

〈特別研究課題〉 高イオン強度水系電解液を基軸とした
革新的水系蓄電池構築のための基礎研究
助成研究者 名古屋大学 福塚 友和



高イオン強度水系電解液を基軸とした 革新的水系蓄電池構築のための基礎研究

福塚 友和
(名古屋大学)

Fundamental study on the innovative aqueous secondary battery based on high ionic strength aqueous solutions

Tomokazu FUKUTSUKA
(Nagoya University)

Abstract :

For the establishment of the decarbonized society, utilization of renewable energies is desired. In order to use renewable energies effectively, the storage of electric energy produced from renewable energies to the rechargeable batteries is inevitable. Although lithium-ion batteries are widely used in various field, they are flammable due to organic electrolyte solutions. For large-scale power storage equipment, high safety is most important. Therefore, we focused on the rechargeable battery using aqueous electrolyte solution which is not flammable.

In this study, the salt concentrated aqueous electrolyte solution with high ionic strength was focused. As the positive electrode reaction, the anion intercalation/de-intercalation into/from graphite was investigated. As the negative electrode reaction, the lithium-ion insertion/extraction into/from $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in the bilayer electrolyte solution (ionic liquid/ high ionic strength aqueous solution) was investigated. From the results, the possibility of the innovative rechargeable battery using the salt concentrated aqueous electrolyte solution with high ionic strength was shown.

1. はじめに

地球温暖化の原因となる温室効果ガスの実質的な排出量ゼロを実現する脱炭素社会の構築に向けて、化石資源に頼らない再生可能エネルギーの積極的活用が望まれている。特に化石燃料から発電

する電力は二酸化炭素の大きな排出源となる。そこで、再生可能エネルギーの一つである太陽電池の積極的利用が検討されている。太陽電池は太陽光から発電が可能であるが、発電量が日射量に左右される。また、太陽電池だけでは電力貯蔵ができないため過剰に発電した電力は売電するしかなく、買い取り制度の縮小など太陽光発電量が増えるにつれて、逆に有効利用しにくくなるというジレンマを抱えている。そこで再生可能エネルギーの積極的利用を行いつつ生活環境の充実を図るには、太陽電池で得られる電力を家庭で貯蔵することが必要不可欠であり、充電と放電が可能な蓄電池が必要である。蓄電池としてエネルギー密度の高いリチウムイオン電池が小型携帯機器や電気自動車など幅広く実用化されているが、何らかの要因で発火した際は可燃性の有機電解液が燃えるという問題があり、家庭用の大規模電力貯蔵には不安がある。そこで本研究では不燃性の水を電解液に用いた高安全性蓄電池に注目した。

本研究では電解質塩が高濃度に水に溶解した高イオン強度水系電解液を基軸にして、正極に黒鉛へのアニオン挿入脱離反応、負極にチタン酸リチウムへのリチウムイオン挿入脱離反応を用いた新しい蓄電池系構築に向けた基礎研究を行うことを目的とした。具体的には1) 高イオン強度水系電解液中での黒鉛へのアニオン挿入脱離反応、2) イオン液体電解液/高イオン強度水系電解液を用いたチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:LTO) へのリチウムイオン挿入脱離反応、について調べた。

2. 高イオン強度水系電解液中での黒鉛へのアニオン挿入脱離反応

2-1. 実験方法

高イオン強度水系電解液の調製

純水にLithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTFSA) と $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ を表1に示す割合で溶解し、25℃における飽和溶液を調製した。以下、電解液を21.9 m 0.95:0.05のように、TFSIアニオンの濃度およびLiTFSI中のTFSIアニオンと $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ 中のTFSIアニオンのモル比で表記する。

各電解液の電気化学的安定性(電位窓)を三電極式セル(作用極と対極にPt電極、参照極にAg/AgCl電極)を用いたリニアスイープボルタンメトリー測定で行った。イオン伝導度の測定はPt電極の二電極式セルで交流インピーダンス測定によって行った。さらに、電解液中のTFSIアニオンの配位状態を調べるため、ラマン分光測定を行った。

表1. 調整した電解液

Concentration of TFSI /m	TFSI(Li):TFSI(Mg) (molar ratio)	Concentration of LiTFSI /m	Concentration of $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ /m	$\text{H}_2\text{O}/\text{TFSI}$ (molar ratio)
21.0	1:0	21.00	0	2.6
21.9	0.95:0.05	20.8	0.55	2.5
21.0	0.9:0.1	18.9	1.05	2.6
9.0	0.5:0.5	4.5	2.25	6.2
7.6	0:1	0	3.8	7.3

黒鉛電極の酸化還元挙動

各電解液中の黒鉛電極の酸化還元挙動を調べるため、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。三電極式セルで行い、作用極には黒鉛のモデルとしてPtメッシュに包んだ高配向性熱分解黒

鉛(HOPG)、対極にはPt電極、参照極にはAg/AgCl電極を用いた。電位範囲0.3~1.7 V、充放電電流10 mA g⁻¹で充放電測定を行った。その後、定電位保持を12時間行った。定電位保持後、HOPGを真空包装機によって真空封入し、X線回折測定(XRD)とラマン分光測定を行った。

2-2. 結果と考察

各電解液中におけるPt電極のリニアスイープボルタモグラムを図1に示す。酸化側と還元側ともにMg濃度が高い電解液は急激に電流値が増加し、水の分解が激しく起こっていることがわかった。一方、Li濃度が高い電解液はMg濃度が高い電解液に比べて電流値は低く、水の分解が進行しにくいことがわかった。0.1 mA cm⁻²をしきい値としたときの電位窓ではTFESIアニオン濃度が高いほど広がった。TFESIアニオン濃度が高い、つまり電解質中のイオンの濃度が高い方がよりイオンに配位していないフリーな水分子の数が少なく、水の分解が抑えられることを示唆している。これは21.0 m 1:0と21.0 m 0.9:0.1の電解液では同じTFESI濃度であるがカチオン濃度は21.0 m 1:0の方が大きく、電位窓も広がったことと対応している。すなわち、カチオンとアニオンの両方の濃度が電位窓に寄与し、電位窓が広いことが分かった。

