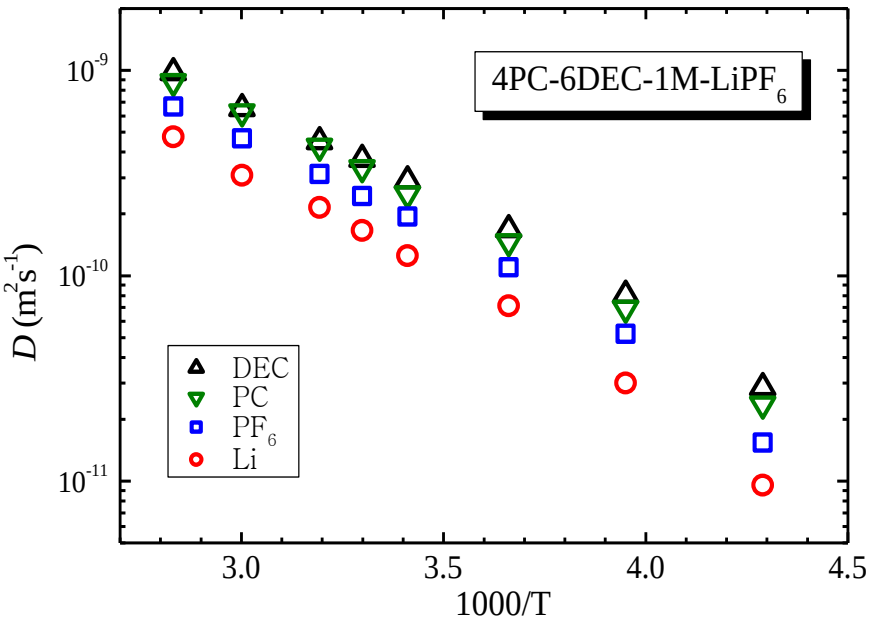


表 7.6　6PC-4DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化

1000/T	°C	DEC	PC	PF6	Li
2.91426	70	6.67E-10	6.44E-10	5.04E-10	3.33E-10
3.09463	50	4.49E-10	4.43E-10	3.55E-10	2.21E-10
3.29881	30	2.91E-10	2.82E-10	2.24E-10	1.33E-10
3.53182	10	1.67E-10	1.63E-10	1.24E-10	7.49E-11
3.80026	-10	8.71E-11	8.00E-11	6.24E-11	3.56E-11
4.11286	-30	3.36E-11	3.06E-11	2.26E-11	1.24E-11

図 7.6　6PC-4DEC-1M-$LiPF_6$ 系の拡散係数の温度変化　(表 7.5)

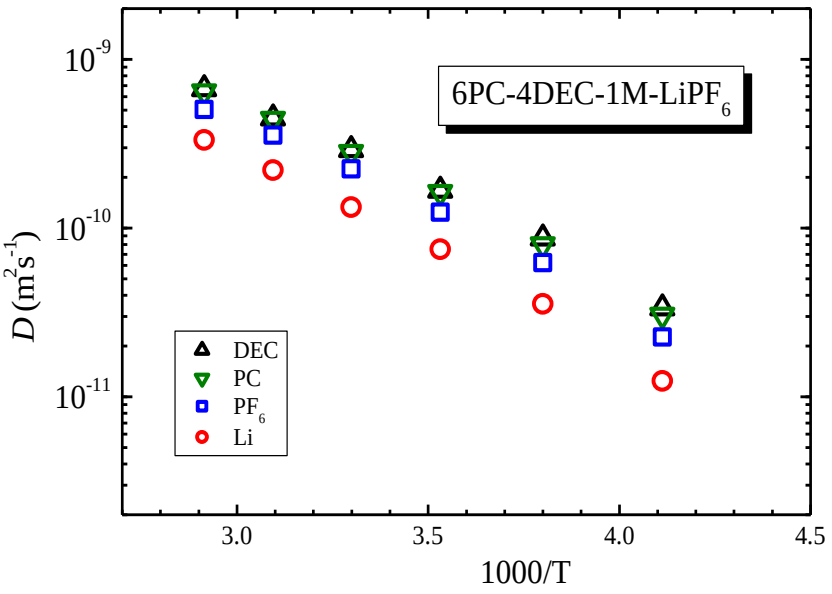
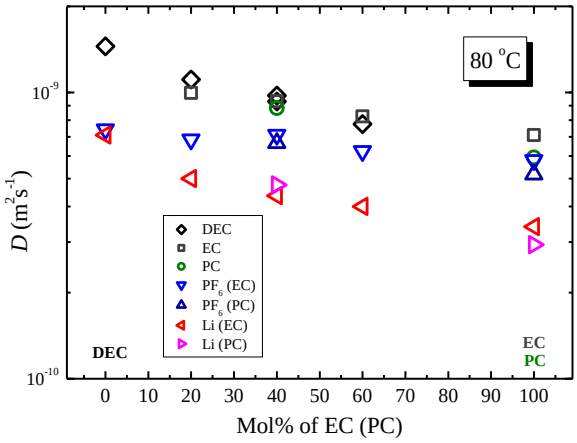


表 7.7　80°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC および DEC-PC 混合電解液での EC(PC)の割合と拡散係数

PC/EC の割合	DEC	EC	PC	PF_6-EC	PF_6-PC	Li-EC	Li-PC	備考
0	1.45E-09			7.43E-10		7.10E-10		DEC 100%
20	1.11E-09	9.96E-10		6.85E-10		5.00E-10		
40	9.31E-10	9.32E-10		7.11E-10		4.36E-10		
40	9.76E-10	--	8.82E-10		6.66E-10		4.75E-10	
60	7.76E-10	8.25E-10		6.24E-10		4.00E-10		
100		7.10E-10		5.80E-10		3.40E-10		EC 100%
100			5.93E-10		5.17E-10		2.94E-10	PC 100%

図 7.7　80°C における 1M Li-PF_6 の DEC-EC と DEC-PC 電解液での拡散係数を EC(PC)の割合でプロット

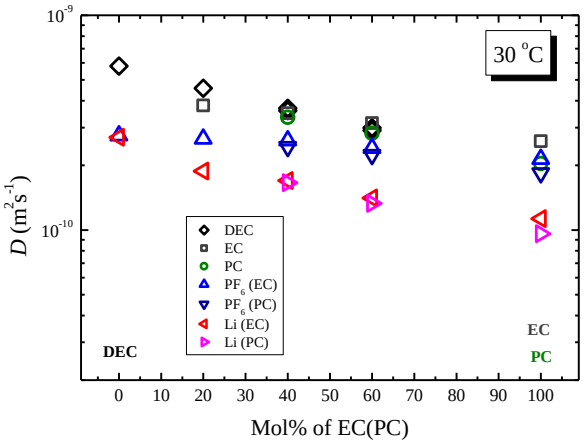


解説　表 12-19 のデータから 80°C のデータを集約して表 20 と図 32 を作成した。80°C において PC と EC によって生じる差異は小さい。D_{Li} は PC(EC)の割合が増えると小さくなるが、D_{PF6} の変化は小さい。DEC100%の時に $LiPF_6$ は解離していないので $D_{Li} \approx D_{PF6}$ であるが PC(EC)が入ることにより、PC(EC)は Li に溶媒和して解離が進むが液の粘度の増大により、$D_{solvent}$ は小さくなる。D_{PF6} は DEC100%の時解離度が極めて低い($D_{PF6} = D_{Li}$)。EC(PC)の割合が増え、解離が進むと（$D_{PF6} > D_{Li}$)、拡散半径が小さくなる効果と同時に電解液の粘度が増大する効果が相殺して混合比依存性は小さい。溶媒和している D_{Li} の方は EC(PC)の割合が大きくと PF_6 が外れてゆくが溶媒の粘度効果で溶媒の拡散係数に応じるようになると小さくなる。

表 7.8　30°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC,　DEC-PC 混合電解液での EC(PC)の割合と拡散係数

PC/EC 割合	DEC	EC	PC	PF_6-EC	PF_6-PC	Li-EC	Li-PC	
0	5.80E-10			2.75E-10		2.70E-10		DEC100%
20	4.57E-10	3.80E-10		2.66E-10		1.88E-10		
40	3.60E-10	3.50E-10		2.61E-10		1.70E-10		
40	3.69E-10		3.35E-10		2.44E-10		1.66E-10	
60	2.99E-10	3.15E-10		2.41E-10		1.41E-10		
60	2.91E-10		2.82E-10		2.24E-10		1.33E-10	
100		2.59E-10		2.14E-10		1.13E-10		EC 100%
100			2.04E-10		1.84E-10		9.60E-11	PC 100%

図 7.8　30°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC,DEC-PC 電解液での拡散係数を EC(PC)の割合でプロット

