

〈一般研究課題〉 異種金属イオン共存系水／有機ハイブリッド電解液の
基礎研究

助成研究者 名古屋大学 片倉 誠士



異種金属イオン共存系水／有機ハイブリッド電解液の 基礎研究

片倉 誠士
(名古屋大学)

Study on aqueous/non-aqueous hybrid electrolyte with uncommon metal ions

Seiji Katakura
(Nagoya University)

Abstract :

Highly concentrated aqueous/non-aqueous hybrid electrolytes containing Li^+ and Mg^{2+} metal ions were synthesized, and their physicochemical and electrochemical properties were investigated in comparison with the corresponding highly concentrated aqueous electrolytes. Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (LiTFSA) and $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ were used as the lithium and magnesium salt, and deionized water and dimethyl carbonate were used as the solvent. All of the hybrid electrolytes were non-flammable and, therefore, highly safe. The saturation concentration of the highly concentrated aqueous electrolyte decreased as the proportion of Mg^{2+} increased and the hybrid electrolytes were prepared with these concentration. The ionic conductivities were lower than those of the corresponding highly concentrated aqueous electrolyte but increased as the proportion of Mg^{2+} increased and became comparable to those of the conventional organic electrolyte. The electrochemical window narrowed with increasing the proportion of Mg^{2+} . The increase in ionic conductivity and the decrease in the electrochemical window width due to the increase in the proportion Mg^{2+} are due to the decrease in salt concentration. In the hybrid electrolyte with a large proportion of Mg^{2+} , TFSA^- weakly coordinated with metal ions in the first coordination sphere. TFSA intercalation reaction into graphite proceeded only in the one with the highest proportion of Mg^{2+} , and TFSA -graphite intercalation compound was formed at stage 2,

indicating that, in the hybrid electrolyte with lower Mg^{2+} proportion, the $TFSA^-$ intercalation reaction into graphite is inhibited by factors other than the electrochemical window of the hybrid electrolyte. Presumably, the coordination of $TFSA^-$ and the metal ion is one of the factors. Although it is necessary to find ways to advance $TFSA^-$ intercalation reaction into graphite, it has been revealed that the coexistence system of different metal ions is effective for developing hybrid electrolytes.

1. はじめに

脱炭素社会実現のため、再生可能エネルギーの積極的活用が社会的に求められている。太陽光発電は家庭用のような小規模からメガソーラーのような大規模な施設まで、様々なスケールで再生可能エネルギーの導入が可能であり、名古屋市においても家庭レベル[1]から事業所レベル [2]まで、導入のための支援が行われている。太陽光発電は夜間電力を賄えないこと、曇りの日の発電能力が晴れの日よりも低下することなど、発電能力の不安定さが課題である。蓄電システムを導入すると、発電した電力を有効に使うことができるため、蓄電システムの導入もまた、名古屋市によって家庭向けに支援が行われている[1]。家庭向けの蓄電システムとしてリチウムイオン電池(LIB)が普及しているが、課題も多い。大きな問題はLIBの可燃性が高いことである。LIBは電気化学的に不安定な物質であるリチウム遷移金属酸化物を正極に、リチウム-黒鉛層間化合物を負極に用いることで高い起電力を実現しており、LIBを動作させるためには電気化学的に安定な有機系電解液を使用せざるを得ない。LIBに用いられる有機系電解液は可燃性が高く、何らかのきっかけで発火すると温度上昇と熱分解が連鎖的に進行し、電池部材が燃え尽きるまで燃焼反応が進行し続ける。LIBの他の課題として導入コストの高さも挙げられる。特に正極に用いられるニッケルやコバルトは希少資源であり、近年は電気自動車向けLIBの需要拡大などを受け価格が高騰している。LIBは高いエネルギー密度やエネルギー効率の点で優れた蓄電池であるが、据置型蓄電システムには電気自動車や小型電気機器のほどの高いエネルギー密度は必ずしも必要ではなく、より据置型蓄電システムに適するように安全面やコスト面と性能のバランスがとれた蓄電池が開発されれば代替される可能性がある。

