

解説

次世代蓄電デバイスに資する超濃厚電解液の
スペシエーションとダイナミクス渡辺 日香里^{a,*}, 韓 智海^b, 梅林 泰宏^{b,*}^a 東京理科大学 創域理工学部^b 新潟大学 自然科学系

(受取日: 2023 年 10 月 25 日, 受理日: 2023 年 12 月 15 日)

Speciation and Dynamics of Super-concentrated Electrolyte Solution
for Next-generation Secondary BatteryHikari Watanabe^{a,*}, Jihae Han^b, and Yasuhiro Umebayashi^b^a Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science^b Graduate school of Science and Technology, Niigata University

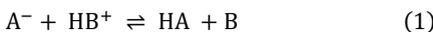
(Received Oct. 25, 2023; Accepted Dec. 15, 2023)

Ionic liquids are composed only of ionic species and have been attracted attention as electrolytes for fuel cells and next-generation secondary batteries. Ionic liquids are often found to have the specific ionic conduction mechanism. We recently found that the equimolar mixtures of *N*-methylimidazole (C₁Im) and acetic acid (CH₃COOH) have significant ionic conductivity, although only electrically neutral molecules practically exist in their equimolar mixture. We propose such liquids can be called as the *pseudo*-protic ionic liquids *p*PILs and consider that the specific proton conduction without static acid dissociation may occur in the mixture. On the other hand, solvate ionic liquids have been proposed as electrolyte solution for lithium sulfur battery. In this study, we discuss on ionic conduction mechanism for the non-equimolar *p*PILs. In addition, we demonstrate in-situ impedance measurements to reveal ion dynamics in electrode/electrolyte interface for the battery using the solvate ionic liquid.

Keywords: *Pseudo*-protic ionic liquid, Ionic liquid, Secondary battery, Speciation, Ion conduction, Electrode reaction

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以下の反応で示されるように、酸と塩基の等量混合で容易に調製することができ、燃料電池電解質として期待されてきた。



(1)式はプロトン性イオン液体の自己解離平衡であり、自己解離定数 K_s は $K_s = [HA][B]$ で与えられる。

渡邊らは、溶媒であるグライム(Gn: CH₃O-(CH₂CH₂O)_n-CH₃, $n = 3, 4$) 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、リチウムイオン二次電池やリチウム硫黄電池用電解液に適用した。²⁻⁴⁾ また最近、リチウム塩に対して

2~3 倍の溶媒しか含まない超濃厚電解質溶液が提案されており、溶媒和イオン液体同様に次世代二次電池電解液として期待されている。⁵⁻⁶⁾

これらの液体は、従来、電池電解液として用いられてきた塩濃度が 1 mol dm⁻³ 程度の希薄電解質溶液では見られない特異的なイオン伝導をもつことが見出されつつある。^{2,7)} 溶液中のイオン伝導は古くから調べられており、Walden 則や Stokes 則に基づくイオン伝導性の分類は、見通しが良く、今もなお有用な基本則として用いられている。しかしながら、Stokes 則は溶質-溶媒間相互作用を摩擦として表現して、イオン伝導に巨視的な流体力学を適用したにすぎず、水溶液の Grotthuss 機構 (プロトンジャンプ機構ともよぶ) のような特異的イオン伝導機構は全く説明できない。

筆者らはプロトン性イオン液体の研究から、Fig.1 に示す酢酸 (CH₃COOH, 酸) と *N*-メチルイミダゾール (C₁Im, 塩基) の等量混合では溶液中に電気的中性分子が過剰に存在するものの、5 mS cm⁻¹ 程度の有意な電気伝導率を示すことを見出し、Grotthuss 機構のような特異的イオン伝導機構が

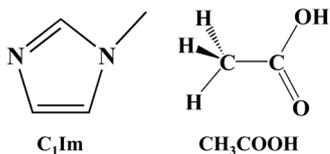


Fig.1 Molecular structures of *N*-methylimidazole (C₁Im) and acetic acid (CH₃COOH).

