

次世代蓄電池電解液開発に役立つ 分析手法と溶液中の分子論的描像

リチウムイオン電池や燃料電池は車載用電源としての用途が拡大しつつある。車載用電源としての普及に伴い、高安全性および高エネルギー密度が実現できる次世代蓄電池の開発が進められている。イオン液体や超濃厚電解質溶液は次世代蓄電池電解液として期待されており、電解液中の液体構造および電極反応は起電力など電池性能に影響を与える。本稿では、イオン液体や超濃厚電解質溶液の液体構造・スペシエーション分析および電極反応についてその分析手法も交えて概説する。

渡 辺 日香里

1 はじめに

イオン液体はイオンのみからなり、室温で液体の物質群であり、難燃性、不揮発性といった特徴をもち、i) 非プロトン性、ii) プロトン性、iii) 無機および iv) 溶媒和（キレート）イオン液体の4種類に分類される¹⁾。特に、解離可能な水素をもつプロトン性イオン液体は燃料電池電解質として、溶媒和イオン液体はリチウムイオン電池電解液として研究がされている。渡邊らは、溶媒であるグライム ($G_n: CH_3O-(CH_2CH_2O)_n-CH_3$, $n=3, 4$) とリチウム塩の等量混合物は室温で液体であり、 Li^+ にグライムが溶媒和した溶媒和イオン液体を与えることを報告している。また、水和金属イオンの溶融塩は水和溶融塩としてよく知られている。例えば、水和金属イオンの硝酸塩の多くは低融点を与え、 $LiNO_3 \cdot 4H_2O$ の融点は約 $30^\circ C$ である。最近、 $21 mol kg^{-1}$ の高濃度 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 水溶液 ($LiN(SO_2CF_3)_2 : H_2O = 1 : 2.6$ by mol) が室温で液体であり、その電位窓は水の電位窓 ($1.23 V$) よりも広いことから、リチウムイオン電池電解液として利用可能であることが報告された²⁾。このような高濃度の Li 塩溶液は超濃厚電解質溶液と呼ばれている。

近年、低炭素社会の実現への取り組みとして、自動車の電動化が進められており、電気自動車 (EV)、プラグインハイブリッド車 (PHEV)、ハイブリッド車 (HEV) 等の電動車の普及が拡大しつつある。こうした電動車の電源としてリチウムイオン電池や燃料電池が用いられているが、さらなる安全性およびエネルギー密度の向上を目指して、次世代蓄電池の開発が盛んに行われており、イオン液体や超濃厚電解質溶液はその電解液として期待

されている。

これらの電解液は従来、蓄電池電解液として用いられてきた $1 mol dm^{-3}$ 程度の電解液と比べて、非常に塩濃度が高く、従来の希薄電解質溶液に基づく理論では説明できない現象が報告されている。

著者は、産業を支える分析化学の観点から、次世代蓄電池電解液として期待されるとともに、学術的にも不明な点が多い超濃厚電解質溶液について、そのスペシエーション分析および蓄電池中の電極/電解液界面反応解明に取り組んできた。本稿では、最近の著者の研究を中心に概説する。

2 イオン液体中の分子/イオン間相互作用

2.1 擬プロトン性イオン液体

プロトン性イオン液体 $[BH^+][A^-]$ は酸と塩基の等量混合で得ることができる。著者らは *N*-メチルイミダゾール (C_1Im) と酢酸 (CH_3COOH) の等量混合液体が有意な電気伝導性を示すにもかかわらず、液体中には電気的中性分子が大過剰存在することを明らかにした³⁾。著者らは、このような液体を擬プロトン性イオン液体と呼び、プロトンジャンプのような特異的なイオン伝導機構が働いていることを提案している。プロトンジャンプ機構の発現には水素結合ネットワーク構造の形成、すなわち、水素結合を形成する分子間の相互作用が重要な役割を果たす。著者は分子間・イオン間の相互作用を評価する方法として、同位体置換 Raman 分光法を開発した。

2.2 同位体置換 Raman 分光法

振動スペクトルの基準振動数の同位体効果は、調和振動子モデルで容易に理解でき、例えば、軽水素を重水素で置換すると、重水素が関与する振動モードは低波数シフトする。同位体を置換した官能基の振動スペクトルが