水系電解液は難燃性であるため、水系電解液を用いた蓄電池は発火に対する安全性が極めて高い。水系の蓄電池はカーバッテリーに用いられる鉛蓄電池を始めとして、LIBよりも長い歴史があるが、水系電解液の電気化学的安定性の低さから正極、負極に使用可能な材料が限られ、起電力の高い電池を作ることができないことが根本的な課題である。電気化学的安定性は電位窓によって評価され、水系電解液の場合0 V (vs. 標準水素電極(SHE)) 以下で還元されて水素を発生させ、1.23 V (vs. SHE) 以上で酸化されて酸素を発生させる。この0 ~1.23 V (vs. SHE)の水の電位窓は、水分子に固有の物性である。しかし、近年、電解質塩を極めて高濃度に溶解させた高濃度水系電解液は約3.0 Vの幅の電位窓を示すことが明らかにされ[3]、盛んに研究が進められている。電位窓の拡大は電解液中の水分子の状態の違いによるものと考えられており、従来の希薄系電解液の場合は比較的自由な状態の水分子が多数であるのに対し、高濃度水系電解液ではほとんどの水分子がイオンに溶媒和した状態で、そのため電気化学的に分解されづらいのだと考えられている。高濃度水系電解液はWater-in-Salt Electrolyte (WiSE) と呼ばれ、リチウム ビス(トリフルオロメタン)スルホ

ニル)アミド (LiTFSA, 図1) のような飽和濃度が極めて高い塩が用いられる。

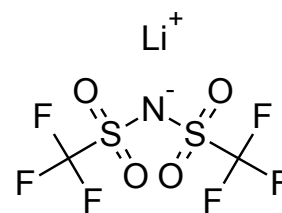


図1. LiTFSAの分子構造.

WiSEの電池系への応用として、電解液に多量に含まれる電解質塩のカチオンとアニオンを両方とも充放電反応に用いるデュアルイオン電池が期待される[4]。LIBの負極反応に代表されるように、黒鉛へのイオン挿入脱離反応は可逆性が高いため、電池反応として優れた特性を示すことが期待される。WiSEにおいては黒鉛へのアニオン挿入脱離反応が正極反応として期待されている[5]。黒鉛正極は正極材のコスト抑制や希少資源の使用量削減に寄与できると考えられる。WiSEの派生として、WiSEと高濃度有機系電解液を混合したハイブリッド電解液が見出されており、水系電解液と同じく引火せず、WiSEよりも広い電位窓を示す[6]。WiSEでは黒鉛へのTFSA⁻挿入反応は進行しないが、ハイブリッド電解液中では進行すると報告されている[7]。ハイブリッド電解液は高濃度電解液の中でも多様性があり、有望な系であると考えられるが、未だ発展段階にあり、さらなる研究が必要であると考えられる。研究助成者はWiSEにおいて、Li⁺塩とMg塩を共存させた系ではLi塩単独の系よりも黒鉛への挿入反応が促進されることを明らかにしている。そこで本研究ではLi⁺とMg²⁺の共存がハイブリッド電解液においてどのような影響を及ぼすのかを果たすのか明らかにし、安全な家庭用大容量蓄電池開発のための新たな知見を得るため、Li⁺/Mg²⁺共存系のハイブリッド電解液を作製しその物理化学的／電気化学的性質を調べた。

2. 試料および実験方法

2.1 試料調製

LiTFSAおよびMg(TFSA)₂をイオン交換水あるいは炭酸ジメチル(DMC)に溶解させ、高濃度水系電解液として21mLiTFSA/H₂O、6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O、およびLiTFSAとMg(TFSA)₂をTFSA⁻のモル比で1:1で混合した9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O、高濃度有機系電解液として9.25mLiTFSA/DMCを調製した。ここで、mはTFSA⁻の質量モル濃度(mol kg⁻¹)である。これらの濃度は概ね飽和濃度にあたる。さらにこれらの水系電解液と有機系電解液を質量比1:1で混合することで、ハイブリッド電解液を調製した。以下、各種ハイブリッド電解液をWiSE-hybridで表記する。

2.2 電解液の性質

電解液そのものの種々の特性を調べた。まず、ハイブリッド電解液による電解液の引火性を調べるため、DMC、9.25mLiTFSA/DMC、ハイブリッド電解液を浸透させた紙を火に近づけ、火炎の様子を観察した。また、電解液の電気化学的安定性を調べるため、Pt作用極(φ3 mm)、銀塩化銀参照極、Pt対極からなる三電極式セルを用い、掃引速度10 mVs⁻¹にてリニアスイープボルタンメトリーを行った。さらに、電解液のイオン伝導を調べるため、Pt電極からなる四電極式セルを用い、交流振幅10 mV、周波数1 MHz ~ 100 Hzにて交流インピーダンス測定を20°Cから60°Cの範囲で行い、低周波数切片からイオン伝導度を求めた。また、電解液におけるTFSA⁻の配位状態を調べるためラマン分光測定(日本分光; NRS-5100)を行った。