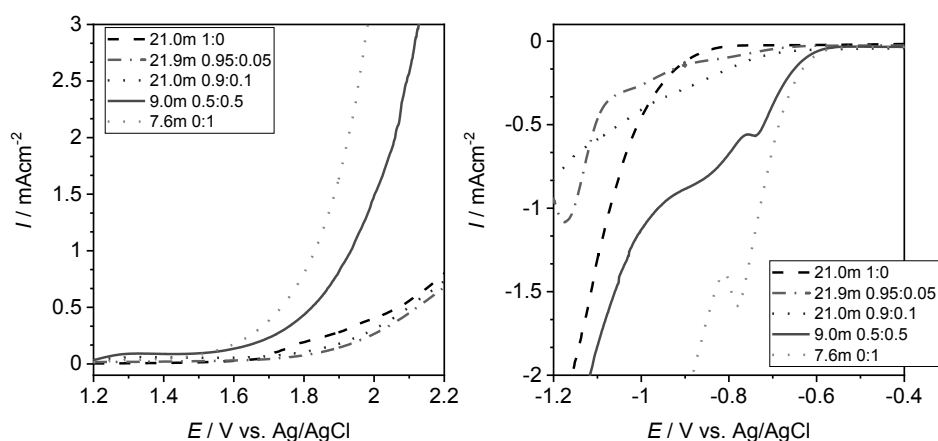


図1. 各電解液のリニアスイープボルタモグラム(左:酸化方向、右:還元方向)

各電解液のイオン伝導度の温度依存性を図2に、それぞれの25°Cにおけるイオン伝導度と活性化エネルギーを表2に示す。表2より、Mg濃度が高い電解液よりもLi濃度が高い電解液がイオン伝導度は低いことがわかった。これはLi濃度が高い電解液は濃度が極端に高いことによって、イオン間の相互作用が大きいことによりイオン移動が阻害されているためである。また、Li濃度が高い電解液はMg濃度が高い電解液に比べて明らかに粘度が高かった。アレニウスプロットより、活性化エネルギーに関してはどの電解液も同様でありイオン伝導機構は同じであると考えられる。

電解液のラマンスペクトルを図3に示す。750 cm⁻¹近傍に現れるピークはTFESIアニオンのS-N-S変角振動由来、あるいはCF₃対称変角振動とS-N-S対称伸縮振動のカップリング由来である。このピークはTFESIアニオンの周辺環境が変化することによって変化する。Li濃度が高く、TFESIアニオン濃度がほぼ同程度の電解液((a), (b), (c))を比べると、Mgの割合が多くなるにつれてラマンシフトが小さくなる傾向が見られた。LiTFESI電解液の場合、濃度が低下するとラマンシフトが小さくなることが報告されており[1]、本結果と一致する。また、Mg濃度が高い電解液((d), (e))について

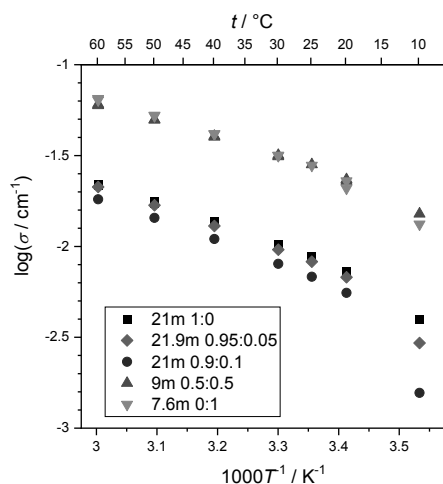


図2.各電解液のイオン伝導度の温度依存性

表2.各電解液のイオン伝導度と活性化エネルギー

Electrolyte	Ionic conductivity (25°C)	
	$\sigma / \text{mS cm}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
21.0 m 1:0	9.3	22
21.9 m 0.95:0.05	8.2	22
21.0 m 0.9:0.1	6.8	23
9.0 m 0.5:0.5	28	18
7.6 m 0:1	28	20

も同様に、ラマンシフトが小さくなる傾向が見られ、TFSIアニオンの濃度だけでなくMgの割合によっても、TFSIアニオンの周辺環境が変化することがわかった。これはリチウムイオンが一価のカチオンであるのに対して、マグネシウムイオンは二価のカチオンであることと、イオン半径が異なることにより、TFSIアニオンとの静電相互作用が異なるためであると考えられる。

各電解液中のHOPGの1サイクル目のサイクリックボルタモグラムを図4に示す。いずれの電解液でも、1.5 Vでの酸化電流、1.0~1.2 Vでの還元電流が確認された。これらの酸化還元ピークはTFSIアニオンの挿入脱離に起因するものと考えられるが、やや低い電位での脱離であり濃厚ナトリウム塩水溶液で見られるbis(fluorosulfonyl)imide (FSI) アニオンのものとは異なっている[2]。Mg濃度が高い電解液では、1.5 Vの酸化電流ピーク以外にも1.6 V付近にピークが見られた。これは、水の酸化ピークの一部であると考えられる。このようなサイクリックボルタモグラムの形状の変化は1.5 Vの酸化電流の反応電位が卑な電位側にシフトしたことが要因と考えられる。また、還元側では1.5 V付近に還元ピークが見られ、TFSIアニオンの脱離に対応していると考えている。なお、Mg濃度が高い電解液では酸化ピーク電流値が大きくなる傾向が見られた。これはLi濃度が高い電解液の高粘性の影響が現れたと考えられる。

