

●——超濃厚電解質溶液の電池特性と構造分析

溶媒に電解質塩を溶解した電解液は、Liイオン電池内の物質輸送や電極反応速度を直接支配する重要な構成材料の一つである。現行の従来型Liイオン電池では、イオン伝導特性および広い電位窓確保の側面から、 1 mol dm^{-3} 程度の希薄カーボネート有機電解液が汎用的に用いられてきた。この電解液では、Liイオンに溶媒分子が配位した溶媒和イオン錯体を形成し、対アニオンとは完全に解離している。一方近年では、Li塩濃度を著しく高めた超濃厚電解液（溶媒/Li塩=1~3 by mol）が、2014年のYamadaらのAcetonitrile電解液を発端として浸透してきている¹⁾。この超濃厚電解液は、塩濃度を高めるのみで電極被覆の添加剤なしに4V級Liイオン電池を構築でき、従来系を超える高速充放電（Liイオンの挿入/脱離反応）を可能にする。最近では、対アニオンの多成分化（混合エントロピー効果）による「常温溶融水和物（hydrate-melt）」²⁾電解液の技術も報告されている。これらの特異的物性を示す要因は、希薄系には見られない濃厚系特有の溶液構造に由来する。現在、Raman/IR分光法・中性子/X線散乱実験および量子化学・分子動力学シミュレーションを駆使した包括的かつ高度な解析技術の確立により、Liイオンの第一溶媒和圏からナノスケールレベルに及ぶ溶媒和構造の解明が加速している。その結果、濃厚電解液の最大の特徴として、遊離の溶媒分子がほとんど消失すること、全化学種（溶媒・対アニオン）がLiイオンに競合配位することで特殊なイオン秩序構造（凝集体）を形成することが指摘されている。これにより、凝集体内のイオンの電子状態（HOMO/LUMOエネルギー準位）が変化することで、酸化/還元安定性が向上し、実効電位窓が拡大する。さらには、Liイオンが配位子交換を繰り返すion hopping/exchange機構³⁾⁴⁾が発現するなど、濃厚化現象に特有な性質が多数報告されている。今後は、この溶液構造が実際の電極反応の反応場である「電極/電解液界面」にどのような影響を与えるのか⁵⁾⁶⁾、その本質因子について分子論的観点から解明することが求められる。

- 1) Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada : *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014).
- 2) Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, A. Yamada : *Nat. Energy*, **1**, 16129 (2016).
- 3) K. Dokko, D. Watanabe, Y. Ugata, M. L. Thomas, S. Tsuzuki, W. Shinoda, K. Hashimoto, K. Ueno, Y. Umehayashi, M. Watanabe :

J. Phys. Chem. B, **122**, 10736 (2018).

- 4) Y. Watanabe, Y. Ugata, K. Ueno, M. Watanabe, K. Dokko : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 3092 (2023).
- 5) Y. Kondo, T. Abe, Y. Yamada : *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 22706 (2022).
- 6) Y. Ugata, R. Tatara, J.-y. Ock, J. Zhang, K. Ueno, M. Watanabe, K. Dokko : *J. Phys. Chem. C*, **127**, 3977 (2023).

〔山口大学大学院創成科学研究科 澤山 沙希〕

●——リチウムの抽出・分離を指向した吸着材の開発

塩湖かん水は、リチウムの総埋蔵量が多く、かつ抽出コストが低いことから、リチウムの重要な供給源となっている。しかし塩湖かん水の Li^+ 濃度は低く、共存するイオンが多種であるため、リチウムの抽出・分離技術の開発が盛んに行われている。吸着材の一種である LiMn_2O_4 (LMO)は、リチウム回収のための優れた酸化還元物質である¹⁾。しかしながら、LMOはヤーンテラー効果によってマンガンが溶解する。そのため深刻な容量低下、サイクル性能の低下につながる可能性がある²⁾。Shangらは、新たに、LMOにNiをドーブした $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)を合成し、リチウム抽出用の電極としての性能を評価した³⁾。作製したLNMOの結晶構造をXRDにて確認した。Niを添加してもLMOの面心立方スピネル構造は変化せず、LMO結晶構造中のMnの一部のサイトがNiに置き換えられていることが分かった。

Li^+ とイオン半径が近い Mg^{2+} は、 Li^+ 抽出の過程で主要な競合イオンとなる。LNMOにおけるインターカレーション/脱インターカレーションをサイクリックボルタンメトリー (CV) で観察し、各金属イオンに対する選択性を確認した。その結果、 Li^+ の脱インターカレーション/インターカレーションは可逆的であり、安定性が高いことが示唆されたのに対して、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} のインターカレーションは困難であることが分かった。各金属のインターカレーションは、各金属は $\text{Li}^+ \gg \text{Mg}^{2+} \gg \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順順にインターカレートしやすいことが分かった。

LNMOとLMOの安定性を検証するために、活性炭 (AC) を負極とし、LNMO|ACセルとLMO|ACセルを組んだ。100サイクルのリチウム吸着/脱離を行い、溶液中の Mn^{2+} と Ni^{2+} をICP-AESによって測定した。その結果、LMO|ACの吸着量は $306 \mu\text{mol/g}$ と多いものの100サイクル後の保持率は50%ほどであった。一方、LNMO|ACセルの吸着量は $260 \mu\text{mol/g}$ でLMOより低い、約86%の保持率を示した。LNMOの安定性をさらに確認するために、サイクルセル内のMnとNiの濃度を測定した。LNMO|ACセル内の Mn^{2+} と Ni^{2+} は、100サイクル後でも検出されなかったが、LMO|ACセルでは Mn^{2+} の濃度はサイクル数とともに増加し100サイクル目で40%に達した。このことが

ら このことは、LMO への Ni 添加が安定性向上に重要なことが確認できた。LMO では、ヤーンテラー効果により Mn^{2+} の溶出があったが、 Ni^{2+} をドーブすることによって抑えることができ、 Li^+ のインターカレーションに対する選択性を高め、吸着保持率も高い値を示した。リチウム抽出の為に必要なエネルギー消費量と分離係数は他と比較し、優れているか、同程度である。この優れた性能により、実際の塩水や海水からのリチウム回収に

適用できる材料のさらなる開発と合わせ、分離回収の技術開発が望まれる。

- 1) H. Qin, P. Shao, Y. Shu, S. Xian, G. Jian : *Chem. Eng. J.*, **65**, 169 (2010).
- 2) J. C. Hunter : *J. Solid State Chem.*, **39**, 142 (1981).
- 3) S. Xiaohong, H. Bin, N. Pengfei, S. Wei, H. Taimoor, L. Jianyun : *Sep. Purif. Technol.*, **258**, 118009 (2021).

〔神戸大学大学院海事科学研究科 菅野 宙依〕

原 稿 募 集

トピックス欄の原稿を募集しています

内容：読者の関心をひくような新しい分析化学・分析技術の研究を短くまとめたもの。

執筆上の注意：1) 1000 字以内（図は 1 枚 500 字に換算）とする。2) 新分析法の説明には簡単な原理図などを積極的に採り入れる。3) 中心となる文献は原則として 2 年以内のものとし、出所を明記する。

なお、執筆者自身の文献を主として紹介するこ

とは御遠慮ください。又、二重投稿は避けてください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2
五反田サンハイツ 304 号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会
〔E-mail : bunseki@jsac.or.jp〕