2.3 分子動力学シミュレーション

ハイブリッド電解液の性質について分子レベルの知見を得るため、汎用分子シミュレーションソフトウェアのGromacs 2021.3 [8]を使用し、分子動力学(MD)シミュレーションを行った。力場には一般的に用いられるOPLS AA[9]およびCL&P[10]を使用した。温度は300 Kに制御し、時間ステップ1

fsで5 nsのシミュレーションを行った。ハイブリッド電解液は、試料調製した電解液に合致するように、表1に示す分子数で構成させた。

表1. MDシミュレーションに用いた分子数

| Hybrid electrolyte | Li ⁺ | Mg ²⁺ | TFSA ⁻ | H ₂ O | DMC |
|---|-----------------|------------------|-------------------|------------------|-----|
| 21mLiTFSA/H ₂ O-hybrid | 1269 | 0 | 1269 | 1818 | 698 |
| 9mLi _{0.5} Mg _{0.25} TFSA/H ₂ O-hybrid | 755 | 125 | 1005 | 3081 | 607 |
| 6.8mMg _{0.5} TFSA/H ₂ O-hybrid | 505 | 228 | 961 | 3719 | 607 |

2.4 黒鉛へのアニオン挿入反応

高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 作用極 (約5 mm×5 mm×0.5 mm³)、銀塩化銀参照極、白金対極からなる三電極式セルを用いて、10 mA g⁻¹にて定電流充電測定を行った。充電後のHOPGのキャラクタリゼーションのため、X線回折(XRD)測定 (Rigaku; MiniFlex600-C) およびラマン分光測定 (日本分光; NRS-5100) を行った。

3. 実験結果

3.1 電解液の性質

図2に DMC、9.25mLiTFSA/DMC、6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-9.25mLiTFSA/DMCを含んだ紙に火を近づけた際の写真を示す。有機溶媒であるDMCは大きな火炎を発生させて燃焼した。高濃度有機系電解液である9.25mLiTFSA/DMCでは火炎は発生したが、DMCほど燃焼は激しくなかった。ハイブリッド電解液では、いずれの電解液についても火を直接当てると、炎色反応による火炎の色の変化はあったものの、火から遠ざけると直ちに消火した。ハイブリッド電解液は難燃である点で安全性が高いことが分かった。

表2に用いた電解液の25℃におけるイオン伝導度を示す。まずWiSEに注目すると、Mg²⁺の割合が増加し、飽和濃度

が低下するにつれてイオン伝導度が上昇した。飽和濃度の低下はキャリア密度の点ではイオン伝導度の低下要因になるが、一方で、イオン間相互作用が抑制されてイオンの移動度が増加したことで、総合的にはイオン伝導度が上昇したのだと考えられる。ハイブリッド電解液同士で比較しても、Mg²⁺の割合による変化はWiSEと同様であった。同じく塩濃度の影響が大きいと考えられる。ハイブリッド電解液のイオン伝導度は、対応するWiSEの1/3から1/5程度と低かった。WiSEをハイブリッド化するために用いた9.25mLiTFSA/DMCはWiSEよりもイオン伝導度が2桁低いことが影響したと考えられる。通常、リチウムイオン電池などに用いられる有機系電解液のイオン伝導度は約10mS cm⁻¹で、組成に依存するものの、ハイブリッド電解液のイオン伝導度は同程度であるこ

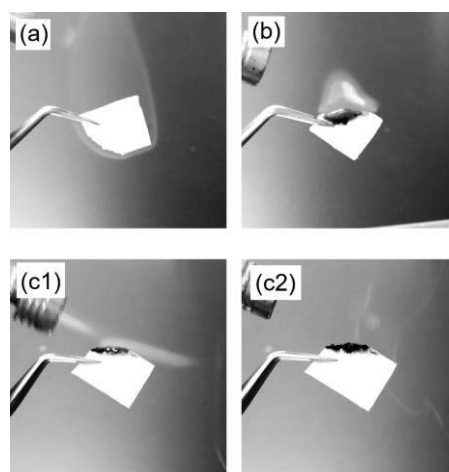


図2. 燃焼試験の写真. (a) DMC, (b) 9.25mLiTFSA/DMC, (c1) 6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybrid, (c2) (c1)の直後の自己消火の様子.