働くことを提案した。この液体を擬プロトン性イオン液体 (*p*PIL) と呼んでいる。⁸⁾ 実際、カロリメトリー測定で見積もられた C₁Im-CH₃COOH 系 *p*PIL の p*K*_s は負の値であり、(1)式の平衡は左に偏っている。⁹⁾ 筆者らはプロトン伝導に寄与する化学種を分子レベルで同定し、その化学種の並進および回転のダイナミクスを NMR や誘電緩和分光といった種々の分光測定から明らかにした。その結果、C₁Im-CH₃COOH 系 *p*PIL 中の特異的イオン伝導が酢酸/酢酸イオンの速い回転によりプロトンが運ばれるプロトンリレー機構であることを実証した。¹⁰⁾ このように、イオン液体中で見られる特異的イオン伝導を明らかにするためには、分子レベルでのイオンダイナミクスを明らかにする必要がある。著者らは、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イオン液体や超濃厚電解液について、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. 不定比擬プロトン性イオン液体のイオン伝導とスペシエーション分析

先述のように C₁Im と CH₃COOH の等量混合液体は *p*PIL を与え、溶液中では CH₃COOH/CH₃COO⁻ の速い回転に基づく特異的イオン伝導が働く。一方、渡邊らはプロトン性イオン液体 PIL であるイミダゾリウムビス-(トリフルオロメタンスルホニル) アミド ([HhIm⁺][TFSA⁻]) の原料である hIm と HTFSA の比を変えると、hIm 過剰領域で hIm-HhIm⁺ 間で速いプロトンジャンプ機構が起こることを提案している。¹¹⁾ また、MacFarlane らは *N*-メチルピロリジニウム酢酸塩 ([Hmpyr⁺]_(1-x)[CH₃COO⁻]_x) の物性を調査し、*x* = 0.5~0.7 の領域で粘性率が高くなるにも関わらず、イオン伝導率も大きくなることを見出し、多量体陰イオンの生成を提案している。¹²⁾ このように、プロトン性イオン液体を構成する陰イオンと陽イオンの組成を変化させることで、溶存化学種およびイオン伝導性が変化する。筆者らは C₁Im と CH₃COOH の混合比を変えた一連の不定比擬プロトン性イオン液体のイオン伝導機構を調査した。¹³⁾

2.1 輸送特性

Fig.2 に不定比擬プロトン性イオン液体のイオン伝導率および粘性率の温度依存性を示す。C₁Im のモル分率 (*x*_{C₁Im}) が増加するにつれて粘性率 η が増加するものの、イオン伝導率 σ も増加し、非 Walden 的な挙動が示唆された。 σ および η はいずれも *x*_{C₁Im} = 0.2 で極大を示し、等量混合である *p*PIL より高いイオン伝導性を示すことがわかった。等量伝導率 Λ および η^{-1} の Arrhenius 活性化エネルギー $E_a(X)$ (*X*; Λ or η^{-1}) を求めた結果を Table 1 に示す。 η^{-1} は流動度とよばれ、流れやすさの指標である。*x*_{C₁Im} \geq 0.6 では、 $E_a(A)$ と $E_a(\eta^{-1})$ はほぼ等しく、イオン伝導の緩和と粘性緩和の時間スケールがほぼ等しい。一方で *x*_{C₁Im} \leq 0.4 では、 $E_a(A)$ は $E_a(\eta^{-1})$ より有意に小さく、イオン伝導の緩和が粘性の緩和よりも速く、イオン輸送、すなわちプロトン伝導機構が *p*PIL の組成によって変化することが示唆された。