各電解液中でのHOPGの5サイクル目の充放電曲線を図5に示す。いずれの電解液でも充電(酸化)時に1.4~1.5 Vでの電位平坦部が見られたことから、この電位でTFSIアニオンの

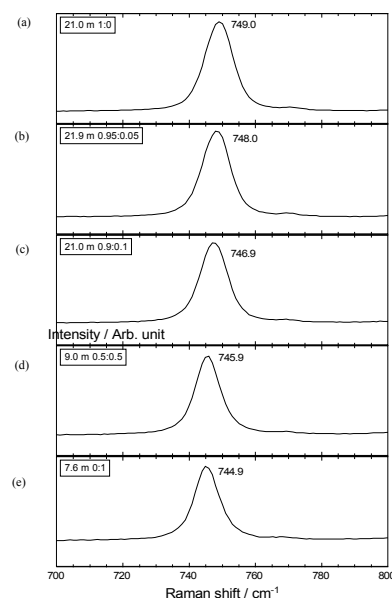


図3.各電解液のラマンスペクトル

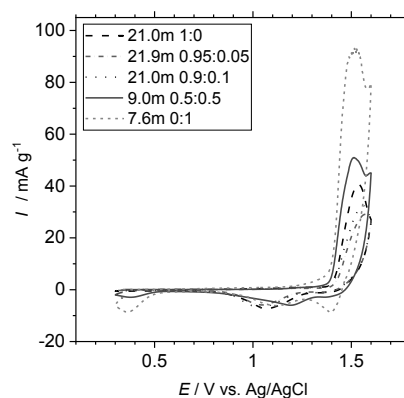


図4. 各電解液で得られたHOPGのサイクリックボルタモグラム

挿入反応が起こっていると思われる。この結果より、完全にTFSIアニオンを挿入させるために1.6 Vで定電位保持を行うこととした。対応する放電(還元)曲線には脱離とみられる電位平坦部が1.2 V近傍で現れた。Mg濃度が高い電解液では、1.6~1.7 Vでの水の分解反応による大きな電位平坦部が見られた。いずれも初回不可逆容量が大きいことが分かった。対応する放電(還元)曲線には、電位平坦部が1.2 V近傍以外にも1.4 V付近でも認められ、サイクリックボルタモグラムと対応していた。Li濃度が高い電解液では5サイクルの方が放電容量は小さくなったものの、クーロン効率を上昇した。一方、Mg濃度が高い電解液では、1サイクル目よりも5サイクルの方が放電容量が大きくなった。その原因は現時点では明らかとなっていない。またLi濃度が高い電解液とは異なり、Mg濃度が高い電解液では1サイクル目と2サイクル目で充電曲線の形状が大きく変化した。すなわち、電解液の組成が異なり充電曲線の形状が変化しても挿入反応は進行していると考えられる。これらから1サイクル目の間に以後の挿入反応に影響を及ぼす何らかの変化が生じていることがわかった。

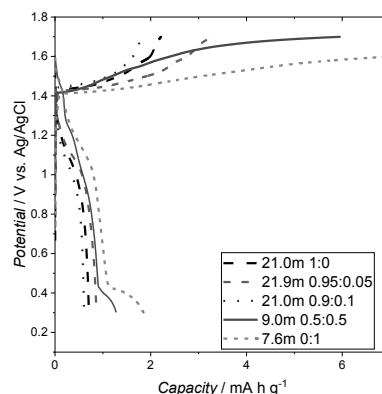


図5. 各電解液でのHOPGの充放電曲線 (5サイクル目)

図6は各電解液中で1.6 Vで定電位保持したHOPGのXRDパターンである。HOPGのXRDパターン(a)は、26.6、54.7°に大きなピークが見られ、それぞれHOPGの002面、004面に由来するピークである。Mg濃度が高い電解液でのXRDパターン(e), (f)は、新しいピークが複数観測された。9 m 0.5:0.5の電解液では、25.3、29.2、55.6°で観測され、7.6 m 0:1の電解液では、24.6、29.7、55.9°で観測された。これは黒鉛層間にTFSIアニオンが挿入した黒鉛層間化合物の生成を示している。黒鉛層間距離を3.35 Å、TFSIアニオン挿入層の層間距離を8 Å[3]としてGICの繰り返し距離 I_c を求め、 I_c の実験値と計算値が最も近くなるステージ数を求めた。9 m 0.5:0.5の電解液ではステージ6、7.6 m 0:1の電解液ではステージ4であることがわかった。一方、Li濃度が高い電解液でのXRDパターン(b), (c), (d)では、21.0 m 0:1では25.9°、21.9 m 0.95:0.05では26.1°、21.0 m 0.9:0.1では25.9°と、HOPGの26.6°とは別の新しいピークが見られた。これはMg濃度が高い電解液でのピークより26.6°のピークに近いこと、Mg濃度が高い電解液よりも高ステージであることを示唆する。上記の方法でステージ決定を行うには複数のピークが必要であるが、1つのピークしか明確に見られなかったため、ステージ決定はできなかった。すなわち、Li濃度が高い電解液では明確な黒鉛層間化合物の生成は見られなかった。一方、Mg濃度が高い電解液でもHOPGのピークが主であるため、ステージ構造