表2. イオン伝導度および活性化エネルギー

| Electrolyte | $\sigma / \text{mS cm}^{-1}$ | $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|---|------------------------------|----------------------------|
| 21mLiTFSA/H ₂ O | 8.2 | 25 |
| 21mLiTFSA/H ₂ O-hybrid | 1.6 | 33 |
| 9mLi _{0.5} Mg _{0.25} TFSA/H ₂ O | 29 | 21 |
| 9mLi _{0.5} Mg _{0.25} TFSA/H ₂ O-hybrid | 7.9 | 25 |
| 6.8mMg _{0.5} TFSA/H ₂ O | 30 | 23 |
| 6.8mMg _{0.5} TFSA/H ₂ O-hybrid | 11 | 24 |
| 9.25mLiTFSA/DMC | 0.13 | 55 |

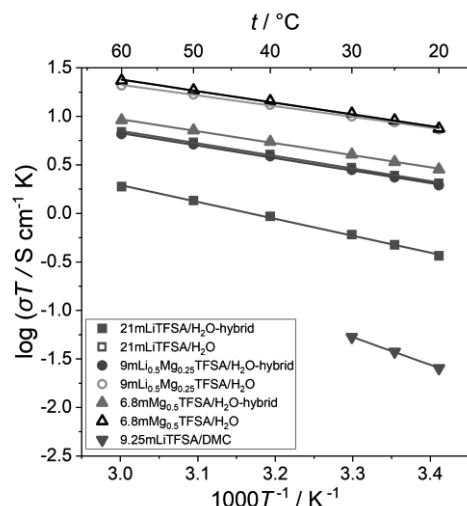


図3. イオン伝導度のアレニウスプロット。

とが分かった。図3にイオン伝導度のアレニウスプロットを示す。イオン伝導のアレニウスの式は次式のように表される。

$$\log(\sigma T) = -\left(\frac{E_a}{2.303R}\right)\frac{1}{T} + const$$

ここで、 σ はイオン伝導度、 E_a はイオン伝導の活性化エネルギーである。アレニウスの式より、アレニウスプロットの傾きからイオン伝導の活性化エネルギーが算出できることがわかる。表2に得られた活性化エネルギーをまとめた。活性化エネルギーは21mLiTFSA/H₂O-hybrid以外のハイブリッド電解液およびWiSEで21~25 kJ mol⁻¹であり、ほぼ一致した。よって、ハイブリッド電解液とWiSEではイオン伝導機構に違いがないことが分かった。高濃度有機系電解液の9.25mLiTFSA/DMCでは55 kJ mol⁻¹と高く、21mLiTFSA/H₂O-hybridは33 kJ mol⁻¹と他のハイブリッド電解液よりやや高かった。特に高濃度のハイブリッド電解液では有機溶媒分子の存在により、イオン伝導機構がWiSEから変化することが示唆された。

図4に用いた電解液の電位窓を示す。WiSEについて比較すると、Mg²⁺の割合が増加するほど電位窓の幅が狭くなる傾向があった。Mg²⁺の割合が増加するに伴って飽和濃度が低下したため、電解液中で溶媒和に関与しない自由水が増加し、電位窓がより希薄電解液系に近づいたのだと考えられる。ハイブリッド電解液の電位窓は、対応するWiSEより広がった。図5に用いた電解液のラマンスペクトルを示す。9.25mLiTFSA/DMC、21mLiTFSA/H₂O、21mLiTFSA/H₂O-9.25mLiTFSA/DMCではピークが約747 cm⁻¹に現れ、それ以外の電解液の745 cm⁻¹よりも高波数シフトした。このピークはTFSA⁻のS-N-S変角振動に由来し、高濃度化により高波数シフトすることが知られている [3]。高波数シフトはTFSA⁻がアニオンネットワーク構造を形成することに由来すると考えられている。波数シフトが大きかったこれら3つの電解液ではTFSA⁻濃度が高く、アニオンネットワーク構造により特にTFSA⁻が剛直化していると考えられる。WiSEとそれに対応するハイブリッド電解液では、いずれの場合においても波数シフトはなかった。ハイブリッド電解液を作製に用いた混合前の電解液のうち、より低濃度な電解液の影響が強く出たためと考えられる。