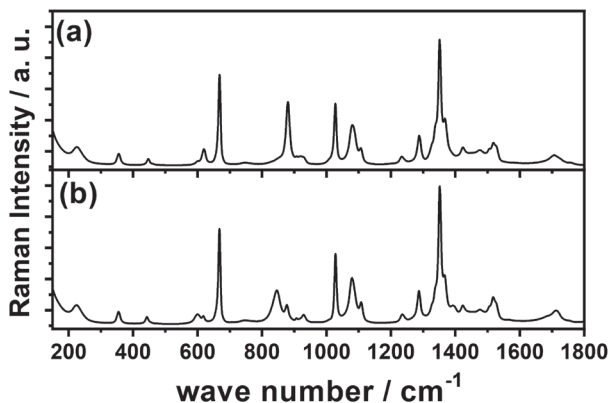


図1 C₁Im-CH₃COOH (a) と C₁Im-CH₃COOD (b) の Raman スペクトル

シフトするため、構造同定に有用な方法であるが、著者らは、同位体効果を利用して、分子・イオン間の相互作用の評価を行った。

同位体置換 Raman スペクトルは軽水素からなる試料の Raman スペクトルと重水素からなる試料の Raman スペクトルの差として定義する。C₁Im-CH₃COOH 系擬プロトン性イオン液体について、酢酸の解離可能な水酸基水素を重水素化した以外は全く同じ組成の試料を調製し、得られた Raman スペクトルを図1に示す。水酸基水素を置換することで、620 および 880 cm⁻¹ 付近の酢酸由来の Raman バンドに大きな変化が見られた。同位体効果をより詳細に確認するために同位体置換 Raman スペクトルを求めた。

2・3 同位体置換 Raman スペクトル

図2に同位体置換 Raman スペクトル (= 重水素試料の Raman スペクトル - 軽水素試料の Raman スペクトル)

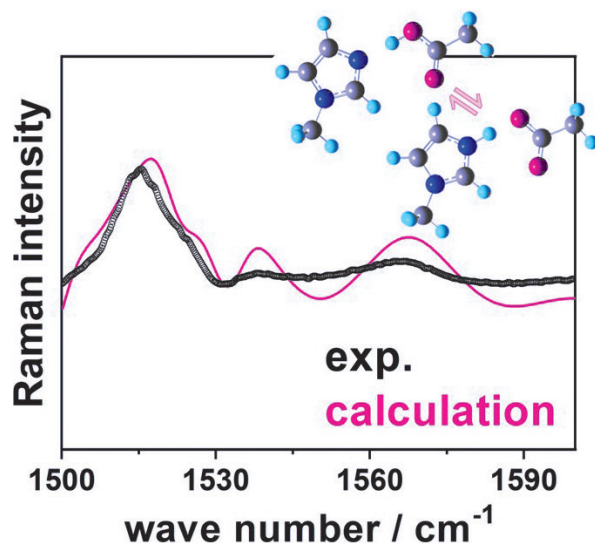


図2 実験 (黒) および計算 (赤) 同位体置換 Raman スペクトルと分子会合体およびイオン対の分子構造

を示す。同位体効果がある場合、振動モードがシフトするため、その差スペクトルは微分様のシグナルを与える。1500~1600 cm⁻¹の波数範囲は C₁Im の指紋領域であり、酢酸に由来する Raman バンドは現れない。しかし図2から明らかなように、C₁Im の指紋領域においても微分様の差スペクトルが得られ、同位体置換された水酸基と C₁Im が相互作用していることを示唆している。著者らは最近、C₁Im-CH₃COOH 系擬プロトン性イオン液体中の各化学種の Raman 散乱因子と、それらの生成分率を明らかにした。重水素試料の Raman 散乱因子についても決定した。詳細は割愛するがこれによれば、C₁Im...HOOCCH₃ 分子会合体と C₁HIm⁺...⁻OOCCH₃ イオン対は溶液中にそれぞれ 70 および 30 % 存在する⁴⁾。得られた散乱因子と生成分率から Raman スペクトルが計算できる。計算から求めた Raman スペクトルを用いて、同位体置換 Raman スペクトルが求められた(図2)。計算スペクトルは実験をよく再現しており、擬プロトン性イオン液体中では C₁Im と CH₃COOH 間で水素結合を形成しているだけでなく、プロトン移動によりイオン間相互作用があることが明らかになった。このように同位体置換 Raman 法は差スペクトルをとるだけで、分子内相互作用だけでなく、分子あるいはイオン間相互作用の観測できる強力な手法だと考える。