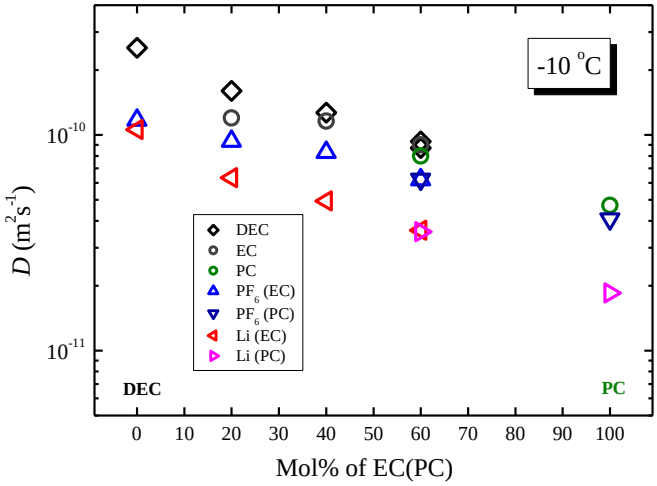


解説　30°C においても拡散係数に対して PC であるか EC であるかによって生じる差は小さい。D_{Li} は EC(PC)の割合が増えると小さくなるが、DEC の増加に伴う D_{PF6} の変化は小さい。DEC100%の時に $LiPF_6$ は解離していないので $D_{Li} \approx D_{PF6}$ であるが PC(EC)が入ることにより、EC(PC)が Li に溶媒和してイオン解離が進むが液の粘度を増大する。D_{PF6} は解離して拡散半径が小さくなる効果と粘度が増大する効果が相殺して混合比依存性は小さい。Li は EC(PC)の割合が大きくなるにつれて溶媒和が進み、PF_6 との会合は減少するが、溶媒和効果と液の粘度の増加効果により溶媒の拡散係数に応じるように D_{Li} は EC(PC)の割合が大きくなると小さくなる。80°C においてみられた傾向と類似している。

表 7.9　-10°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC と DEC-PC 混合電解液での PC の割合と拡散係数

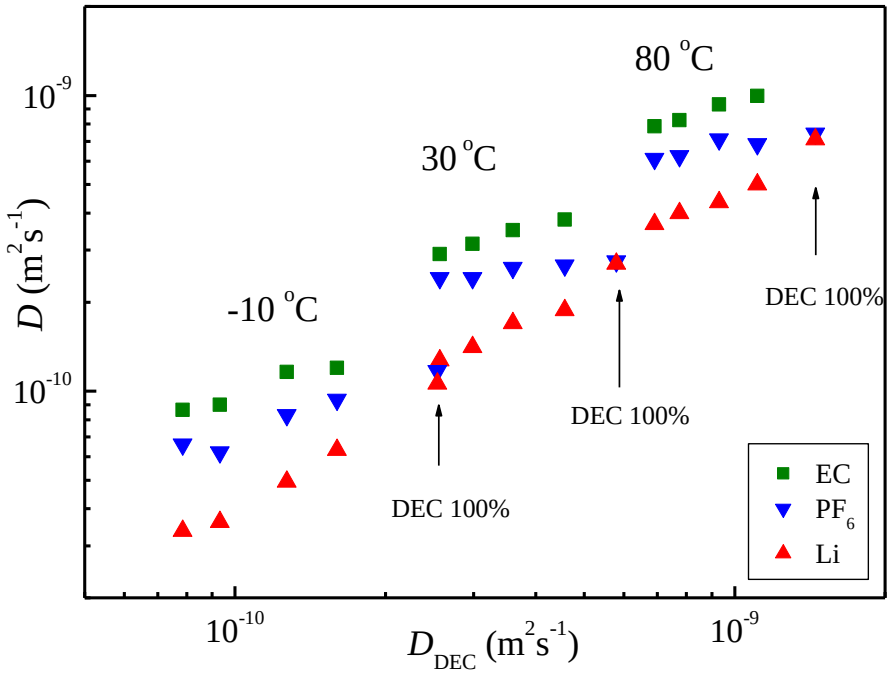
	DEC	EC	PC	PF_6-EC	PF_6-PC	Li-EC	Li-PC	
0	2.54E-10			1.17E-10		1.06E-10		DEC 100%
20	1.60E-10	1.20E-10		9.35E-11		6.33E-11		
40	1.27E-10	1.16E-10		8.31E-11		4.94E-11		
60	9.33E-11	9.00E-11		6.21E-11		3.61E-11		
60	8.71E-11		8.00E-11		6.24E-11		3.56E-11	
100			4.72E-11		4.08E-11		1.85E-11	PC 100%

図 7.9　-10°C における 1M-$LiPF_6$ の DEC-EC と DEC-PC 電解液での拡散係数を PC の割合でプロット



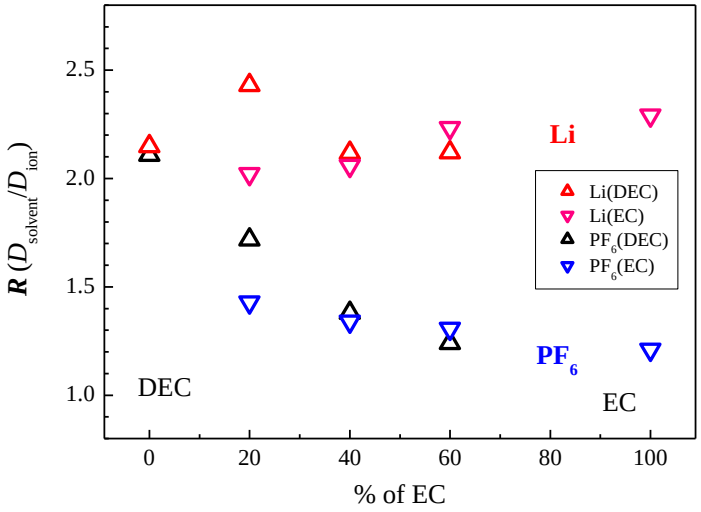
解説　EC の割合が増加すると固化する。-10°C では PC(EC)の割合の増加に伴うイオン拡散係数の減少は大きい。

図 7.10　DEC の拡散係数で Li, PF6, EC の拡散係数をプロット



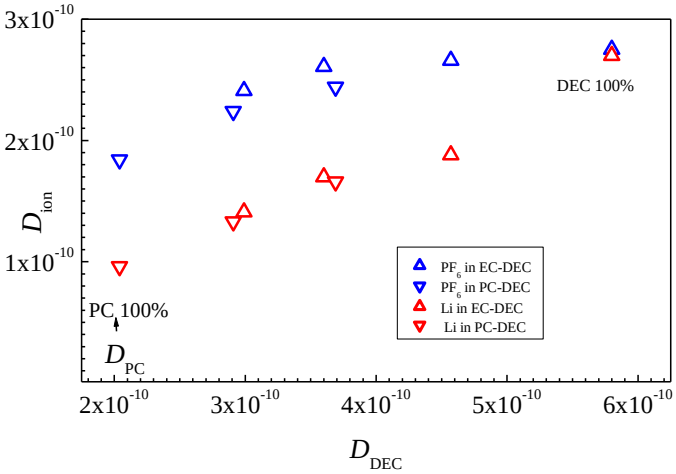
解説　D_{DEC} で D_{Li}, D_{PF6}、D_{EC} を-10°C、30°C と 80°C を同じチャートにプロットした並べてみた。D_{PF6}、は D_{DEC} に対して変化が小さいが、D_{Li}, D_{EC} は D_{DEC} が大きくなると同時に大きくなる。溶媒の拡散係数の逆数は粘度に比例するので、D_{Li}, D_{EC} は粘度が小さくなると、拡散は速くなるが、D_{PF6} への影響は小さい。

図 7.11　30°C における 1M Li-PF_6 の DEC-EC 電解液の *R* 値を EC の割合でプロット



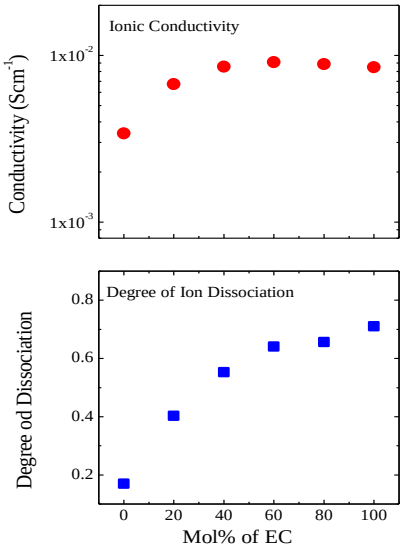
解説　実用系のモデルである EC-DEC-LiPF_6 について *R* 値をしめした。溶媒は２種類であるので、$D_{solvent}/D_{ion}$　は EC と DEC について計算して示してある。EC が 20%の時溶媒によって R_{Li} と R_{PF6} の両方とも相違が大きいが､EC の割合が大きくなると類似した値になる。図 33 のプロットから解るように、混合系で EC と DEC の *D* の値は EC40%　以上では類似しているからである。図　35　は混合溶媒の役割をうまく示している。DEC100%の時にはイオン解離をしていないので、Li-PF_6 に溶媒が取り囲んで R_{Li} と R_{PF6} は類似した値となり、DEC の半径の約２倍になっている。EC を加えるとイオン解離がすすみ、Li の周りは EC が溶媒和して PF_6 が Li の周辺から離れてゆく。PF_6 の拡散半径は小さくなり ＥＣ100%　の時 R_{PF6}　～　1.2（ファンデルワールス半径からの計算値は約１）、　R_{Li}　～　2.3（溶媒約２個分）となり、1M という濃度を考えればイオン解離は進んでいるといえよう。$D_{solvent}$ から推測される粘度は EC の増加とともに大きくなっている。