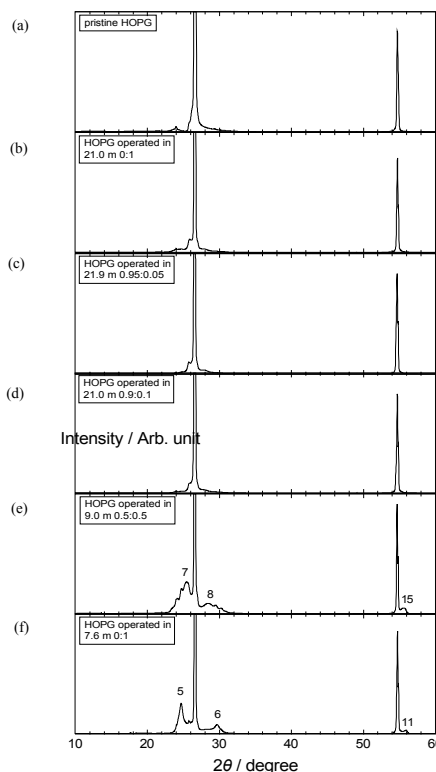


図6. 各電解液中で定電位保持したHOPGのX線回折パターン

はHOPGのバルクの一部のみと考えられる。今回の電解液ではステージ構造はバルクの一部のみであるので、TFSIアニオンの挿入が内部まで進んでいない。これは、水系電解液が他の電解液と比べて電位窓が狭いことによると考えられ、TFSIアニオンの挿入と同時に水の分解反応が競争的に進行し、水の分解反応が優先的に進行した可能性がある。さらに、水の分解反応によって生じた酸素が黒鉛の挿入サイトを閉塞させ、挿入を阻害させた可能性がある。これらより、実際の電池に適用するためには、電位窓のさらなる拡大か反応電位の低下が必要であると考えられる。

図7は各電解液中で定電位保持したHOPGのラマンスペクトルである。HOPG(a)では 1580 cm^{-1} の黒鉛特有のGバンドが観測された。このGバンドは他のグラフェン層が隣接していることによる炭素原子の振動モードによるものである。いずれの電解液でも、Gバンドが高波数側へシフトし、そのシフト量が異なるピークが2つ現れた。アクセプター型GICでは、 $1607\sim 1623\text{ cm}^{-1}$ 付近にアニオン挿入層が隣接しているグラフェン層の振動モードに由来するピークが現れ、Gバンドが現れなかった場合はステージ1または2である[4]。したがって、いずれの電解液でも、シフト量が大きいピークはステージ1または2の低ステージ構造であることを表し、シフト量が小さいピークはステージ3以上の高ステージ構造であることを表すことがわかった。いずれの電解液でも、シフト量が大きいピークの方が小さいピークより支配的である。よって、HOPGの表面は低ステージ主体で一部分に高ステージが存在する混合構造であることがわかった。

X線回折測定は試料のバルク、ラマン分光測定は試料の表面の情報が得られるものである。バルクは一部分に高ステージ構造、表面は主に低ステージ構造で挿入したので、表面の方が挿入が進行したことがわかる。TFSIアニオンは黒鉛のエッジ面から挿入するが、仮にHOPGのブロックの断面から挿入が進行したとすると、バルクでも低ステージ構造が見られることが予想されるため、今回の実験ではブロックの断面よりもHOPGの表面に多数存在する欠陥から挿入が進行したと考えられる。

電位窓が広いLi濃度が高い電解液よりも、電位窓が狭いMg濃度が高い電解液の方がより低ステージ構造が得られた。いずれも同じ 1.6 V vs. Ag/AgCl での定電位保持を行ったので、TFSI挿入電位が低い方が挿入量は多いと考えられる。すなわち、Mg濃度が高い電解液はLi濃度が高い電解液よりも挿入電位が低いと考えられる。Li濃度が高い電解液ではTFSIアニオンの濃度が極めて高いため、電解質のイオン間相互作用が大きく、反応活性が低下し、挿入電位が上昇したと考えられる。一方、Mg濃度が高い電解液では、TFSIアニオンの濃度が比較的低いため、反応活性の低下が抑制され、挿入電位が上昇しなかったと考えられる。すなわち、単純なりチウム塩濃度の高濃度化ではバルクへの挿入は進行しにくくなることが考えられ、多価塩の添加が有効であることが示唆された。

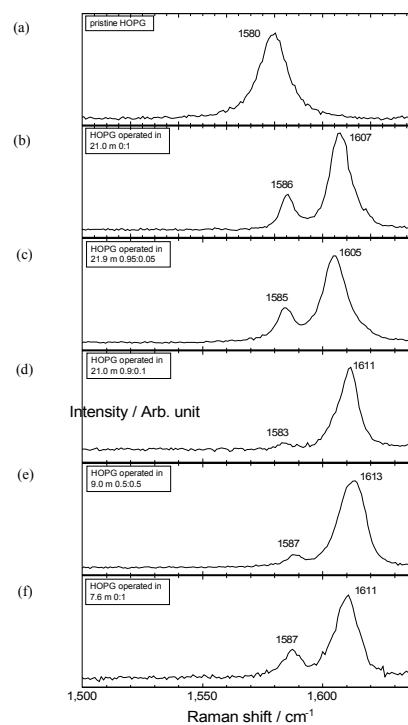


図7. 各電解液中で定電位保持したHOPGのラマンスペクトル

3. イオン液体電解液／高イオン強度水系電解液を用いたチタン酸リチウム(LTO)へのリチウムイオン挿入脱離反応

3-1. 実験方法

3-1-1. イオン液体電解液／水系電解液におけるLTO薄膜電極へのリチウムイオン挿入脱離反応

イオン液体にはbutyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (BTMATFSA) を用い、 1.0 mol kg^{-1} となるようにLiTFSAを溶解した。ここでは水系電解液として通常の濃度の水系電解液(1.0 mol dm^{-3} の硝酸リチウム水溶液)を用いた。