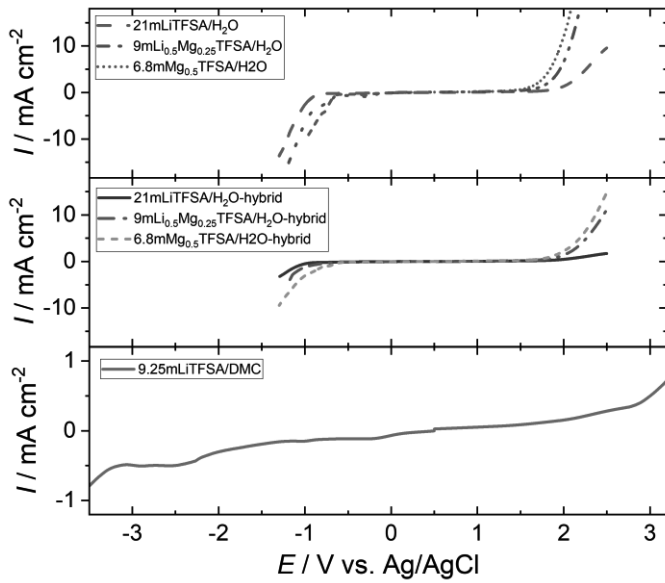


図4. 電解液の電位窓.

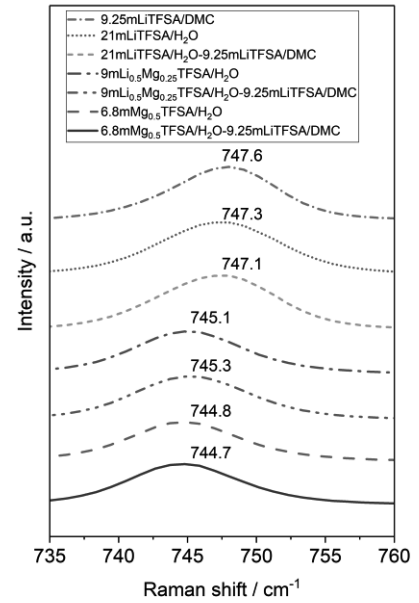


図5. 電解液のラマンスペクトル.

3.2 分子動力学シミュレーション

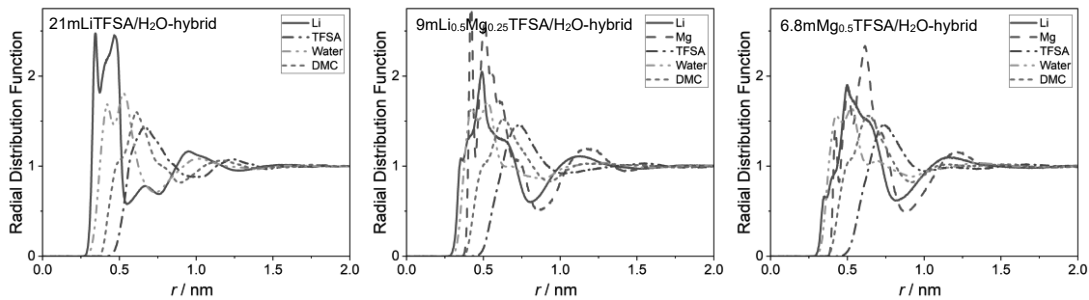


図6. TFSA⁻周辺のイオンおよび分子の動径分布関数.

図6に用いたMDシミュレーションによって得られたハイブリッド電解液の動径分布関数を示す。ここで示す動径分布関数はTFSA⁻を中心とした際の各イオンや分子の分布を表している。共イオンであるTFSA⁻や溶媒分子であるH₂OやDMCの分布はハイブリッド電解液の種類による違いはほとんどなかった。一方、対イオンであるLi⁺やMg²⁺には違いがあり、21mLiTFSA/H₂O-hybridや9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybridでは、それぞれLi⁺やMg²⁺の鋭い第一配位圏のピークが0.4nm付近に存在するのに対し、6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybridではそのピークが減少した。6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybridでは他のハイブリッド電解液と比較して特にTFSA⁻と金属イオン間の相互作用が弱いことが分かった。

表3にMDシミュレーションによって得られたイオンや分子の自己拡散係数を示す。いずれの自己拡散係数も6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybrid > 9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybrid > 21mLiTFSA/H₂O-hybridの順で大きく、その序列は表2で示したイオン伝導度に合致した。水分子に対するLi⁺やMg²⁺の自己拡散係数の相対値はハイブリッド

表3. 電解液中のイオンおよび分子の自己拡散係数

| Electrolyte | $D / 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ | | | | |
|---|---|------------------|-------------------|------------------|-----|
| | Li ⁺ | Mg ²⁺ | TFSA ⁻ | H ₂ O | DMC |
| 21mLiTFSA/H ₂ O-hybrid | 1.3 | N/A | 1.6 | 4.7 | 4.7 |
| 9mLi _{0.5} Mg _{0.25} TFSA/H ₂ O-hybrid | 8.4 | 2.9 | 6.9 | 26 | 20 |
| 6.8mMg _{0.5} TFSA/H ₂ O-hybrid | 16 | 5.9 | 12 | 53 | 30 |