図 7.12　**30°C** における DEC-EC-PF_6 および DEC-PC-$LiPF_6$ 混合系のイオンの拡散係数を DEC（DEC=0 の時は PC）の拡散係数でプロット



解説　図 7.1－7.4 からわかるように、DEC と PC(EC)の拡散係数は類似した値を示しているので、DEC の拡散係数で Li と PF_6 の拡散係数をプロットした。DEC を含まない PC(EC)100%の系では PC の拡散係数を用いた。PF_6 の方が Li より大きな拡散係数をもつが、ともに溶媒の拡散係数に連動していることがわかる。DEC100%のときにはイオン解離がなく Li と PF_6 が会合したまま拡散しているが、PC(EC)が加わるとイオン解離が生じることがわかる。

図 7.13　30°C においてイオン伝導度と解離の割合を EC の mol%でプロット

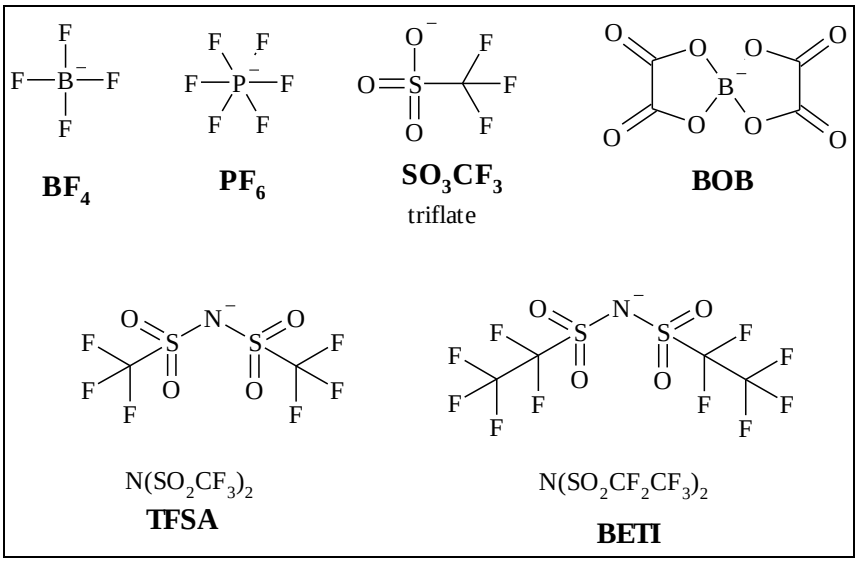


解説　30°C におけるイオン伝導度は EC の割合がふえると増加し 60%以上では大きく変化しない。NE 式から求めたイオン解離の割合も EC の割合に準じて大きくなる。EC が解離促進溶媒であることを明確に示している。図 7.12 でも示されているように NMR から求めた拡散係数で見出された EC の役割とイオン伝導度を参照して NE 式を用いた解析の結果はよく一致している。

8.　6 種類のリチウム塩の拡散係数

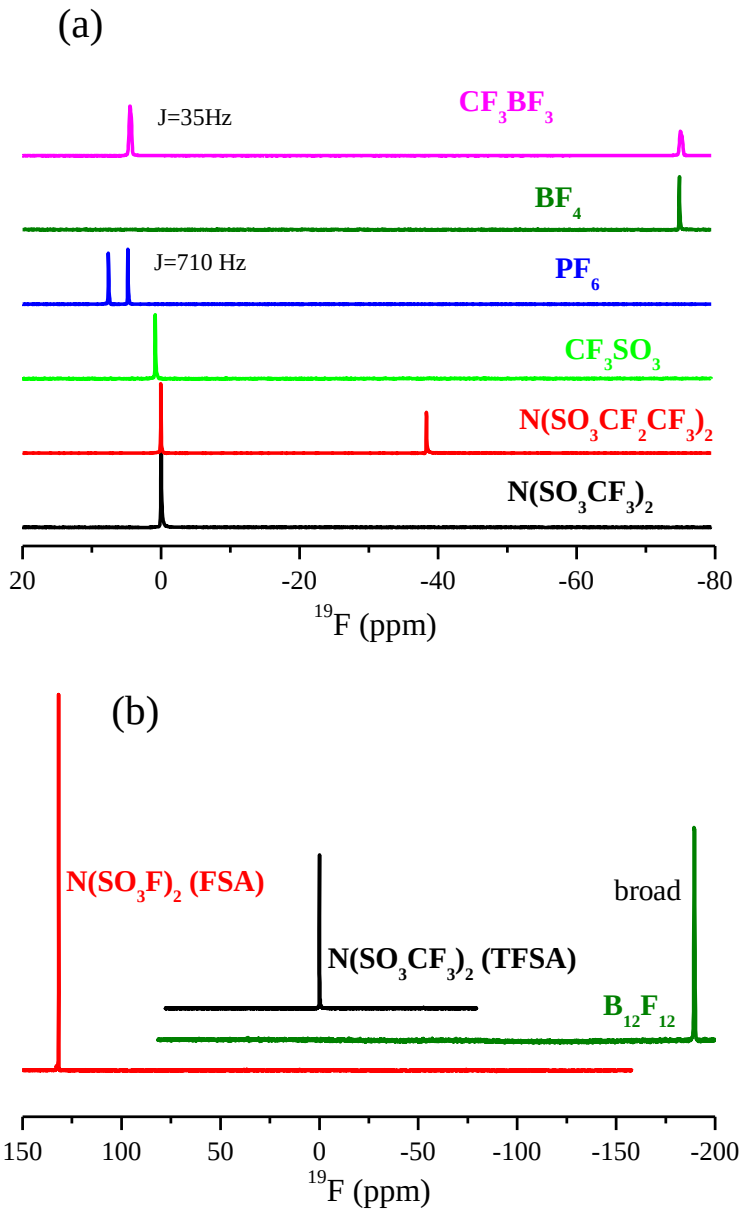
“The characteristic properties of ions for six lithium salts including lithium bis-(oxorateborate) dissolved in γ-butyrolactone”, Y. Aihara, T. Bando, H. Nakagawa, H. Yoshida, K. Hayamizu, E. Akiba and W. S. Price, *J. Electrochem. Soc.*,151, A119 (2004).

アニオンの化学構造



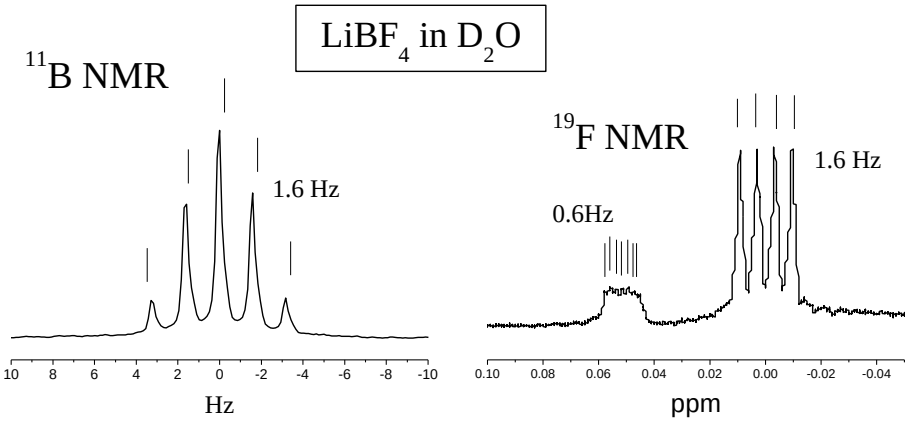
BOB が新規のアニオンとして登場した時にアニオンの相違が電解液に及ぼす効果をしらべるために 6 種のリチウム塩を対象に研究した。溶媒は GBL で濃度は 0.1M から 0.75M までの 4 点で測定は 30°C で行った。BOB は ^{11}B で測定し、他のアニオンは ^{19}F で測定した。

図 8.1　フッ素を含むアニオンの ^{19}FNMR スペクトル



解説　一般的に ^{19}FNMR の化学シフトは大きく、化学構造の相違により異なった位置にピークを示す。ここではフッ素を含むアニオンの ^{19}F スペクトルを示す。手持ちのサンプルで測定しているので、溶媒は PC あるいは GBL、イオン液体のアニオンも含まれる。イオン濃度の統一はないが測定温度はおよそ 25°C である。厳密にいえば ^{19}F シフト値は濃度、温度によって顕著に変化する。しかしながら、アニオン種を決めるための分析目的では本図は便利であろう。(a) はシフトの範囲が比較的小さいアニオン種、（b）は低磁場方向に大きくシフトする FSA と高磁場側に大きくシフトする $B_{12}F_{12}$ を示した。