ゾルゲル法によりLTO薄膜電極を作製した。作用極にLTO薄膜電極、対極は白金線、参照極は銀-塩化銀電極を用いて図8に示した三極式セル[5]を構築し、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。電解質として下層に 1.0 mol kg^{-1} LiTFSA/BTMATFSA、上層に 1.0 mol dm^{-3} の硝酸リチウム水溶液からなる複合電解質を用いた。対極と参照極は水溶液中に浸漬させ、セルを組んだ時にはイオン液体と水溶液の二相界面が形成されていることを確認した。走査範囲は $0.3 \text{ V} - -1.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、走査速度 0.1 mV s^{-1} の条件で行った。

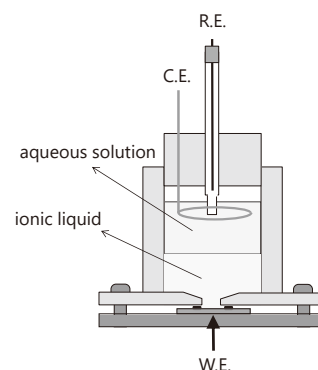


図8. 複合電解質を用いた三電極式セル

3-1-2. イオン液体電解液／高イオン強度水系電解液におけるLTO合剤電極へのリチウムイオン挿入脱離反応

イオン液体には 0.5 mol kg^{-1} LiTFSA/BTMATFSA、高イオン強度水系電解液は黒鉛へのアニオン挿入がもっとも進行した $9 \text{ m } 0.5:0.5$ の電解液($9 \text{ m } \text{Li}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{TFSI}/\text{H}_2\text{O}$)とした。LTOは薄膜ではなく、粉末材料を購入したのを用いた。LTOとアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを溶剤にN-メチル-2-ピロリドンを用いて混合して得られたスラリーを銅箔に塗布した合剤電極を作成した。3-1-1のLTO薄膜電極に変えてLTO合剤電極を用いた三電極式セルを構築した。電解液には複合電解質あるいは高イオン強度水系電解液を用いてサイクリックボルタンメトリー測定を行った。

3-1-3. イオン液体電解液／高イオン強度水系電解液界面の理論計算

分子動力学シミュレーション(MD)としてGROMACS[6]を用いてイオン液体電解液／高イオン強度水系電解液界面の平衡構造とイオン移動のダイナミクスを調べた。イオン液体電解液には疎水性の高いtributylmethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imideにLiTFSAを 1 mol kg^{-1} で、高イオン強度水系電解液には水にLiTFSAを 21 mol kg^{-1} で混合したのを用いた。これらの電解液を構成するイオンの力場にはイオン液体などの研究によく用いられるCL&Pを使用し、水分子のモデルには濃厚電解液にも用いられるSPC/Eを用いた。図9のように液体-液体界面を2枚の電極で挟んだシミュレーションセルを対向させるように配置した。これらの2つの液体-液体界面セルには異なる初期配置を与え、解析時には独立した計算結果とみなして2つの界面の結果を平均した。初期配置として、シミュレーションセルを 370 K で 5000 ps 平衡化したものを用意し、イオン液体電極液側の電極に q ($q = -16e, 0, 16e$)、高イオン強度水系電解液側の電極に $-q$ の電荷を与えた。その後、平衡構造計算では 5000 ps の間を 100 fs ごとに、イオン移動の計算では同じ初期配置から

100 psの間を1 fsごとに、原子の座標を解析した。

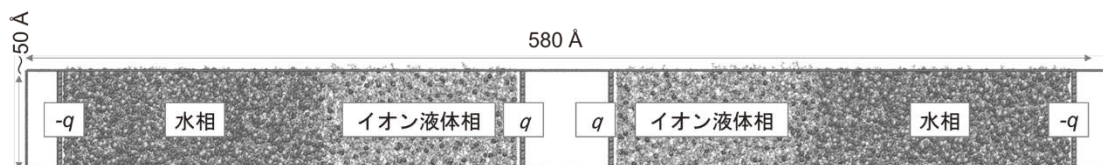


図9. シミュレーションセルの概要

3-2. 結果と考察

3-2-1. イオン液体電解液／水系電解液におけるLTO薄膜電極のリチウムイオン挿入脱離反応

サイクリックボルタモグラムを図10に示す。リチウムイオンのLTOへの挿入脱離に起因する明確な還元酸化電流が見られ、水の分解による還元電流は確認されなかった。このことから、イオン液体と水の二相界面を形成することができれば、水が還元分解を起こす電位でも、水が還元分解されずにLTOに対してリチウムイオンの可逆な挿入脱離反応が起こることがわかった。得られたサイクリックボルタモグラムの形状はイオン液体のみを電解液に用いた場合と同様であるが、複合電解質中では銀—塩化銀電極の電位から予想される電位よりも約0.3 V貴な電位でリチウムイオンの挿入脱離反応が起こっていることが分かる。これはイオン液体と水溶液の液体—液体界面で相間電