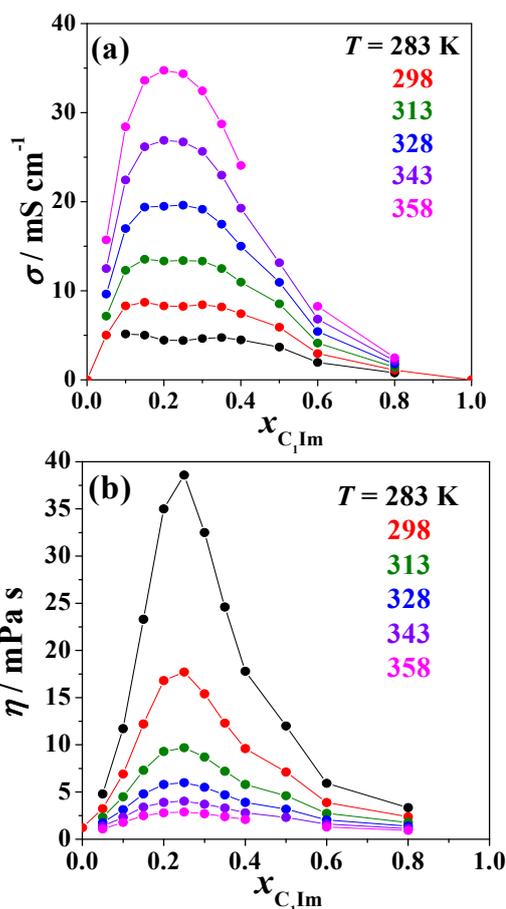


Fig.2 Ion conductivity σ (a) and viscosity η (b) of [C₁Im]_{*x*}[CH₃COOH]_(1-x) as a function of mole fraction of C₁Im.

磁場勾配(PFG)-NMR では分子やイオンが位置を移動する速さを示す量である自己拡散係数を求めることができ、溶液中のイオン伝導機構の決定において強力な手法である。不定比 *p*PIL の 1 次元の NMR スペクトルでは 6 本のシグナルが観測され、最も低磁場側に現れるピークは OH(CH₃COOH) または NH(HC₁Im⁺) と帰属された (Fig.3 中の H1)。Fig.3 は 298 K における不定比 *p*PIL 中の各分子内水素の自己拡散係数を示している。*x*_{C₁Im} = 0.2 では解離可能な水素 (H1) の自己拡散係数が他の水素のそれよりも有意に大きい。加えて、C₁Im のリング水素よりも酢酸メチル基水素の方が自己拡散係数が大きく、酢酸間の水素結合を介してプロトンが輸送されると考えられる。また *x*_{C₁Im} = 0.2 の組成における *p*PIL は粘性率が高く、プロトンキャリアとなり得る分子の自己拡散係数も他の組成に比べて小さい。それにもかかわらず、イオン伝導率が高いことからプロトンジャンプ機構のような特異的なプロトン伝導機構が働いていることが示唆される。一方で *x*_{C₁Im} = 0.4 および 0.8 では酢酸メチル基水素の自己拡散係数は C₁Im リング水素のそれと同程度かわずかに小さかった。

自己拡散係数についても温度を変えて測定することで活性化エネルギーを求めることができる。C₁Im リング水素および酢酸メチル基水素の自己拡散係数の活性化エネルギー $E_a(D_+)$ および $E_a(D_-)$ を Table 1 に示す。*x*_{C₁Im} = 0.4 では $E_a(A)$ の値は $E_a(D_+)$ や $E_a(D_-)$ よりも小さく、*p*PIL 中の分子の並進運動が電気伝導を引き起こす主要なイオン伝導機構でないことを示唆している。一方で、*x*_{C₁Im} = 0.8 では $E_a(A)$ は $E_a(D_-)$ と同程度であり酢酸イオン (又は酢酸) の並進運動が電気伝導に寄与することを示唆している。

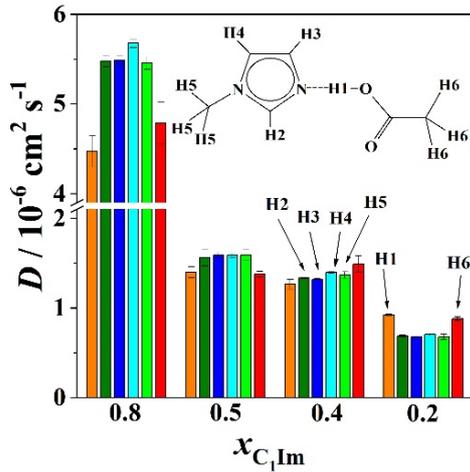


Fig.3 Self-diffusion coefficients of $[C_1Im]_x[CH_3COOH]_{(1-x)}$ at $x_{C_1Im} = 0.2, 0.4, 0.5$ and 0.8 . The measurement temperature is 298 K .