電解液によって変化しなかったのに対し、TFSA⁻の相対値はMg²⁺の割合が増加するほど低下した。金属イオンは溶媒和水分子と連動して移動するのに対し、TFSA⁻は金属イオンのような強い溶媒和を受けず、水分子とは必ずしも連動して移動しないことや、TFSA⁻と金属イオンもまた必ずしも連動して移動しないことが示唆された。

3.3 黒鉛へのアニオン挿入反応

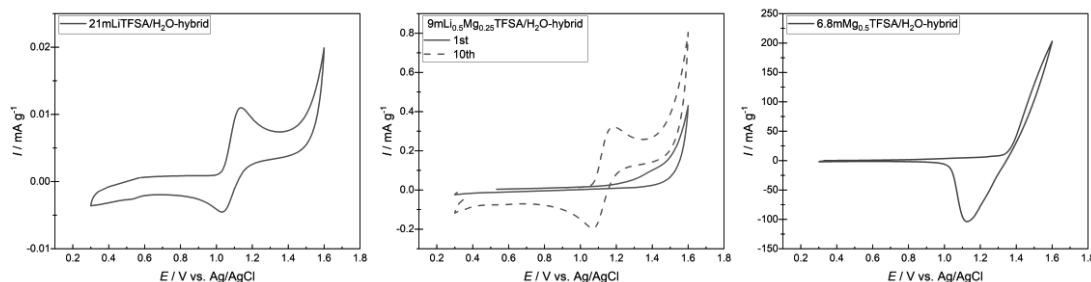


図7. ハイブリッド電解液中のHOPGのサイクリックボルタモグラム。

図7に各電解液中のHOPGのサイクリックボルタモグラムを示す。21mLiTFSA/H₂O-hybridでは約1.3 Vに可逆な酸化還元ピークが、1.4 V以降に水の酸化ピークが現れた。9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybridでは初回サイクルにおいて顕著に表れたのは水の酸化ピークのみで21mLiTFSA/H₂O-hybridよりも電流値が大きかった。電流値の大きさの違いはイオン伝導度の違いによるものである。9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybridではサイクルを繰り返すと21mLiTFSA/H₂O-hybridと同様の形状になった。サイク

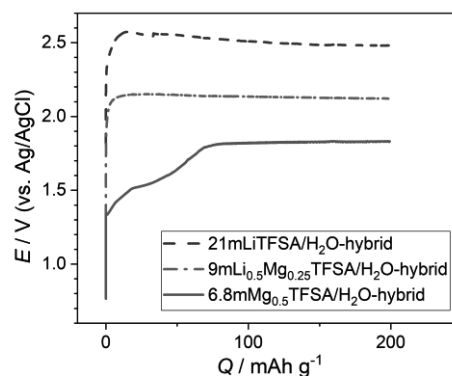


図8. ハイブリッド電解液中のHOPGの充電曲線。

ル開始からの安定化には違いがあるものの、これらのハイブリッド電解液では同様の反応が進行していると考えられる。一方で、6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybridでは9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybridよりもさらに大きな酸化電流が流れ、その酸化電流に対応する還元ピークも現れた。図8に各電解液中でHOPGの定電流充電を行った際の充電曲線を示す。21mLiTFSA/H₂O-hybridや9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybridでは電位が急上昇し、電流を流し続けても電位変化がほとんどなかったのに対し、6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybridでは1.3 Vから1.8 Vにかけて徐々に電位が上昇し、その後電位が一定になった。ハイブリッド電解液によって酸化電位が異なったのはMg²⁺の割合が低いハイブリッド電解液のイオン伝導度が小さく、溶液抵抗によるオーム損が無視できなかったことと電位窓の違いが両方影響したためと考えられる。サイクリングボルタンメトリーや定電流充電測定より6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybridでは他のハイブリッド電解液では進行しない反応が進行していることが示唆された。

図9に定電流充電後のHOPGのXRDパターンを示す。21mLiTFSA/H₂O-hybridや9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybrid中での定電流充電ではHOPGは反応前のHOPGと同様のXRDパターンを示したが、6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybridではXRDパターンが変化した。ピーク位置から構造決定すると、グラフェン層間2つにつき1層間ごとにTFSA⁻が挿入されたステージ2のTFSA-黒鉛層間化合物であることが分かった。これはハイブリッド電解液の先行研究 [7]で示された構造と同じである。図