3 超濃厚電解液中のスぺンション分析

はじめに述べたように、超濃厚電解質水溶液は、水の電位窓を超えてリチウムイオン電池が駆動する。リチウムイオン電池の安全性向上の観点からも電池の実現が強く期待されている。超濃厚電解質水溶液では Li⁺ との相互作用により、水の酸化分解が抑制されると提案されている。加えて、電解液が分解して生成する安定な SEI 皮膜により電解液の還元分解が抑制され、Li⁺ の電極中への挿入・脱離反応が起こるため電池が駆動すると考えられている。酸化分解抑制および SEI 形成には液体構造、特に Li⁺ 局所構造が重要な役割を果たす。著者らは、超濃厚 LiTFSA (LiN(SO₂CF₃))²⁾ 水溶液中の液体構造および Li⁺ 局所構造解析を行った。

3・1 同位体置換中性子回折法

実験的に液体構造を決めるには、中性子や X 線散乱実験が有用である。特に中性子は、液体を構成する原子の原子核により散乱されるため、注目する原子の同位体比だけ異なり、他の組成が全く等しい試料を用いて測定を行い、これらの差をとれば、注目する原子に関する部分動径分布関数のみを得ることができる。これを同位体置換法と呼ぶ。⁶⁷Li および H/D 同位体置換法を用いた中性子散乱実験は、超濃厚 LiTFSA 水溶液中の Li⁺ 局所構造および水素結合に関する情報を得るのに非常に強力である。

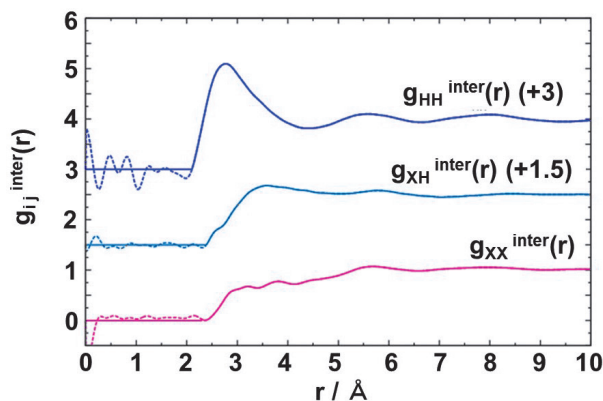


図3 超濃厚 LiTFSA 水溶液の分子間 H-H, X-H および X-X 部分動径分布関数

図3に同位体置換法により求めた超濃厚 LiTFSA 水溶液の H-H, X-H および X-X (X: 水素以外の原子) の部分動径分布関数を示す。H-H 間の第一ピークは約 2.8 Å に現れ、純水の値 (2.37~2.44 Å) と比較して長く、最近接の水分子間の相互作用が弱いことが分かる。加えて、水素結合相互作用は $r=1.81\sim 1.84$ Å に現れる O...H 分子間相互作用に起因するピークで特徴づけられる。しかしながら、 $g_{XH}(r)$ には最近接の水素結合相互作用に起因するピークが現れておらず、超濃厚 LiTFSA 水溶液では水素結合相互作用が非常に弱いことを示唆している。

3.2 超濃厚電解質溶液のスペシエーション分析

原子距離や原子配位数などの構造パラメーターを得ることはできないが、Raman 分光法は中性子回折法と比べて利点がある。その利点の一つとして、 Li^+ 局所構造を定量的に解明することができる。規格化された $\nu \text{ cm}^{-1}$ における Raman 散乱強度 $I(\nu)$ は、 $I(\nu) = J_1(\nu) \cdot c_1$ で表すことができ、ここで $J_1(\nu)$ と c_1 はそれぞれ Raman 散乱因子と濃度である。一方、物質収支式は $c_{\text{total}} = \sum c_i$ であり、 c_{total} は化学種 i の全濃度を意味する。LiTFSA からなる水溶液中では、TFSA に帰属される Raman バンド強度のリチウム塩濃度依存性 ($I(\nu)$ vs. c_{total} プロット) から三つの化学種があると仮定でき、この仮定の下、次のような簡単な式が得られる。

$$I(\nu) = J_1(\nu) \cdot c_1 + J_2(\nu) \cdot c_2 + J_3(\nu) \cdot c_3 \dots \dots \dots (1)$$