Table 1 Arrhenius activation energy of molar ionic conductivity, fluidity and self-diffusion coefficients of $[C_1Im][CH_3COOH]_{(1-x)}$ at $x_{C_1Im} = 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8 . D_+ and D_- donate the self-diffusion coefficients of ring proton on C_1Im and methyl group on CH_3COOH , respectively.

x	$E_a(A)$ / kJ mol^{-1}	$E_a(\eta^{-1})$ / kJ mol^{-1}	$E_a(D_+)$ / kJ mol^{-1}	$E_a(D_-)$ / kJ mol^{-1}
0.2	25(1)	29(1)	33.5(5)	32.3(9)
0.4	20.3(9)	25(1)	27.7(7)	26.8(9)
0.6	17.4(5)	17.6(5)	-	-
0.8	14.1(3)	14.7(1)	19.1(4)	15(1)

2.2 Raman 分光法によるプロトン伝導体の同定

溶液中の化学種を定量的に評価するのに Raman 分光法は強力な手法である。ある波数 ν における規格化された Raman 散乱強度 $I(\nu)$ は、 $I(\nu) = J_i(\nu) \cdot c_i$ で表すことができ、ここで $J_i(\nu)$ と c_i 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。 $C_1Im - CH_3COOH$ 系 $pPIL$ 中では、 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ に C_1Im に帰属される Raman バンドが観測され、その Raman 強度の C_1Im 濃度依存性 ($I(\nu)$ vs. c_{total} プロット) を **Fig.4** に示す。任意の ν における Raman 散乱強度をプロットしており、その傾きは $J_i(\nu)$ に相当する。 C_1Im 濃度 C_{C_1Im} が増加すると $C_{C_1Im} = 4.2\text{ }\mu\text{mol dm}^{-3}$ でプロットの傾きが変化している。これは新しい化学種が溶液中で生成し $J_i(\nu)$ が変化するためだと考えられる。この傾きの変化から全濃度範囲において 3 つの化学種が生成すると仮定でき、この仮定の下、次のような簡単な式が得られる。

$$I(\nu) = J_1(\nu) \cdot c_1 + J_2(\nu) \cdot c_2 + J_3(\nu) \cdot c_3 \quad (2)$$

ここで、3 つの化学種を便宜上 1~3 と定義している。 $I(\nu)$ vs. c_{total} プロットの傾きから $J_1(\nu) \sim J_3(\nu)$ 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 2 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 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。¹⁴⁾

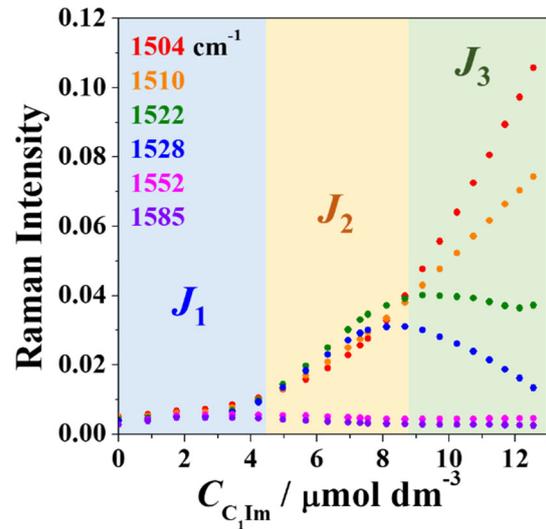


Fig.4 Experimental Raman intensities of $[C_1Im]_x[CH_3COOH]_{(1-x)}$ as a function of the concentration of C_1Im .