図 8.2　$LiBF_4$ の重水溶液での ^{19}F と ^{11}B スペクトル



解説　BF_4 アニオンは ^{10}B, ^{11}B, ^{19}F の NMR 観測可能な核種を持つので、原則的には 3 核での測定が可能である。^{19}F は I=1/2 で天然存在比 100%であるが、^{10}B は I=3 で 19.9%、^{11}B は I=3/2 で 80.1%である。観測周波数は ^{1}H=270MHz の時に ^{19}F=254 MHz、^{10}B＝29.0 MHz、^{11}B＝86.6 MHz であり、^{11}B の方がはるかに測定しやすい。^{10}B は現在のプローブでは測定できない。BF_4 を ^{19}F で測定すると、2 つの同位体の効果が現れることがあり、低磁場側の小さなピークは不純物？などと疑うことがある。$LiBF_4$ の D_2O 溶液で測定した ^{19}F と ^{11}B のスペクトルパターンを参考のために示してある。

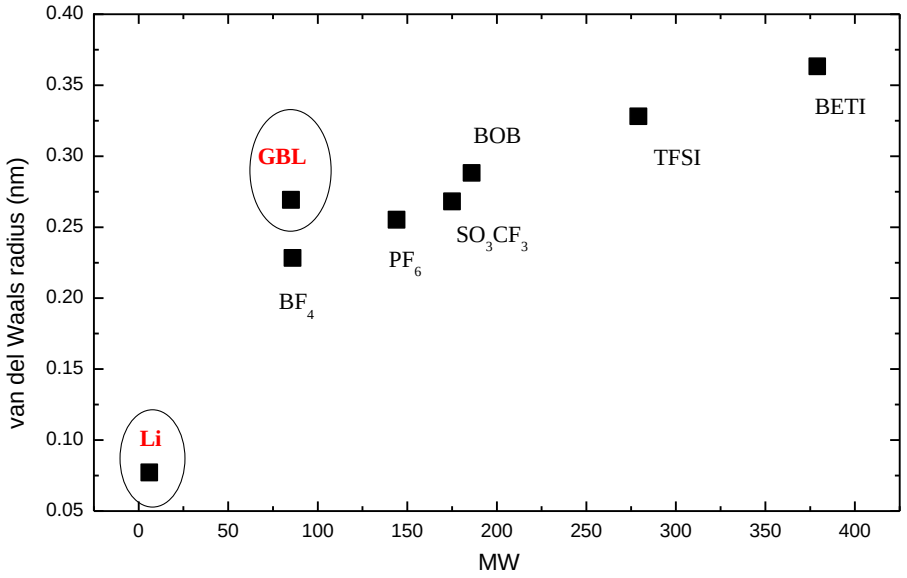
^{11}B スペクトルは 4 個の等価な F により相対強度 1:4:6:4:1 の quintet に分裂し *J*=1.6 Hz である。^{19}F スペクトルは強度比がおよそ 8:1 で同位体シフト約 0.05ppm の 2 つのシグナルを示し、^{11}B（I=3/2）との *J*-coupling で等強度の 1.6Hz の 4 本に分裂する。低磁場側の小さい方のピークは ^{10}B（I=3）との *J*-couling で等強度で 7 本に分裂し、*J*=0.6 Hz である。

表 8.1　イオンと溶媒の基本的な性質

省略名	MW	ﾌｧﾝﾃﾞﾙﾜｰﾙｽ半径　(nm)[a]	正式名	分子式	注
BF_4	87	0.227	tetrafluoroborate	$LiBF_4$	
PF_6	145	0.254	hexafluorophosphate	$LiPF_6$	
Triflate	176	0.267	trifluorosulfonate	$LiSO_3CF_3$	
BOB	187	0.287	bis(oxalate)borate	$LiB(C_2O_4)_2$	
TFSA	280	0.325	bis(trifluoromethanesulfonyl) amide	$LiN(SO_2CF_3)_2$	
BETA	380	0.362	bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide	$LiN(SO_2C_2F_5)_2$	
Li		0.076			Li^+
GBL	86.1	0.268	γ-butyrolactone	$C_4H_6O_2$	溶媒
PC	102.1	0.276	propylene carbonate	$C_4H_6O_3$	溶媒

a）M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **141**,3336 (1994),M. Ue, A. Murakami, S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1385 (2002).

図 8.3　アニオンの分子量とﾌｧﾝﾃﾞﾙﾜｰﾙｽ半径との相関



解説　表 23 に基づいてファンデルワールス半径をプロットした。リチウムは原子半径である。参考のために溶媒 GBL を加えた。アニオンのサイズは分子量と比例している。

表 8.2 イオン伝導度の濃度依存性

Ionic conductivity σ (S/cm) in GBL at 303 K

c(M)	$c^{1/2}$	BOB	TFSA	BETA	PF_6	BF_4	SO_3CF_3
0.10	0.31623	0.00232	0.00241	0.00211	0.00302	0.00272	0.00196
0.25	0.5	0.00452	0.00503	0.00453	0.00615	0.00497	0.00324
0.50	0.70711	0.00663	0.00794	0.00667	0.00973	0.00708	0.00421
0.75	0.86603	0.00811	0.00928	0.00792	0.01127	0.00790	0.00458

図 8.4　イオン伝導度の濃度依存性

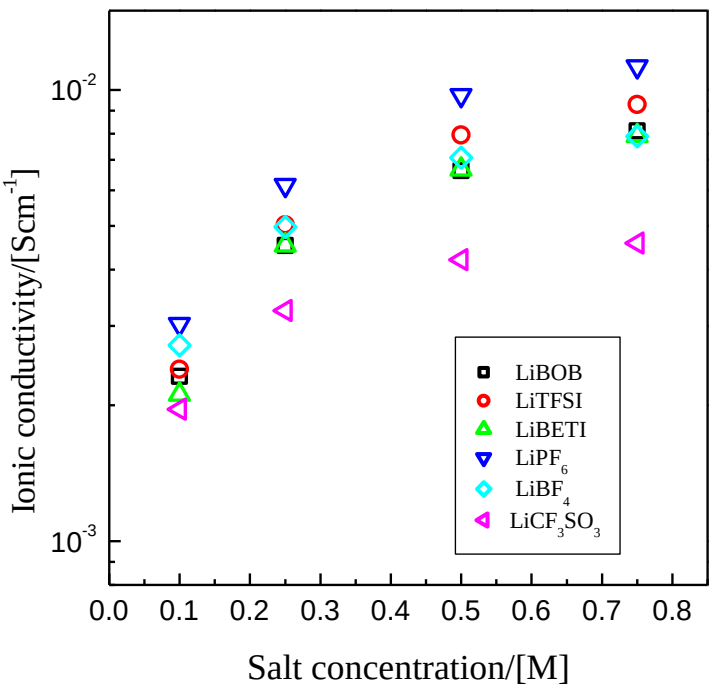
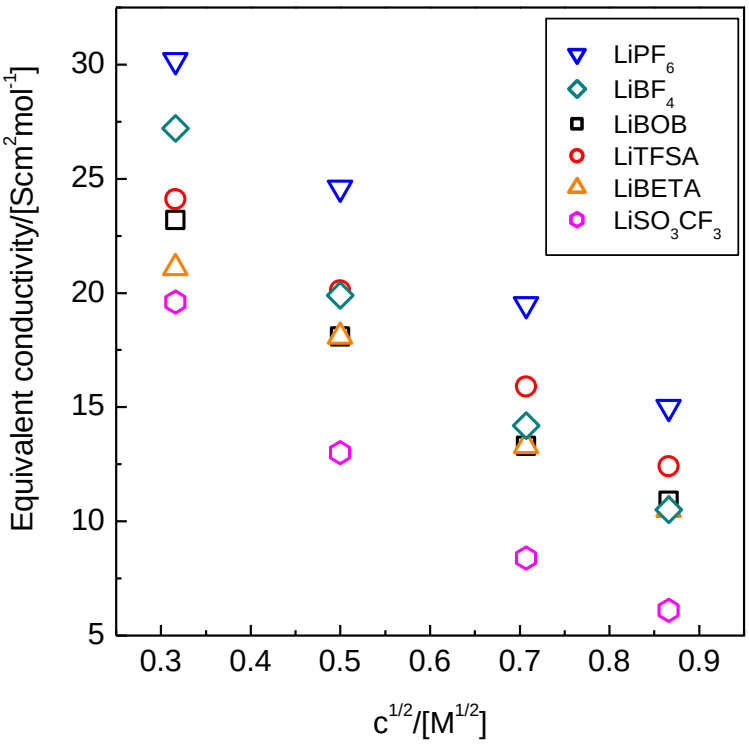


表 8.3　当量イオン伝導度の濃度依存性

Equivalent conductivity in GBL at 30°C (Scm^2mol^{-1})

C(M)	$c^{1/2}$	BOB	TFSA	BETA	PF6	BF4	triflate
0.10	0.316	23.2	24.1	21.1	30.2	27.2	19.6
0.25	0.500	18.1	20.1	18.1	24.6	19.9	13.0
0.50	0.707	13.3	15.9	13.3	19.5	14.2	8.4
0.75	0.866	10.9	12.4	10.5	15.0	10.5	6.0