ここで、三つの化学種を便宜上 1~3 と定義している。詳細は割愛するが、 $I(\nu)$ vs. c_{total} プロットから $J_1(\nu) \sim J_3(\nu)$ の初期値を推定することができる。 $J_i(\nu)$ の初期値を用いて単純な線形回帰分析で生成分布関数を得る。同様に生成分布関数は負の値を回避するために多項式を使用して適切に近似し、 $J_i(\nu)$ を再度求める。これら二つの線形回帰分析を相互に繰り返すと、最終的な $J_i(\nu)$ および c_i を得ることができる。著者らのグループはこの

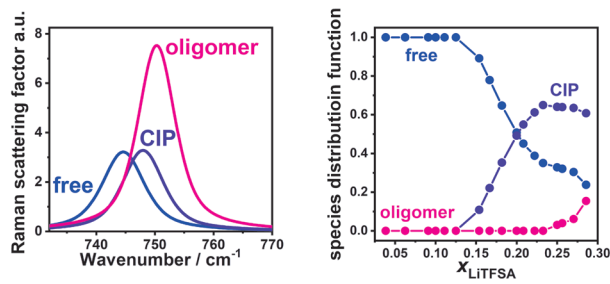


図4 Raman 散乱因子 (左) と LiTFSA のモル分率に対する生成分布関数 (右)

Raman 散乱因子と生成分布を求める手法を相補的最小自乗法と名付けた⁵⁾。図4に LiTFSA 水溶液の TFSA の Raman バンドに対して適用した結果を示す。超濃厚 LiTFSA 水溶液中 ($x_{\text{LiTFSA}} > 0.25$) では、 Li^+ に直接配位した接触イオン対 (CIP) が多く存在することが分かる。さらに、Raman 散乱因子で最も高波数域に現れるピークは遊離や CIP よりも強度が大きく、複数の TFSA を含む凝集体 (オリゴマー) であることが分かった。このオリゴマーは塩濃度が超濃厚な領域で生成されていることが分かる。MD シミュレーションによる解析から、このオリゴマーは単座配位 TFSA と Li^+ が複数会合した状態であることが分かった。

4 溶媒和イオン液体中の電極反応解析

渡邊らによって提案されたリチウム-グライム溶媒和イオン液体はリチウム-硫黄電池の電解液として有用であることが報告されている。負極にリチウム金属、正極活物質に硫黄を用いたリチウム-硫黄電池は硫黄の理論容量が 1672 mAh g^{-1} であり、従来のリチウムイオン電池正極の 10 倍以上の容量であることから、次世代蓄電池として盛んに研究がされている。しかしながら、硫黄が高抵抗であること、放電時に硫黄の還元中間体が電解液へ溶出するといった課題がある。これに対して、硫黄の還元中間体の溶解性が低いことから、リチウム-グライム溶媒和イオン液体を電解液に用いたリチウム-硫黄電池が提案された⁶⁾。駆動中の電池の内部状態を知ること、その電池中の現象理解だけでなく、電池材料開発のための知見を得ることにもつながる。電池の内部状態を知るための有力な方法の一つとして電気化学インピーダンス法がある。

4.1 電気化学インピーダンス法

はじめに、電気化学インピーダンス法について簡単に触れておく。インピーダンス法は電気化学システムに微小交流信号を印加し、その応答信号を測定することでインピーダンスという伝達関数を求める方法である。入力信号が微小であることから非破壊で測定することができ、入力信号の周波数を変調することで、電極における

素反応を時定数ごとに分離することができるため、電極構造および電極反応の評価に使える。電気化学インピーダンス法を蓄電池の電極反応解析に適用するには、電極反応が因果性、線形性、不変性の3条件を満たす必要がある⁷⁾。因果性とは、時刻 t における応答がその時刻以前のシステムへの入力信号により決定され、その時刻以降の入力信号には影響されないということである。線形性とは、入力信号に対して応答信号が線形応答であるということである。入力信号 $x_1(t)$ および $x_2(t)$ に対するシステムの出力信号がそれぞれ $y_1(t)$ および $y_2(t)$ のとき、入力信号 $\{ax_1(t) + bx_2(t)\}$ に対する出力信号が $\{ay_1(t) + by_2(t)\}$ となる。入力信号を電位信号とする場合、一般的に電位振幅を線形応答とみなせる5~10 mV程度に設定する。不変性とは系が時間変化しないことである。すなわち、電極が測定時間中において時間変化しないことを指す。実際の電気化学系では不変性は完全に満たされない場合が多い。蓄電池の充放電反応は定電流分極に相当する。その場合、充放電に伴い充電度(SOC)が変化するため不変性が満たされない。そこで、不変性を満たさないインピーダンスの補正法が必要となる。