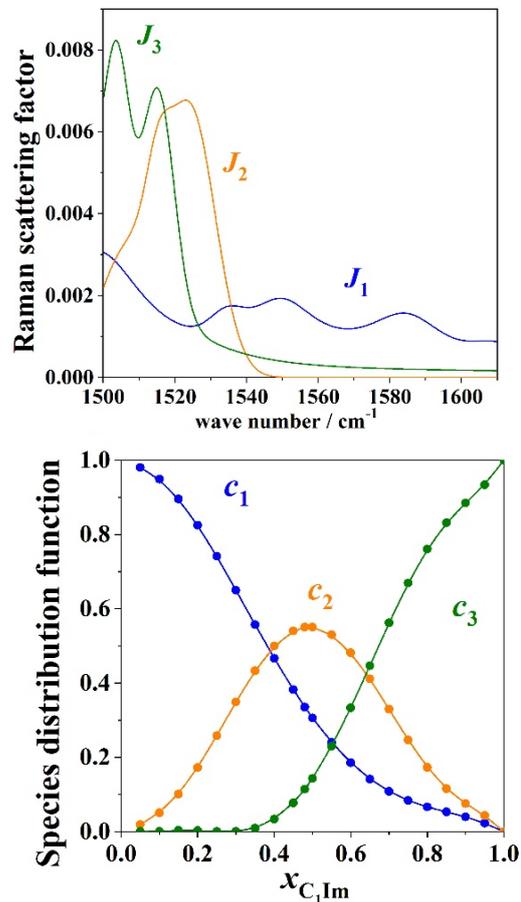


Fig.5 Raman scattering factors and species distribution functions of C_1HIm^+ (Blue), the molecular complex C_1Im-CH_3COOH (yellow) and C_1Im (green).

Fig.5 に $pPIL$ の C_1Im 由来の Raman バンドに対して適用した結果を示す。 C_1Im を CH_3COOH に加えると $1535, 1552$ および 1586 cm^{-1} にピークを持つ化学種 1 が生成することが分かる。さらに C_1Im を加えると $x_{C_1Im} = 0.1$ から 1503 cm^{-1} にショルダー、 1517 と 1525 cm^{-1} にピークをもつ化学種 2 が生成し始め、 $x_{C_1Im} = 0.5$ で生成分布の最大値をとる。 x_{C_1Im}

=0.4 から 1503 および 1516 cm^{-1} にピークをもつ化学種 3 が生成し, x_{C1Im} が増加するにつれて化学種 3 の濃度が増加する。DFT 計算からこれらの化学種 1~3 はそれぞれ $[\text{C}_1\text{HIm}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$ イオン対中のイミダゾリウムイオン (Fig.6(a)), 水素結合により生成される $\text{C}_1\text{Im}\cdots\text{HOOCCH}_3$ 分子会合体中の C_1Im (Fig.6(b)) および neat C_1Im と帰属できた。

$x_{\text{C1Im}} \leq 0.2$ では CH_3COOH から C_1Im へのプロトン移動により C_1HIm^+ および CH_3COO^- が生成する。同時に CH_3COO^- は周囲の CH_3COOH と水素結合ネットワーク ($\text{CH}_3\text{COO}^- \cdots \text{HOOCCH}_3$) を形成する。その水素結合ネットワークを介して Grotthuss 機構のような高速なプロトン伝導が発現する。この特異的なプロトン伝導が電気伝導を引き起こす主要な要因であり, イオンの並進運動による電荷輸送よりも効率的に電荷が輸送されるため, $E_a(D_+)$ や $E_a(D_-)$ よりも $E_a(A)$ が小さかったと考えられる。