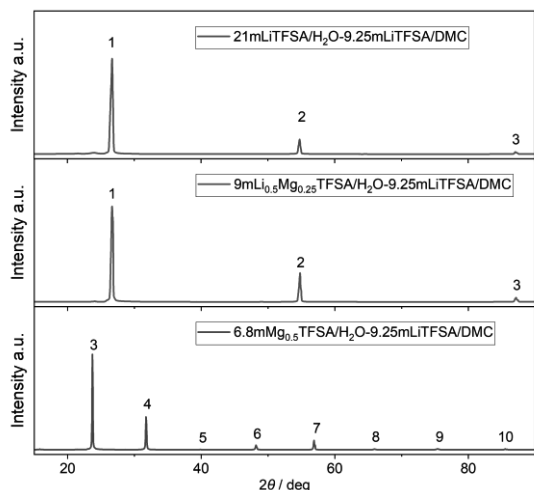


図9. 定電流充電後のHOPGのXRDパターン。

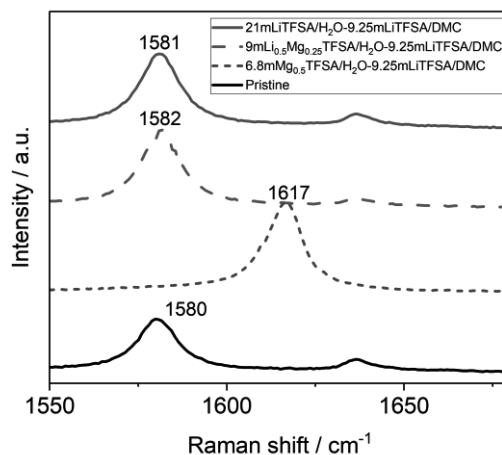


図10. 定電流充電後のHOPGのラマンスペクトル。

10に定電流充電後のHOPGのラマンスペクトルを示す。21mLiTFSA/H₂O-hybridや9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybrid中での定電流充電後ではラマンスペクトルは反応前のHOPGとほとんど変化せず、1360 cm⁻¹付近および1580 cm⁻¹付近の黒鉛のDバンドとGバンドのみが現れた。XRDからはHOPGのバルク情報、ラマン散乱からは表面情報を取得できる。よって21mLiTFSA/H₂O-hybridや9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybrid中での定電流充電では表面を含めてHOPGへのTFSA⁻挿入反応はほとんど進行しないことが分かった。6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybrid中での定電流充電後ではGバンドは消失し、新たに1617 cm⁻¹にピークが現れた。Gバンドが消失したことは3層以上グラフェン層が連続していないことを表しており、ステージ2、もしくは全グラフェン層間にTFSA⁻が挿入されたステージ1のTFSA-黒鉛層間化合物が表面で形成されたことが分かった。有機電解液中ではステージ1の構造となることが明らかにされており[11]、6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybrid中ではバルクでステージ1への構造変化が進行する前に水の酸化反応が進行したと考えられる。先行研究では21mLiTFSA/H₂O-hybrid中で黒鉛へのTFSA⁻挿入反応が進行することが示されているが[7]、本研究では進行しなかった。セルの違いや、先行研究で用いられた黒鉛合剤電極とHOPG電極の違いによる抵抗の差や充電方法の違いが影響した可能性がある。

図11に6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybrid中のHOPGの充放電曲線を示す。放電容量は約10 mAh g⁻¹だった。有機電解液系ではHOPGへのTFSA⁻の挿入脱離反応は約95 mAh g⁻¹の充電容量に対し、約60 mAh g⁻¹の放電容量を示すことが明らかとなっている[12]。図8や11と有機電解液中の充電曲線を比較すると、50 mAh g⁻¹付近までは良く一致した。しかし有機電解液中では5.0 V (vs. Li/Li⁺) (= 1.8 V (vs. Ag/AgCl)) 付近に電位平坦部が現れ、その後電位が上昇するのに対し、1.8 V (vs. Ag/AgCl) 付近に電位平坦部が現れたものの、その後の電位上昇がなかった。この電位平坦部で有機電解液中では黒鉛へのTFSA⁻へのさらなる挿入反応が進行しているが、