図 8.5　当量イオン伝導度の濃度依存性



当量イオン伝導度：$\Lambda(Scm^{-2}mol^{-1}) = \sigma(Scm^{-1}) / M(mol/1000cm^{-3})$

解説　イオン伝導度は（電荷をもつイオンの数）×　(イオンの速度)と定義されているので、イオン数で規格化した量が当量イオン伝導度である。当量イオン伝導度は

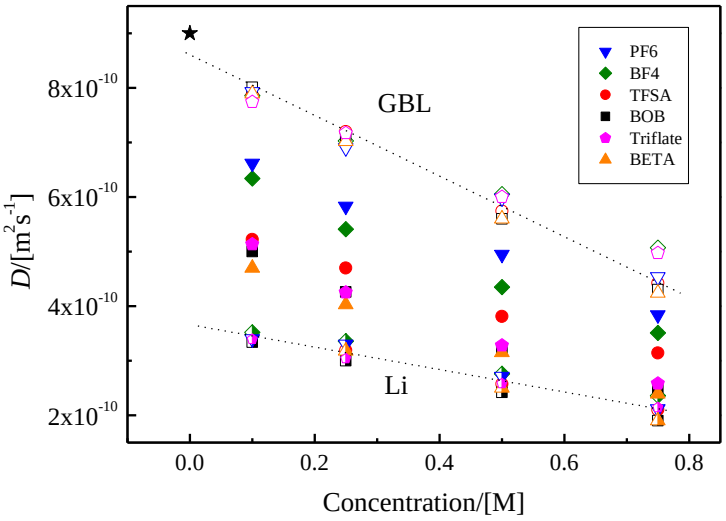
希釈領域では　PF_6 > BF_4 > TFSA >BOB > BETA> SO_3CF_3

塩濃度が大きくなると　PF_6 > TFSA > BOB ~ BETA ~ BF_4 > SO_3CF_3

表 8.4 アニオン、リチウムイオン、溶媒の拡散係数の濃度依存性

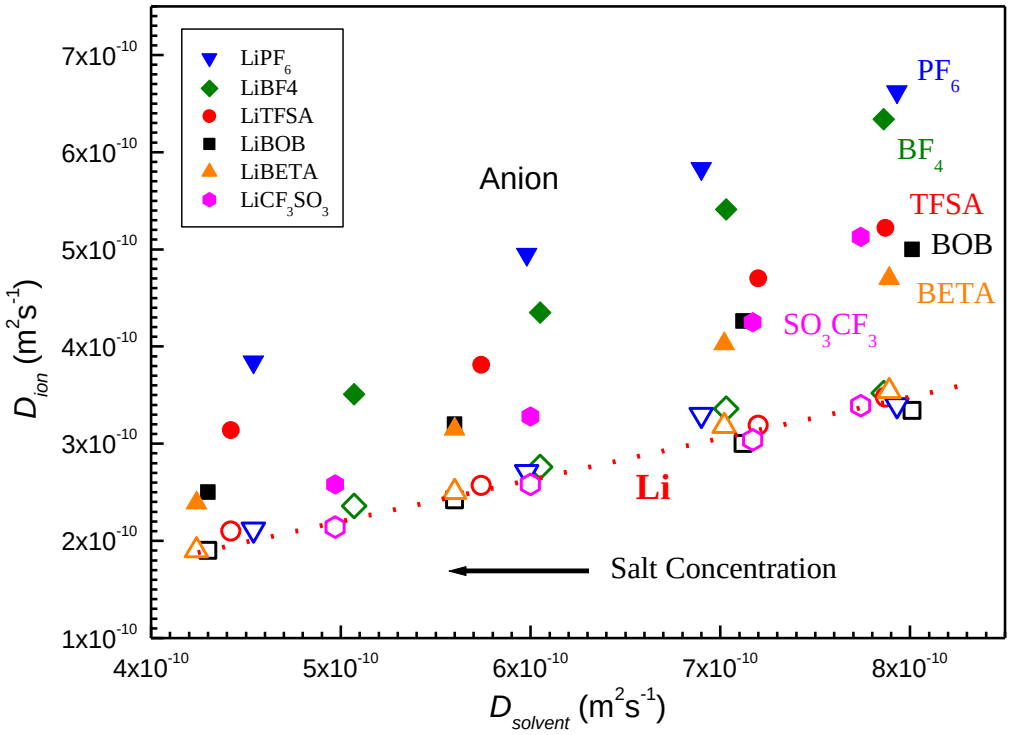
濃度 M	GBL	anion	Li	GBL	anion	Li
0	9.00E-10					
	GBL	**BF_4**	Li	GBL	**BETA**	Li
0.75	5.07E-10	3.51E-10	2.36E-10	4.24E-10	2.39E-10	1.90E-10
0.5	6.05E-10	4.35E-10	2.76E-10	5.60E-10	3.15E-10	2.50E-10
0.25	7.03E-10	5.41E-10	3.36E-10	7.02E-10	4.03E-10	3.18E-10
0.1	7.86E-10	6.34E-10	3.52E-10	7.89E-10	4.70E-10	3.54E-10
	GBL	**TFSA**	Li	GBL	**SO_3CF_3**	Li
0.75	4.42E-10	3.14E-10	2.10E-10	4.97E-10	2.58E-10	2.14E-10
0.5	5.74E-10	3.81E-10	2.57E-10	6.00E-10	3.28E-10	2.58E-10
0.25	7.20E-10	4.70E-10	3.19E-10	7.17E-10	4.25E-10	3.04E-10
0.1	7.87E-10	5.22E-10	3.48E-10	7.74E-10	5.13E-10	3.39E-10
	GBL	**BOB**	Li	GBL	**PF_6**	Li
0.75	4.30E-10	2.50E-10	1.90E-10	4.54E-10	3.84E-10	2.12E-10
0.5	5.60E-10	3.20E-10	2.42E-10	5.98E-10	4.95E-10	2.71E-10
0.25	7.12E-10	4.26E-10	3.00E-10	6.90E-10	5.83E-10	3.30E-10
0.1	8.01E-10	5.00E-10	3.34E-10	7.93E-10	6.62E-10	3.40E-10

図 8.6 アニオン、リチウムイオン、溶媒の拡散係数の濃度依存性



解説　溶媒の拡散係数と Li の拡散係数は希薄状態ではアニオンの種類による変動は小さいが、高濃度になるとアニオンの影響を僅かであるが受ける。イオン濃度が希薄時には　PF_6 > BF_4 > TFSA > SO_3CF_3 > BOB > BETA の順番で,アニオンのサイズを反映している。但し表 8.1 からﾌｧﾝﾃﾞﾙﾜｰﾙｽ半径の順番は BF_4 <PF_6 < SO_3CF_3 < BOB < TFSA < BETA であり、濃度依存性を考慮するとイオン会合の大きさも要因になっている。

図 8.7　イオンの拡散係数と溶媒の拡散係数の相関



解説　溶媒の拡散係数 $D_{solvent}$ で D_{Li} と D_{anion} をプロットした。D_{Li} はアニオンに関係なく溶媒の拡散係数と良く相関することがわかる。言い換えると、Li は溶媒和によって拡散係数が決まり、アニオンの種類によって溶媒の拡散係数（液の粘度）が決まる。リチウム塩を加えると溶媒の粘性は上がることが知られているが、濃度が 0.5M より希釈領域ではアニオンの種類によって溶媒の D は大きく変動することはない。溶媒の D でプロットすることにより、アニオンの動きやすさも明快になり、その順番は

$PF_6 > BF_4 > TFSA > BOB > BETA > SO_3CF_3$

となる。BF_4 はイオン濃度増加に伴って拡散係数は PF_6 や TFSA に比べて大きく減少している。SO_3CF_3 と BF_4 はイオン会合の大きいアニオンとされている。

図 8.8　イオン拡散半径についての考察

（リチウムイオンの R_{Li} とアニオンサイズで規格化した RR_{anion} の濃度依存性）

イオン拡散は溶媒の粘度、イオンサイズ、解離の割合などが相互に影響しあう。溶媒への溶解度の大きさも重要である。この時に個々のアニオンを特徴づけることが重要である。(以上はバルクの状態での話であって、電極との相互作用や安定性などは全く考慮していない)。