pPIL 中の C_1Im 濃度が増加すると $\text{CH}_3\text{COO}^- \cdots \text{HOOCCH}_3$ 間水素結合の代わりに $\text{C}_1\text{Im}\cdots\text{HOOCCH}_3$ 間の水素結合が増加し, $x_{\text{C1Im}} \sim 0.5$ で分子会合体の形成が最大となる。 $\text{C}_1\text{Im}-\text{CH}_3\text{COOH}$ 間の速いプロトン交換により, 生成した CH_3COO^- と周囲の CH_3COOH で水素結合を形成し, その水素結合間で特異的なプロトン伝導が生じる。しかし, $x_{\text{C1Im}} \geq 0.6$ では, $\text{C}_1\text{Im}-\text{CH}_3\text{COOH}$ 間の速いプロトン交換により, CH_3COO^- は形成するが, 周囲に CH_3COOH が存在しないため $\text{CH}_3\text{COO}^- \cdots \text{HOOCCH}_3$ 間水素結合が形成できず, 結果として CH_3COO^- の並進運動によりイオンが伝導するため $E_a(D_-)$ と $E_a(A)$ が同程度であったと考えられる。

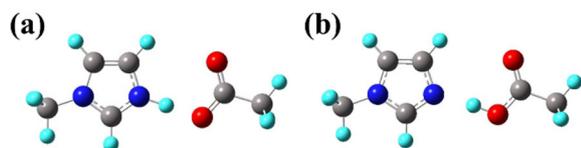


Fig.6 Molecular structures of $[\text{C}_1\text{HIm}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ionic pair and $\text{C}_1\text{Im}\cdots\text{HOOCCH}_3$ molecular complex.

3. 溶媒和イオン液体中の電極/電解液界面のイオンダイナミクス

前述したようにテトラグライム (G4) と LiTfSA (TfSA: $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$) の等量混合物は Fig.7 に示すような錯カチオンを形成し, リチウム-グライム溶媒和イオン液体を与える。このリチウム-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

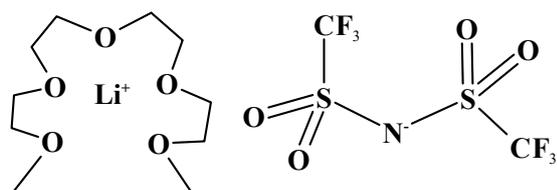


Fig.7 Molecular structure of lithium-G4 based solvate ionic liquid.

池が提案された。³⁻⁴⁾ 駆動中の電池の内部状態を知ることは, 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もつながる。電池の内部状態を知るための有力な方法の 1 つとして電気化学インピーダンス法がある。

3.1 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。¹⁵⁾ 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 $5\sim 10 \text{ mV}$ 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, 充放電に伴い充放電深度 (SOC または DOD) 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¹⁶⁾ 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ねる。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。¹⁷⁾

3.2 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¹⁸⁾

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 2 回目の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 Fig.8 に示す。DOD とは電池の放電容量に対する放電量の比のことであり, 電池がどれだけ放電されたかを示す指標である。本研究では 1 回目の放電時に得られた放電容量 ($Q_{1st,d} = 769 \text{ mAh g}^{-1}$) を DOD = 100 % として 2 回目の放電時の DOD を