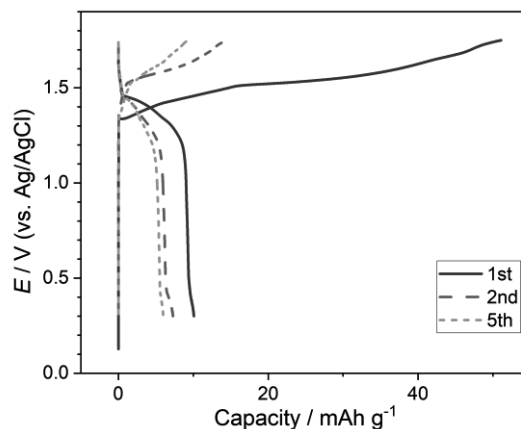


図11. 9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybrid中のHOPGの充放電曲線。

6.8mMg_{0.5}TFSA/H₂O-hybrid中では水の酸化が進行していると考えられる。よって、ハイブリッド電解液中でさらにTFSA⁻の挿入反応を進行させるためには電位窓拡大が必要である。一方で、より電位窓が広い21mLiTFSA/H₂O-hybridや9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybrid中ではTFSA⁻の挿入反応は進行しなかったことから、TFSA⁻の挿入反応が進行するかしないかはハイブリッド電解液の電位窓だけでは決まらないことが分かった。MDシミュレーションで見出された第一配位圏の違いは興味深く、TFSA⁻の挿入反応に関係している可能性がある。21mLiTFSA/H₂O-hybridや9mLi_{0.5}Mg_{0.25}TFSA/H₂O-hybrid中ではTFSA⁻に金属イオンが第一配位圏で強固に配位し、その配位状態を解消するための余分なエネルギーにより、黒鉛へのTFSA⁻挿入反応に必要な電位が上昇していることが考えられる。

4. まとめ

Li⁺とMg²⁺を含む高濃度の水/有機ハイブリッド電解液を作製し、WiSEとの比較を行いながらその特性を調べた。

異種金属イオン系を含めたすべてのハイブリッド電解液はWiSEと同様に難燃性で、WiSEよりも電気化学的安定性が向上した。ハイブリッド電解液中のMg²⁺の割合が増加すると、電解液の電気化学的安定性が低下した一方で、イオン伝導度が増加した。特にMg²⁺の割合が高いものではTFSA⁻の黒鉛への挿入反応が進行するようになった。しかし、有機系電解液に匹敵するほどの挿入反応を進行させるためにはさらなる電気化学的安定性の向上が必要であることも分かった。ハイブリッド電解液に異種金属イオンを含めることでLi塩単独のものよりも蓄電池に適した特性を示すようになることが明らかとなり、ハイブリッド電解液を用いた家庭用蓄電池の発展のために有効な手法であることが分かった。

参考文献

- [1] <https://www.city.nagoya.jp/kurashi/category/7-7-24-1-0-0-0-0-0-0.html>, referred on May 15, 2023.
- [2] <https://www.city.nagoya.jp/kurashi/category/7-7-24-2-0-0-0-0-0-0.html>, referred on May 15, 2023.
- [3] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, and K. Xu, *Science*, **350**, 938 (2015).
- [4] X. Y. Jiang, L. B. Luo, F. P. Zhong, X. M. Feng, W. H. Chen, X. P. Ai, H. X. Yang, and Y. L. Cao, *ChemElectroChem*, **6**, 2615 (2019).
- [5] H. Zhang, G. Guo, H. Adenusi, B. Qin, H. Li, S. Passerini, and W. Huang, *Mater. Today*, **53**, 162 (2022).
- [6] F. Wang, O. Borodin, M. S. Ding, M. Gobet, J. Vatamanu, X. Fan, T. Gao, N. Eidson, Y. Liang, W. Sun, S. Greenbaum, K. Xu, and C. Wang, *Joule*, **2**, 927 (2018).
- [7] J. M. Wrogemann, S. Kunne, A. Heckmann, I. A. Rodriguez-Perez, V. Siozios, B. Yan, J. Li, M. Winter, K. Beltrop, and T. Placke, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1902709 (2020).
- [8] H. J. C. Berendsen, D. Vanderspoel, and R. Vandrunen, *Comput. Phys. Commun.*, **91**, 43 (1995).

- [9] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. TiradoRives, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225 (1996).
- [10] J. N. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16893 (2004).
- [11] G. Schmuelling, T. Placke, R. Kloepsch, O. Fromm, H. W. Meyer, S. Passerini, and M. Winter, *J. Power Sources*, **239**, 563 (2013).
- [12] T. Fukutsuka, F. Yamane, K. Miyazaki, and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A499 (2016).