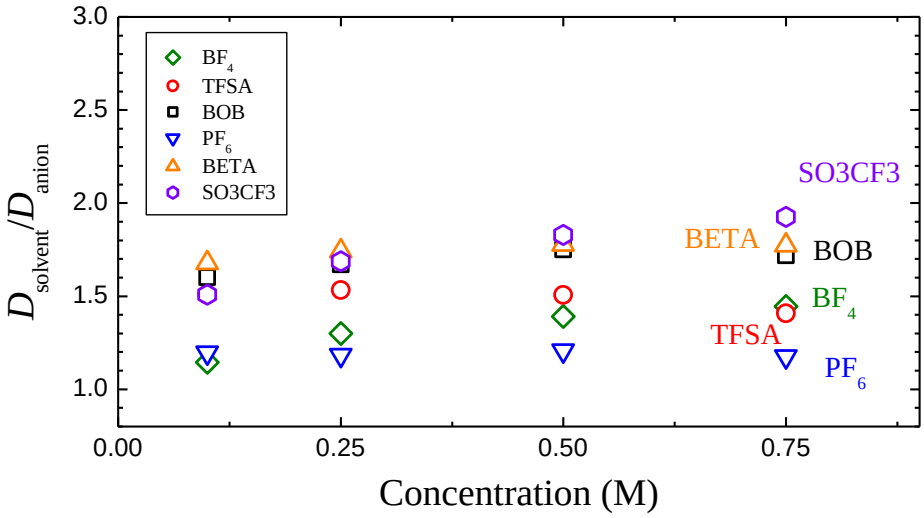
Stokes-Einstein の式 から

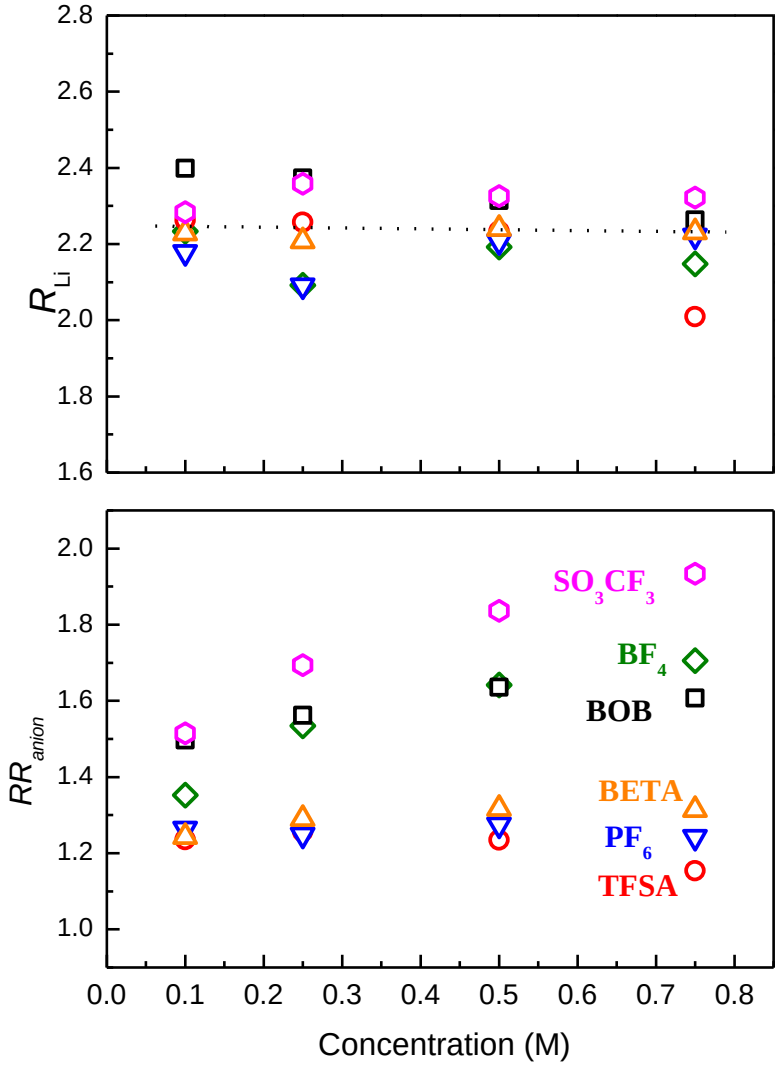
$$D_{solv} = \frac{kT}{c\pi\eta r_s^{solv}} \qquad D_{ion} = \frac{kT}{c\pi\eta r_s^{ion}} \qquad R = \frac{D_{solv}}{D_{ion}} = \frac{r_s^{ion}}{r_s^{solv}}$$

アニオンの場合はアニオンのファンデルワールス半径 r_{anion} と溶媒 GBL のファンデルワールス半径 r_{GBL} で考慮したパラメーターを導入する。

$$RR_{anion} = \frac{D_{GBL} / D_{anion}}{r_{anion} / r_{GBL}}$$

参考のために R_{anion} のプロットを下図に示す。

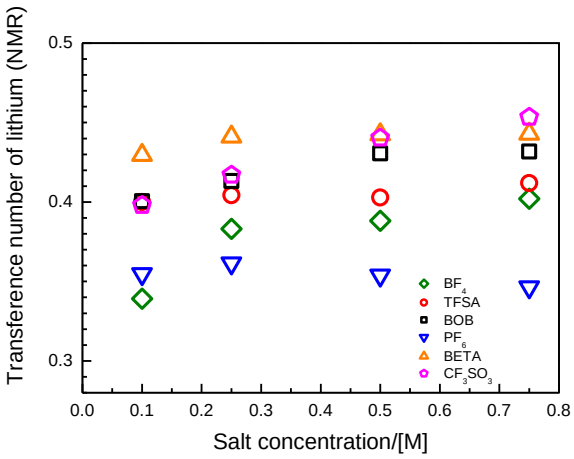




解説　リチウムの拡散半径 R_{Li} は約 2.2 で平均およそ 2 個の GBL が溶媒和している。濃度依存性はない。これは無限希釈領域でみられた現象と同じである。

規格化されたアニオンの拡散半径では PF_6、TFSA、BETA の数値は類似しており、濃度依存性はみられない。一方 BOB の濃度依存性は小さいが溶媒和の可能性がある。BF_4 と SO_3CF_3 は大きな濃度依存性があり、高濃度ではイオン会合があると思われる。R_{anion} と RR_{anion} を比べれば我々が現象を理解するうえで実験パラメータの導入の重要性が解ってもらえるであろう。

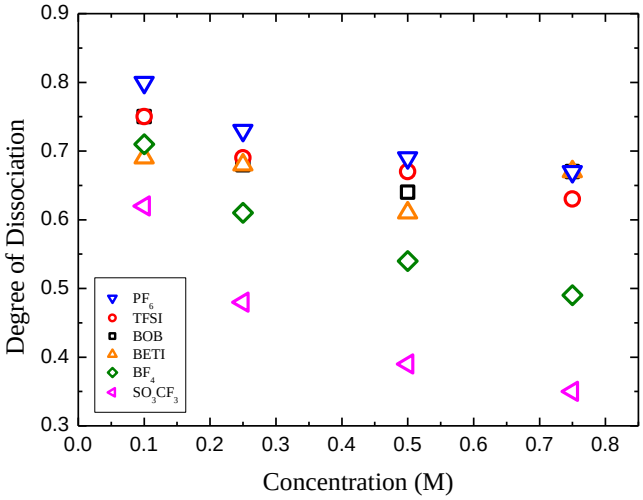
図 8.9　NMR から求めたリチウム輸率



$$t^{Li} = \frac{D_{Li}}{D_{Li} + D_{anion}}$$

電解液の場合にはイオン解離が大きくなると NMR から測定したリチウム輸率は小さくなるので、よい指標とはいえない。

図 8.10　イオン会合の割合の塩濃度依存性



$$\sigma_{NE} = \frac{ne^2}{kT}\left(D_+ + D_-\right)$$

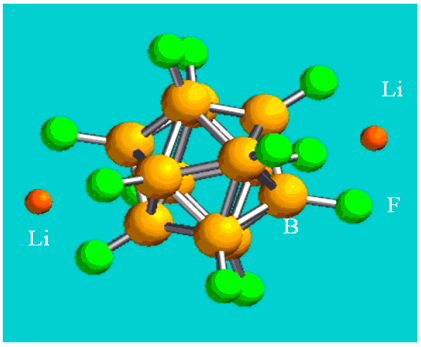
$$\alpha = \frac{\sigma_{obs}}{\sigma_{NE}}$$

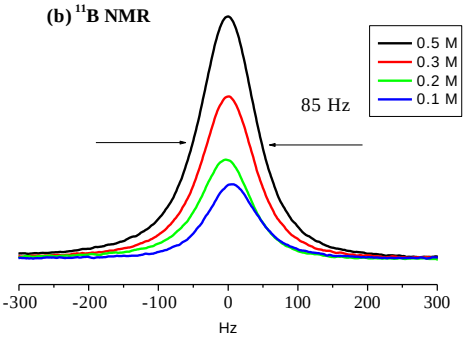
古典的な Nernst-Einstein 式でイオン伝導度と拡散係数の関係が示されている。
イオン伝導度の測定値σ_{obs}と NMR のデータから NE 式によって計算されたσ_{NE}から
を計算しイオン会合の割合　１－α　（Degree of Dissociation）を計算した。大きさの順番は　PF_6 > TFSA > BOB > BETA >> BF_4 >> SO_3CF_3 であり、濃度によって順番は少し入れ替わる。一般に NMR のデータと電気化学のデータを合わせて計算するとパラメータの実験誤差が大きくなってしまうことが多く、バラツキが大きくなりがちである。

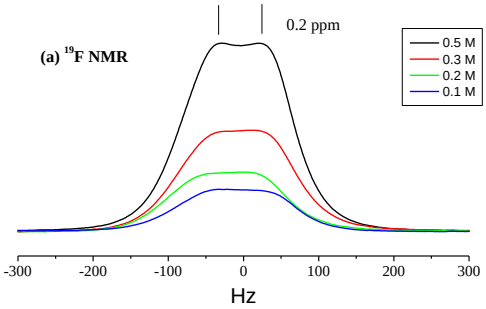
９．二価リチウム塩の PC 溶液の拡散係数

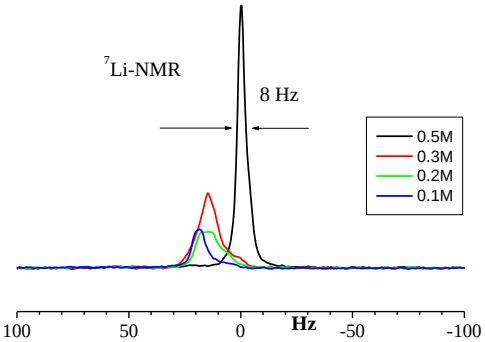
“Ion Diffusion and Lithium Jump of $Li_2B_{12}F_{12}$ dissolved in Propylene Carbonate (PC) studied by NMR Spectroscopy” K. Hayamizu, M. Hattori, J. Arai and A. Matsuo, *ECS Transactions*, 16 (35), 13 (2009). “A Divalent Lithium Salt $Li_2B_{12}F_{12}$ Dissolved in Propylene Carbonate (PC) studied by NMR Methods.” K. Hayamizu, A. Matsuo, J. Arai, *J. Electrochem.Soc.* 156, A744 (2009).