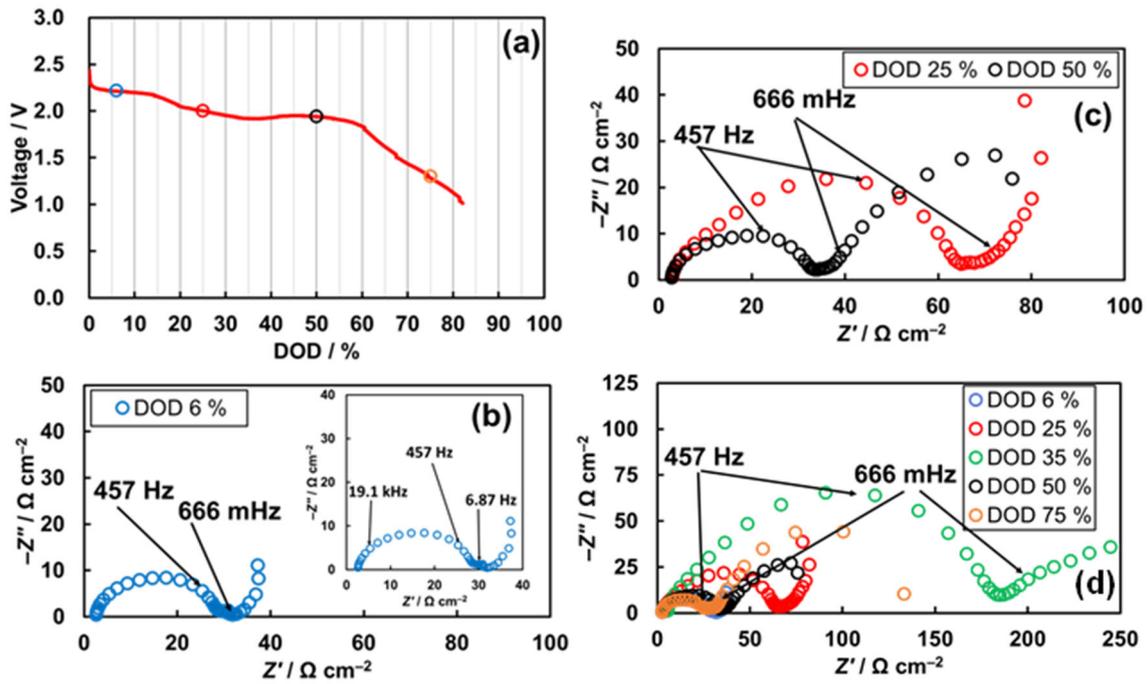
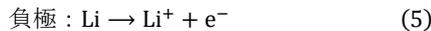
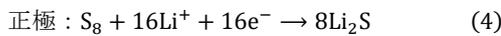


Fig.8 discharge curve of LiSB with the Li-Gn solvate ionic liquid measured at the C-rate of 0.1C (a) and the instantaneous impedance spectra at DOD = 6 (b), 25, 50 (c) and 6-75 % (d).

以下の式(3)より求めた。

$$\text{DOD (\%)} = \frac{Q}{Q_{1st,d}} \times 100 \quad (3)$$

リチウム硫黄電池では以下のような放電反応が起こる。



放電が進行するにつれて (DOD が大きくなるにつれて), 硫黄は比較的鎖長が長い多硫化リチウム ($Li_2S_n, 6 \leq n \leq 8$) に還元され, さらに鎖長が短い多硫化リチウム ($2 \leq n \leq 4$) に変化し, 最終的に Li_2S まで還元される。また, リチウム硫黄電池の放電曲線では 2.3 および 2.1 V に電圧の変化が少ない平坦な領域 (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, 約 2.2 および 2.0 V にプラトー領域が観測されたが, 放電速度 (C-rate) が速い場合 (0.1 C-rate), 2.0 V のプラトー領域において, DOD = 35 % で電圧が約 0.1 V 降下した。ここで C-rate とは放電の速さであり, 電池の理論容量を 1 時間で完全放電させる電流の大きさを 1C-rate と定義する。放電速度が遅い場合は, この 2.0 V のプラトー領域の電圧降下は観測されず (Fig.9(b) 黒線), C-rate が速い場合に顕著に観測された。

放電中の瞬間のインピーダンスでは高周波数側 (457 Hz 付近) に 2 つの半円が重なったような歪んだ 1 つの容量性半円と低周波数側 (666 mHz 付近) に小さな容量性半円, および直線の軌跡が観測された。一般的にインピーダンススペクトルは抵抗 R やキャパシタンス C といった電気回路で表現することができ, 容量性半円の軌跡は RC 並列回路で表現される。電極/電解液界面を考えると, R と C はそれぞれ電荷移動抵抗と電気二重層容量となり, また R と C の積はその反応の時定数を表しており, 半円の頂点周波数 f_{max} と以下のような関係にある。