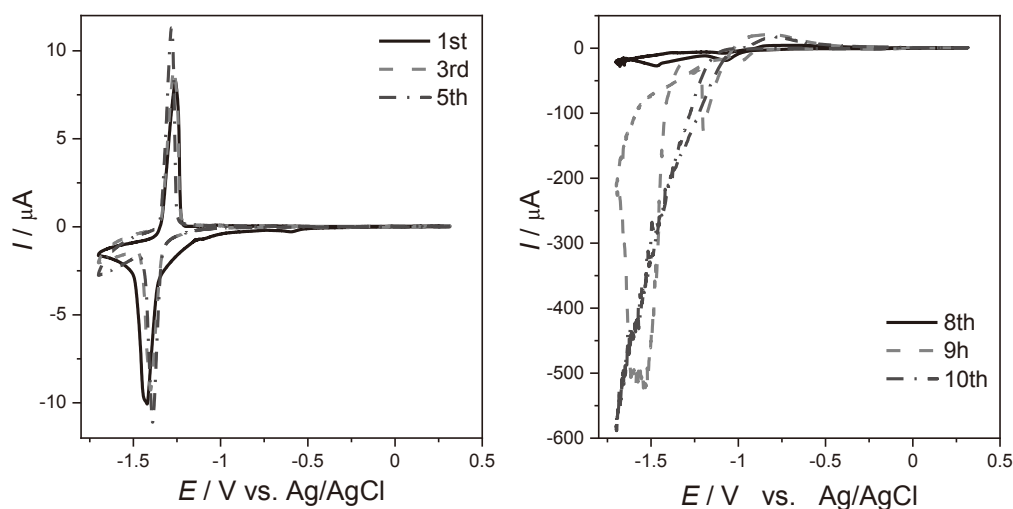


図10. 複合電解質中でのLTO薄膜のサイクリックボルタモグラム

位差が生じていることが影響を与えていると考えられる。右の8サイクル目以降のサイクリックボルタモグラムでは水の分解による大きな還元電流が見られ、リチウムイオンの挿入脱離による酸化還元電流は見られなくなった。測定後も二相界面は保たれていたことから、電極が水で覆われたのではなく、二相界面からイオン液体に浸入してきた水が還元分解されたと考えられる。測定後に解体したセルを観察したところ、セルの内側に気泡が見られたことから水の還元分解により水素発生が起こっていたことが示唆された。また、サイクリックボルタンメトリー測定後の電極上に白い堆積物が確認され、電極自体も全体的に白く濁っていた。これはLTOやイオン液体、または水が何らかの反応を起こして生成された分解生成物であると考えられる。

イオン液体に浸入した水分量を調べるために、サイクリックボルタンメトリー測定後にイオン液

体の含水率を測定した。サイクルを重ねることでイオン液体に水が浸入する原因が、時間経過によるものなのか、または液体-液体界面でのイオン輸送に伴うものなのかを調べるために同時にもう一つ同じセルを構築して対照実験を行った。この対照実験用のセルは、一方のセルでサイクリックボルタンメトリー測定している間放置しておき、サイクリックボルタンメトリー測定後のイオン液体の含水率を測るときに同じタイミングでイオン液体の含水率を測定した。サイクリックボルタンメトリー測定後のBTMATFSAの含水率は14,037 ppmであり複合電解質を構築する前の125.7 ppmより高くなっていった。また、対照実験で用いたBTMATFSAの含水率は16,409 ppmであった。これらの結果から電気化学測定に関係なく、時間の経過に伴い水が分配平衡に従ってイオン液体に溶解していったと考えられる。また、二相ともにリチウム塩を溶解しない場合と、イオン液体に溶解するリチウム塩の濃度を変化させた場合について、複合電解質を構築して室温で1か月静置したときのイオン液体の含水率はイオン液体中のリチウム塩の濃度が高いほど含水率も高くなったことからリチウムイオンの濃度が含水率に影響を与えることが分かった。しかし今回の静置実験では、リチウム塩の濃度と静置時間を揃えても含水率測定の再現性が低かった。これは1か月静置してもイオン液体と水が均一に相互溶解しておらず、水との界面からの距離によってイオン液体中の含水率が異なっていたためであると考えられる。そのためイオン液体と水を完全に飽和状態にさせるためには攪拌する必要がある。

サイクリックボルタンメトリー測定後の電極は表面が白く濁っていたため何らかの生成物が生じていると考えられる。サイクリックボルタンメトリー測定後の表面が白く濁った電極にリチウムイオンが挿入脱離できるLTOの活性サイトが残っているのかを調べた。サイクリックボルタンメトリー測定後の電解液を除いて、電極表面をアセトンで軽く洗浄し十分に乾燥させた後、フレッシュな複合電解質でセルを構築した。サイクリックボルタモグラムを図11に示す。リチウムイオンの挿入脱離に起因する還元酸化電流が確認されたが、電流値が小さくなっていることから、LTOの反応サイトが減少していることが示唆された。すなわち、水との反応が部分的に進行してLTOの劣化が進行していることが分かった。

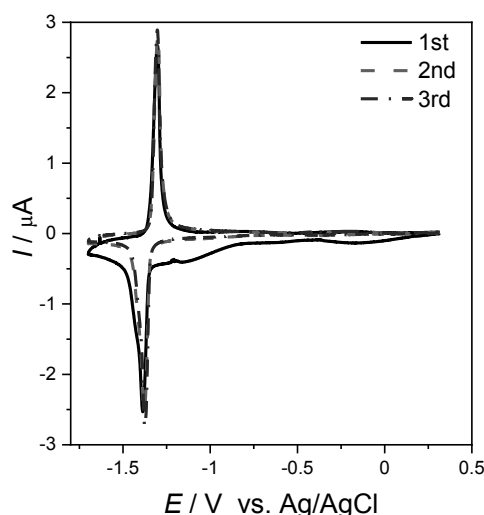


図11. サイクル後のLTO薄膜のフレッシュな複合電解質中でのサイクリックボルタモグラム

3-2-2. イオン液体電解液／高イオン強度水系電解液におけるLTO合剤電極のリチウムイオン挿入脱離反応

LTO合剤電極の複合電解質、9m Li_{0.5}Mg_{0.25}TFSI/H₂O 中でのサイクリックボルタモグラムを図12に示す。左の複合電解質と右の9m Li_{0.5}Mg_{0.25}TFSI/H₂Oを比較すると、9m Li_{0.5}Mg_{0.25}TFSI/H₂Oでは初回サイクルで明らかに水の還元分解反応が進行していた。一方、複合電解質では初回サイクルではLTOからのリチウムイオンの脱離に起因する明確な酸化電流は見えなかったものの、3サイクル目では-1.5 Vに酸化ピークが見られた。このような挙動は9m Li_{0.5}Mg_{0.25}TFSI/H₂Oでは見ら