インピーダンスの不変性を担保するための方法として1985年にStoynovら⁸⁾は不変性をもたないインピーダンスを3次元(実数軸, 虚数軸, 時間軸)でプロットすることで、ある瞬間のインピーダンスを決定する方法を提案した。得られたインピーダンススペクトルは、時間軸を含む三次元ナイキストプロット(インピーダンスの実部, 虚部および時間軸)をする。続いて、スペクトル上の同一周波数のプロットをスプライン関数により滑らかに結び、この三次元表示されたインピーダンスの立体をある時刻において時間軸に垂直な平面で断面をとる。結果として、時間変化を補正した瞬間のインピーダンスが決定できる。これより、時間変化する系についても、不変性を満たしたインピーダンスを決定することができる。蓄電池に定電流を印加し(充放電反応に相当する)、その直流入力信号に微小な交流電流振幅を重畳する。直流応答電圧は充放電曲線に対応し、応答交流電圧振幅を観測することでインピーダンスが得られる。得られたインピーダンスは前述の方法で補正することで、充放電中のある瞬間のインピーダンスが決定できる。このように充放電曲線とインピーダンスを同時に測定する方法を *in-situ* インピーダンス法と呼ぶ⁹⁾。

4.2 溶媒和イオン液体を用いたリチウム-硫黄電池の放電反応挙動

溶媒和イオン液体を用いたリチウム-硫黄電池の *in-situ* インピーダンス測定で得られた放電曲線と各放電度(DOD)における瞬間のインピーダンスを図5に示す。リチウム-硫黄電池の放電曲線では2.3および2.1 Vに

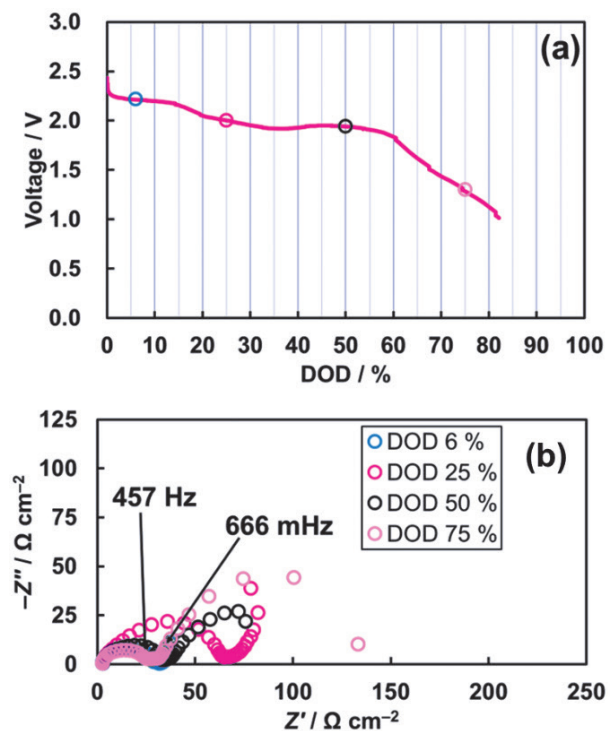


図5 溶媒和イオン液体を用いたリチウム-硫黄電池の充放電曲線 (a) と瞬間のインピーダンススペクトル (b)

電圧が一定となるプラトー領域が観測される。溶媒和イオン液体を用いたリチウム-硫黄電池でもプラトー領域が観測された。加えて、2.1 Vのプラトー領域において、DOD=35%で電圧がわずかに降下した。放電速度(C-rate)が遅い場合は、この2.1 Vのプラトー領域の電圧降下は観測されず、C-rateが速い場合に顕著に観測された。