リチウム電池用の新規なリチウム塩を合成する試みは広く行われている。その中で $Li_2B_{12}F_{12}$ は 2 価のリチウム塩として特異な性質をもつ。ここでは NMR で研究した結果をデータ中心に記載する。









線幅の比較のため BF_4^-、BOB^- と $B_{12}F_{12}^{2-}$ の ^{11}B スペクトルを示す。

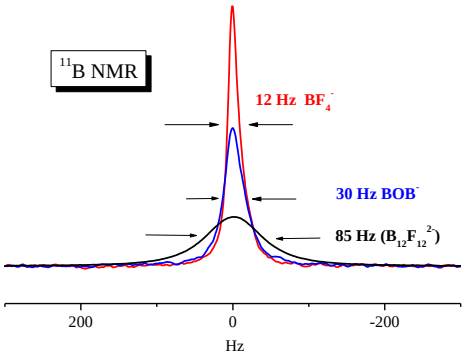
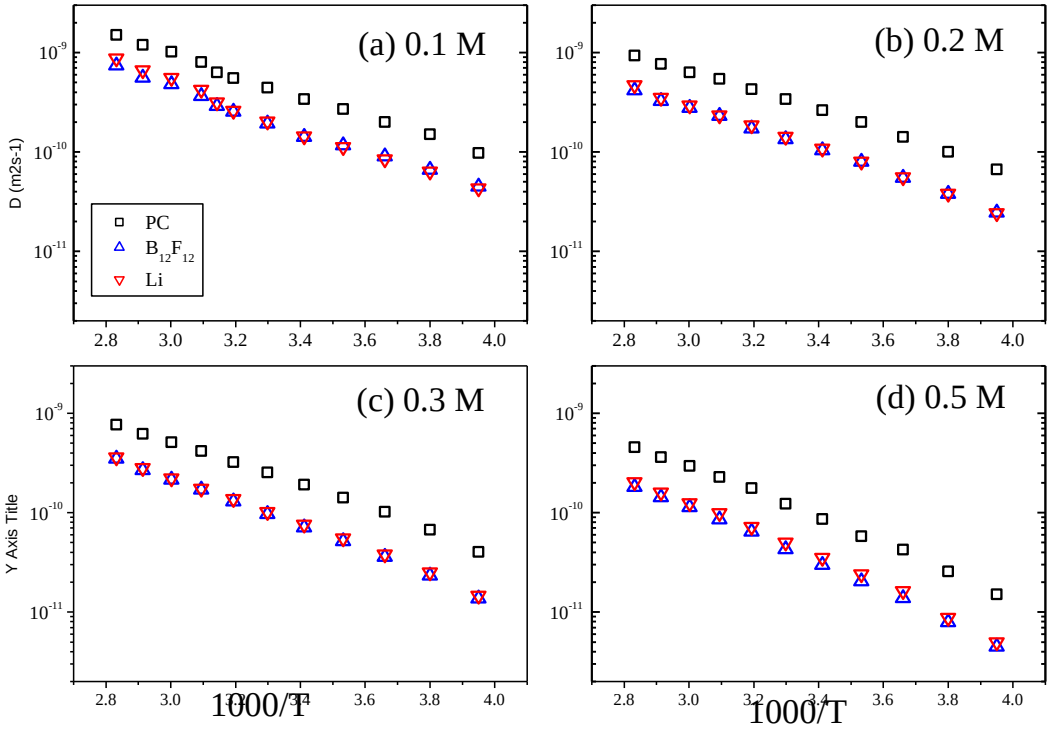


表 9.1 アニオン、リチウムイオン、溶媒の拡散係数の温度依存性

	0.1M				0.2M		
	PC	$B_{12}F_{12}$	Li		PC	$B_{12}F_{12}$	Li
80	1.51E-9	7.42E-10	8.77E-10	80	9.32E-10	4.17E-10	4.7E-10
70	1.19E-9	5.59E-10	6.65E-10	70	7.64E-10	3.25E-10	3.53E-10
60	1.02E-9	4.8E-10	5.6E-10	60	6.32E-10	2.77E-10	2.95E-10
50	8E-10	3.66E-10	4.24E-10	50	5.44E-10	2.3E-10	2.35E-10
40	5.51E-10	2.53E-10	2.6E-10	40	4.26E-10	1.72E-10	1.86E-10
30	4.44E-10	1.93E-10	2.03E-10	30	3.4E-10	1.34E-10	1.43E-10
20	3.4E-10	1.41E-10	1.44E-10	20	2.62E-10	1.04E-10	1.08E-10
10	2.7E-10	1.16E-10	1.12E-10	10	1.99E-10	7.93E-11	8.02E-11
0	2E-10	9E-11	8.45E-11	0	1.42E-10	5.5E-11	5.6E-11
-10	1.507E-10	6.61E-11	6.4E-11	-10	1E-10	3.78E-11	3.82E-11
-20	9.73E-11	4.48E-11	4.32E-11	-20	6.66E-11	2.45E-11	2.42E-11
	0.3M				0.5M		
	PC	$B_{12}F_{12}$	Li		PC	$B_{12}F_{12}$	Li
80	7.7E-10	3.48E-10	3.6E-10	80	4.55E-10	1.82E-10	2.03E-10
70	6.2E-10	2.67E-10	2.81E-10	70	3.6E-10	1.43E-10	1.6E-10
60	5.09E-10	2.15E-10	2.23E-10	60	2.94E-10	1.13E-10	1.25E-10
50	4.18E-10	1.71E-10	1.75E-10	50	2.29E-10	8.54E-11	9.92E-11
40	3.22E-10	1.3E-10	1.38E-10	40	1.76E-10	6.46E-11	7.2E-11
30	2.54E-10	9.64E-11	1.02E-10	30	1.23E-10	4.28E-11	5.02E-11
20	1.91E-10	7.1E-11	7.63E-11	20	8.6E-11	2.97E-11	3.51E-11
10	1.42E-10	5.16E-11	5.53E-11	10	5.77E-11	2.04E-11	2.4E-11
0	1.02E-10	3.59E-11	3.8E-11	0	4.25E-11	1.38E-11	1.63E-11
-10	6.72E-11	2.32E-11	2.51E-11	-10	2.56E-11	7.92E-12	8.8E-12
-20	4.04E-11	1.36E-11	1.46E-11	-20	1.5E-11	4.48E-12	5E-12

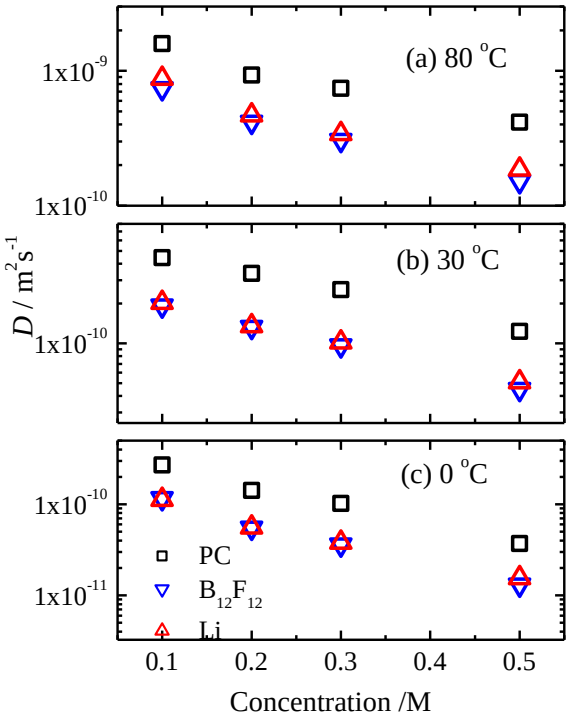
解説　$B_{12}F_{12}$ アニオンでは ^{19}F スペクトルがブロードであるため、^{11}B で拡散測定を行った。T_2 が短いので STE 法を用いた。詳しい測定条件は上述の *J. Electrochem.Soc.* 156, A744 (2009)の Figure 1 に記述されている。