れなかったことからイオン液体電解液／高イオン強度水系電解液が複合電解質として機能する可能性を示唆された。しかし、初回サイクルで大きな還元電流が流れたことから良好な液体－液体界面が形成されていないことが考えられる。LTO薄膜では 1.0 mol dm^{-3} の硝酸リチウム水溶液を用いたため、上層の密度が小さくイオン液体との界面が静置して形成されたのに対し、 $9\text{m Li}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{TFSI}/\text{H}_2\text{O}$ では密度が大きく積層時に水がイオン液体に混ざりやすかった可能性がある。すなわち、このような複合電解質は液体－液体界面を形成できれば高イオン強度水系電解液でも機能することが分かったが、界面形成手法に課題があることが明らかとなった。この点を踏まえて今後、イオン液体とLTOの複合化などを検討する。

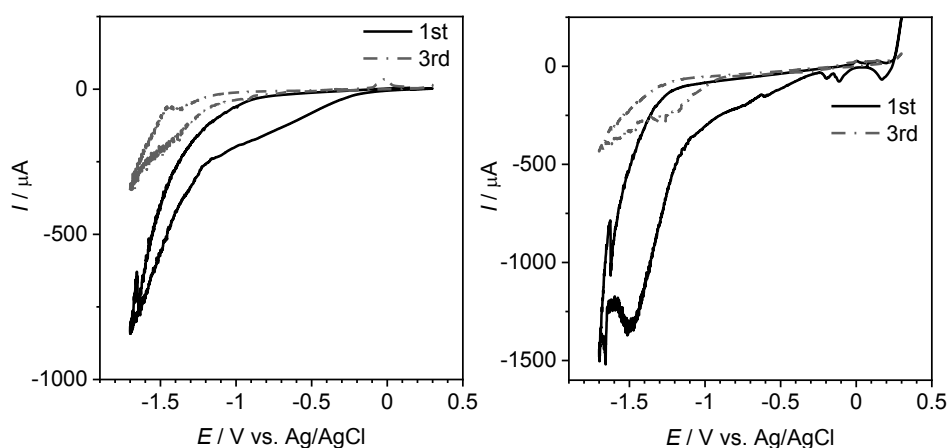


図12. LTO合剤電極のサイクリックボルタモグラム。左：複合電解質、右： $9\text{m Li}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{TFSI}/\text{H}_2\text{O}$

3-2-3. イオン液体電解液／高イオン強度水系電解液界面の理論計算

各電極帯電条件におけるイオンや分子の質量中心の数密度分布を図13に示す。それぞれの電極から 20 \AA 程度の範囲で、電極近傍に集積したイオンが周期的な層状構造を形成した。一方、液体－液体界面近傍では、水相側ではそのような特徴は見られず、イオン液体電解液側でも界面に特徴的であると考えられるような層状構造は見られなかった。少なくとも、この界面ではイオンの特異吸着が生じないことを示している。電場によって移動したイオンは液体－液体界面にほとんど集積せず、界面を通過すること示唆しており、非分極性界面の特徴である。図13(b)に各電極帯電条件におけるリチウムイオンの数密度分布を示す。これらの数密度分布はわずかにシフトしており、電極の帯電に反応して、リチウムイオンが移動したことに対応している。リチウムイオンの分布の形状は各電極帯電条件で大きく変わらなかった。各電極帯電条件における界面法線方向の電位分布を求めた。水相側のバルク部分の電位を0として得られた電位分布を図13(c)に示す。液体－液体界面の電位差が非常に小さく、電極界面の電位差が大きいことから、電極の帯電によって移動したイオンはほとんど液体－液体界面には集積せず、電極界面に集積したことがわかる。ただし、イオン液体電解液側の電極を正に帯電させた場合には、イオン液体相が水相より 200 mV 程度高い電位となった。イオン液体相から水相へのリチウムイオンの移動が、逆方向の移動より熱力学的に不利であることを示している。

イオン移動計算のスナップショットによる観察を行った。その結果、特に $0 \sim 10 \text{ ps}$ の間に大きく液体構造の変化が見られた。その間の界面を横切るイオン移動はリチウムイオンの移動が顕著だっ