充放電中の瞬間のインピーダンスでは非対称は半円が一つと直線の軌跡が観測され、放電が進むにつれて、457 Hz付近の半円が増大し、電圧降下が観測されたDOD=35%で半円の大きさが最大となった。詳細は割愛するが、457 Hz付近の半円は等価回路フィッティングより、負極の電荷移動抵抗に起因する半円だと帰属できた。放電中に負極の電荷移動抵抗が増大することにより、DOD=35%で電圧降下が起きたと考えられる。

G4の拡散速度よりもLiの電荷移動反応($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$)が速い場合、負極界面で Li^+ に配位するG4が不足することで、SILの溶媒和構造がCIPやオリゴマーへ変化し、粘度が上昇することが報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。したがって、粘度上昇と Li^+ に配位するG4の不足により、 Li^+ の溶出が抑制され、負極の電荷移動抵抗が増大し、電圧降下が生じることが示唆された。

5 おわりに

リチウムイオン電池はすでに理論限界に近づいており、電気自動車のさらなる普及のためには、次世代蓄電池の開発が急務である。イオン液体や超濃厚電解質溶液

は次世代蓄電池電解液として期待されており、電極/電解液界面での電荷移動反応は電池性能を支配する。加えて、ワルデン則やストークス則に従う希薄電解質溶液とは異なり、イオン液体や超濃厚電解質溶液中ではこれらの法則が成り立たない。したがって、イオン液体や超濃厚電解質溶液のスペシエーション分析や反応解析は、電解液中の現象解明のみならず学理構築にも不可欠である。一方で、車載用蓄電池の普及に伴い、実際使用している蓄電池を評価する技術が必要となってくる。電解液中の現象理解のための分析技術が、今後、蓄電池の診断技術として発展することに期待する。

謝辞 本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金「若手研究」(No. 22K14771)の支援によりなされたことを付記し、ここに謝意を表します。擬プロトン性イオン液体および超濃厚電解質溶液のスペシエーション分析でご指導・ご鞭撻いただいた梅林泰宏教授(新潟大学)、中性子・X線全散乱実験の測定および解析では亀田恭男教授(山形大)、*in-situ* インピーダンス測定で貴重なご助言をいただいた板垣昌幸教授・四反田功准教授(東京理科大学)には大変お世話になりました。この場をお借りして心よりお礼申し上げます。

文 献

- 1) C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao : *Faraday Discuss*, **154**, 9 (2012).
- 2) L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu : *Science*, **350**, 938 (2015).

- 3) H. Doi, X. Song, B. Minofar, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Umabayashi : *Chem. Eur. J.*, **19**, 11522 (2013).
- 4) H. Watanabe, N. Arai, J. Han, Y. Kawana, Y. Umabayashi : *J. Mol. Liq.*, **352**, 118705 (2022).
- 5) N. Arai, H. Watanabe, E. Nozaki, S. Seki, S. Tsuzuki, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Y. Kameda, Y. Umabayashi : *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 4517 (2020).
- 6) K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamaguchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, M. Watanabe : *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304 (2013).
- 7) 板垣昌幸：“電気化学インピーダンス法”，第3版，(2022)，(丸善)。
- 8) Z. B. Stoyanov, B. S. Savova-Stoyanov, *J. Electroanal. Chem.*, **183**, 133 (1985).
- 9) M. Itagaki, N. Kobari, S. Yotsuda, K. Watanabe, S. Kinoshita, M. Ue : *J. Power Sources*, **135**, 255 (2004).
- 10) A. Miki, K. Nishikawa, G. Kamesui, H. Matsushima, M. Ueda, M. Rosso : *J. Mater. Chem. A*, **9**, 14700 (2021).
- 11) N. Serizawa, S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro, K. Yoshida, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, Y. Katayama, M. Watanabe, T. Miura : *J. Electrochem. Soc.*, **60**, A1529 (2013).



渡辺 日香里 (Hikari WATANABE)

東京理科大学理工学部先端化学科(〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)。新潟大学大学院自然科学研究科数理物質化学専攻(博士後期課程)修了。博士(理学)。

《現在の研究テーマ》次世代蓄電池用電解液の開発と電池の分析評価法の確立。《趣味》裁縫。

E-mail : h.watanabe@rs.tus.ac.jp

原 稿 募 集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術、2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術、3) 分析機器および分析手法の応用例、4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説、5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項、6) その他、分析機器の性能を十分に引き出すために有用な情報など

報など

新規性：本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]