図 9.1 アニオン、リチウムイオン、溶媒の拡散係数の温度依存性



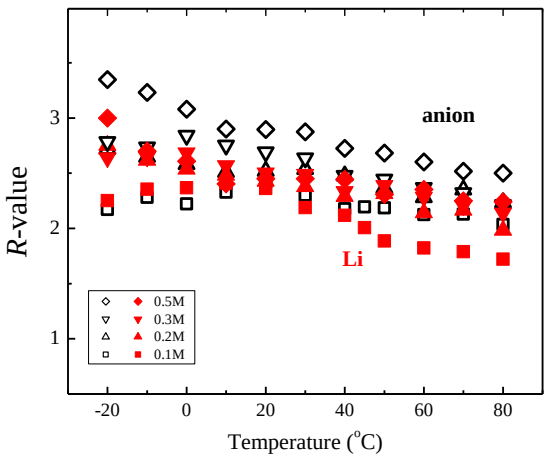
解説　リチウム塩の PC 電解液では一般に Li^+の拡散はアニオンの拡散より小さくなる。$B_{12}F_{12}$ アニオンはサイズが極めて大きいために、その拡散係数はリチウムイオンの拡散係数と同じくらいである。これは非解離性の溶媒中で Li と TFSA アニオンの拡散係数が類似している現象とは異なる。

図 9.2　拡散係数の濃度依存性　(80、30、0°C)



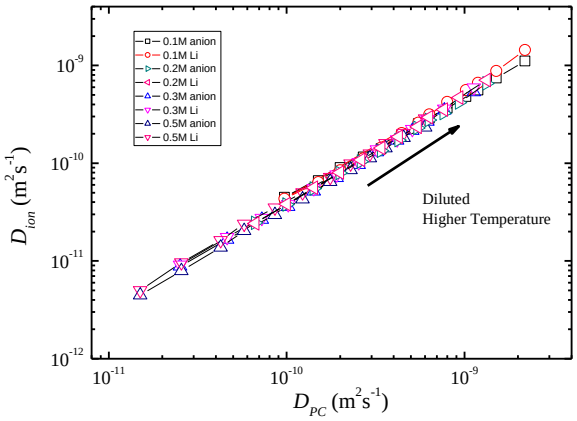
解説　80°C の時には Li^+の拡散が $B_{12}F_{12}$ の拡散より僅かに速くなる。塩濃度が大きい時には Li の拡散の方が大きくなる。アニオン間の相互作用について検討する必要がある。

図 9.3　*R* 値の濃度と温度依存性



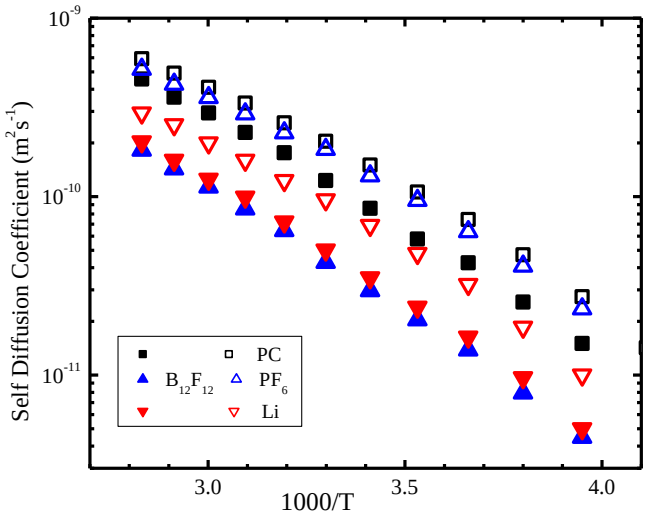
解説　*R* 値は PC を基準にした時のイオン半径として考察されている。$B_{12}F_{12}^{2-}$ のﾌｧﾝﾃﾞﾙﾜｰﾙｽ半径の計算値は 0.373 nm、PC の計算値 0.276 nm との比は 1.35 となり測定値より小さい。*R* 値は濃度が 0.1M, 80°C においても 2 より大きくなり、溶媒和の効果と考えられる。Li^+の *R* 値は Li-TFSA の時と類似して 2～2.5 の範囲に入っているが、0.1M サンプルで高温領域では 2 より小さい。溶媒和が小さいのではないかと推察できる。低温においても 0.1M サンプルのリチウムの *R* 値は小さいので、イオン解離のプロセス（2 価イオンである）が影響している可能性もある。0.5M サンプルで低温におけるリチウムの *R* 値が大きくなるのはイオン会合の影響が仮定できる。0.5M サンプルでは $B_{12}F_{12}^{2-}$の *R* 値も大きい。

図 9.4　イオンの拡散係数と PC の拡散係数の相関



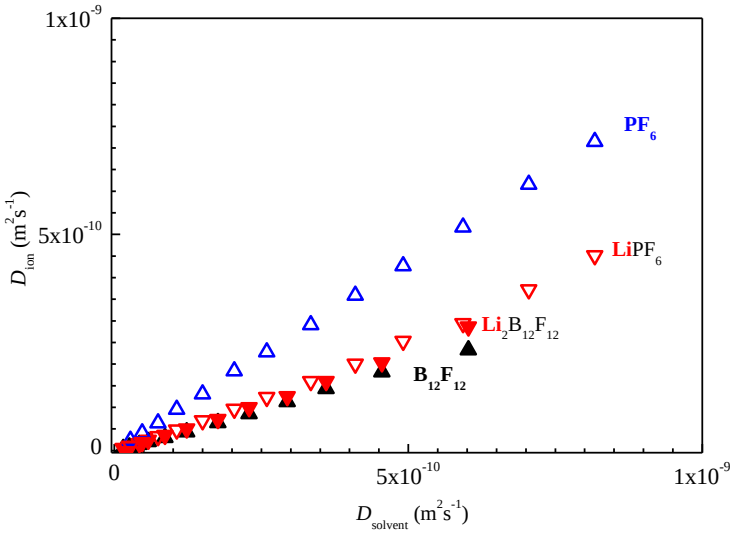
解説　Li^+と $B_{12}F_{12}^{2-}$の拡散係数を PC の拡散係数でプロットすると、両イオンの拡散係数が類似しているために全体がほぼ直線上に乗っている。この系においても Li-TFSA 系と同様に溶媒の拡散がイオンの拡散に大きく影響することがわかる。

図 9.5　0.5M $Li_2B_{12}F_{12}$ の PC 溶液と 1M $LiPF_6$ の PC 溶液の比較



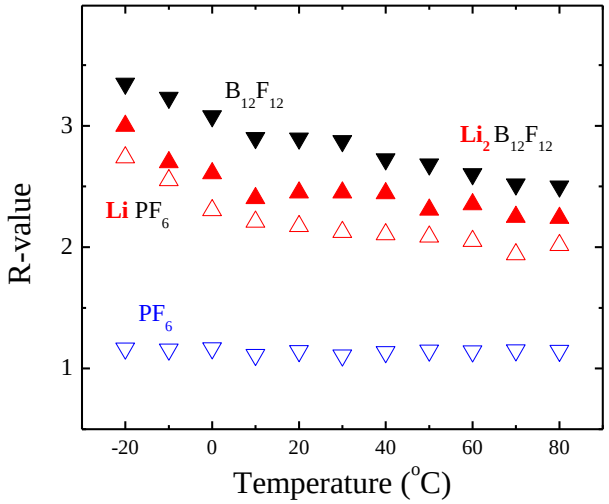
解説　Li 濃度が同じ 0.5M $Li_2B_{12}F_{12}$ の PC 溶液の拡散係数（solid）と 1M $LiPF_6$ の PC 溶液の拡散係数(open)を同時プロットした。PC の拡散係数は 0.5M $Li_2B_{12}F_{12}$ の方が 1M $LiPF_6$ より小さく、バルクの粘度が高いことが考えられる。

図 9.6　0.5M $Li_2B_{12}F_{12}$ の PC 溶液と 1M $LiPF_6$ の PC 溶液においてイオンの拡散係数を溶媒の拡散係数でプロット



横軸に PC の拡散、縦軸にイオンの拡散をプロットすると各イオンの特徴が明確になる。Li の拡散は対をなしているアニオンと関係なく溶媒の拡散と直線的に変化するが、PF_6 は $B_{12}F_{12}$　より遥かに大きな拡散係数を持つことがわかる。

図 9.7　0.5M $Li_2B_{12}F_{12}$ の PC 溶液と 1M $LiPF_6$ の PC 溶液の *R* 値



解説　図 9.3 と比べてみると同じ Li 濃度においてアニオンの相違が明確にわかる。PF_6 のﾌｧﾝﾃﾞﾙﾜｰﾙｽ半径の計算値は 0.254nm であるので PC との半径の比は 0.92 になり *R* 値（およそ 1.1）より僅かに小さい。PF_6 はイオン会合は少なく、単独で拡散していると考えられ、温度依存性は小さい。Li は溶媒和によって *R* 値はおよそ 2 であるが低温で大きくなり、溶媒和が進むと考えられる。0.5M $Li_2B_{12}F_{12}$ 溶液の *R* 値は低温では Li とアニオンの両方で大きくなり、溶媒和とともにイオン会合が仮定できる。