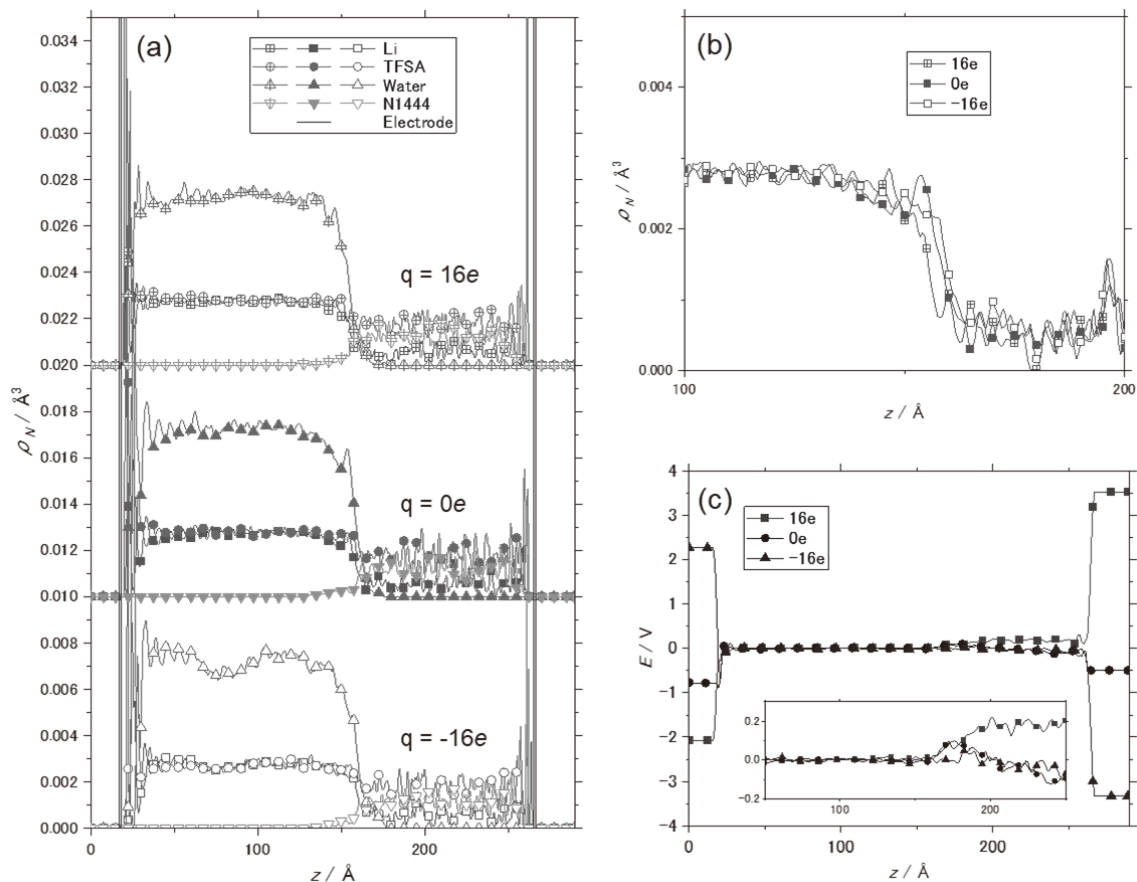


図13. (a)質量中心の数密度分布、(b)リチウムイオンの数密度分布、(c)電位分布

た。水相からイオン液体相へリチウムイオンが移動する際には、リチウムイオン単独で移動する場合と水分子を伴って移動する場合の両方が見られた。図14にその際のスナップショットを示す。単独で界面を移動したリチウムイオンは、移動前には比較的界面の境界がはっきりした場所に存在しており、水分子による溶媒和は水相側からのみ受けた状態であった。一方、水分子を引き連れて界面を移動したリチウムイオンは、移動前には水分子とリチウムイオンのクラスターがイオン液体相に飛び出した状態で、界面の境界が曖昧だった。油水界面では、水相から油相へのイオン移動の際にイオンが水分子を引き連れて移動することで水分子が数珠つなぎに連なる構造をとることが知られている。これは”water finger”と呼ばれる現象である[7]。本研究で見られた水分子-リチウムイオンクラスターは、図14には描かれていないTFSAアニオンも関与しているという点でより複雑ではあるものの、一種の”water finger”であると考えられる。この構造は電極を帯電させる前の初期配置の状態が存在していた。事前に”water finger”の発生を抑制することができれば、リチウムイオン単独での界面イオン移動を優先的に起こすことができる可能性がある。

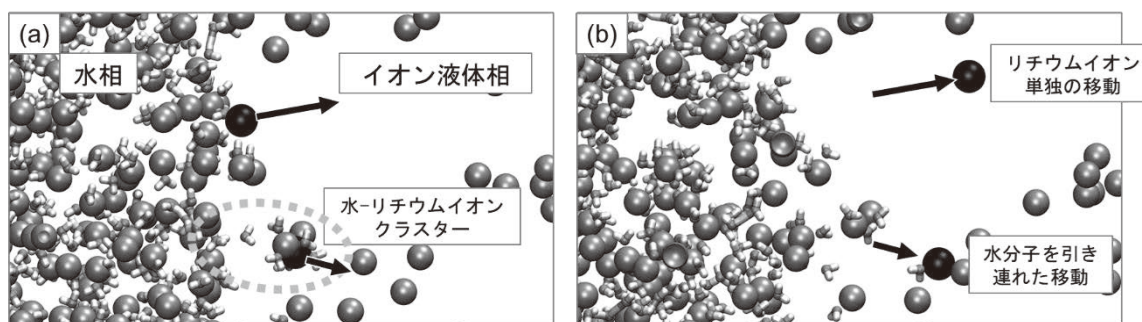


図14. $q=-16e$ のイオン移動計算のスナップショット (a)初期配置、(b)1 ps後

4. まとめ

本研究では高イオン強度水系電解液を基軸として水系蓄電池の基礎研究を行った。黒鉛へのアニオンの挿入脱離を正極反応、LTOへのリチウムイオンの挿入脱離を負極反応と、正極反応の高イオン強度水系電解液、負極反応のイオン液体電解液／高イオン強度水系電解液での電気化学特性を調べた。いずれの反応も進行し、原理的に本系の蓄電池が動作することが明らかとなった。

謝辞

本研究を進めるにあたり、片倉誠士助教の協力を得ました。深く感謝します。

参考文献

- [1] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, and K. Xu, *Science*, **350**, 938 (2015).
- [2] Y. Kondo, Y. Miyahara, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, and T. Abe, *Electrochem. Commun.*, **100**, 26 (2019).
- [3] G. Schmuelling, T. Placke, R. Kloepsch, O. Fromm, H. W. Meyer, S. Passerini, and M. Winter, *J. Power Sources*, **239**, 563 (2013).
- [4] M. Balabajew, H. Reinhardt, N. Bock, M. Duchardt, S. Kachel, N. Hampp, and B. Roling, *Electrochim. Acta*, **211**, 679 (2016).^o
- [5] T. Fukutsuka, H. Miwa, K. Miyazaki and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A2497 (2016).
- [6] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen, *Comput. Phys. Commun.*, **91**, 43 (1995).
- [7] L. Benjamin, *Science*, **261**, 1558 (1993).