$$RC = 1/(2\pi f_{max}) \quad (6)$$

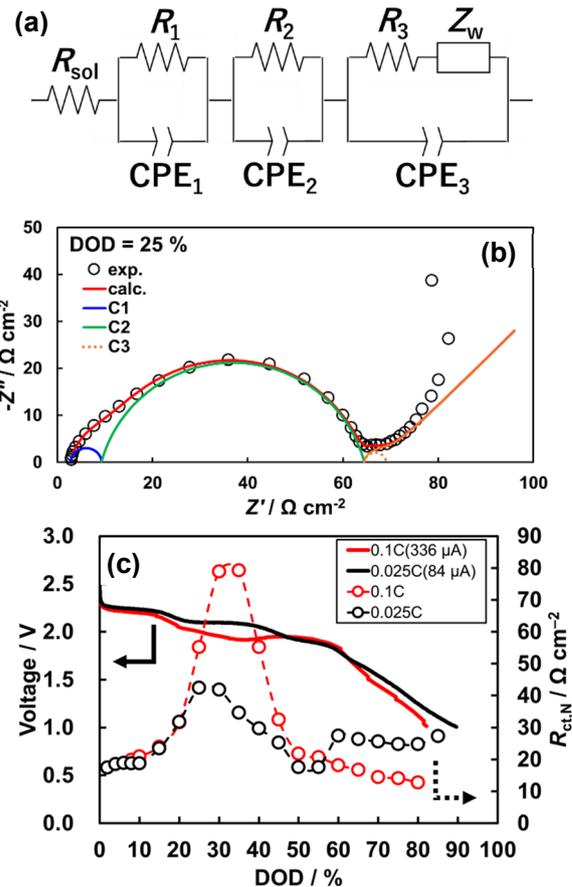


Fig.9 (a) Equivalent circuit for the LiSB using Li-Gn SIL and (b) experimental (dots) and calculated (red line) impedance spectra at DOD = 25%. (c) Discharge curves (solid lines) and charge transfer resistance of the negative electrode (open symbols) as a function of the DOD. The results during discharging at high C-rate and at low C-rate are shown as red and black lines, respectively.

したがって、この電池系では少なくとも2つの時定数が含まれていることがわかる。

放電速度が速い場合、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。しかし放電速度が遅い場合には、この半円が増大は観測されなかった。放電中に得られた各DODにおけるインピーダンススペクトルに対して、Fig.9(a)に示す等価回路を用いてカーブフィッティングを行なった。代表的なカーブフィッティング結果をFig.9(b)に示す。赤い実線はフィッティングにより得られた計算曲線であり実験値と概ね一致している。Fig.9(b)中のC1~C3はそれぞれ等価回路に含まれている3つのRC並列回路で表される容量性半円である。この結果より、高周波数側に現れた歪んだ半円は2つの半円が重なったものであり、この電池系では3つの時定数が含まれていることがわかった。詳細は割愛するが457 Hz付近の半円はFig.9(a)の R_2 に対応する半円であり、 R_2 は負極の電荷移動抵抗 $R_{ct,N}$ と帰属できた。Fig.9(c)に各DODにおける $R_{ct,N}$ の変化を示す。放電速度が速い場合、電圧降下が観測されたDOD = 35%付近で $R_{ct,N}$ が著しく増大することがわかる。すなわち、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。放電時の負極の電荷移動反応はLiイオンの溶解反応($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$)であり、その溶解反応が抑制されていることを意味する。

溶媒和イオン液体中では Li^+ に Gn が巻き付いた錯イオン $[\text{Li}(\text{Gn})]^+$ とその対イオンからなる溶媒共有イオン対(SSIP)を生成する(Fig.10)。 Gn 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 Gn が不足することで、溶媒和イオン液体の溶媒和構造がSSIPから陰イオンが Li^+ に直接配位した接触イオン対(CIP)や複数の陰イオンと Li^+ が架橋した凝集体(AGG)へ変化し、粘度が上昇することが報告されている。¹⁹⁻²⁰ 放

電速度が速くなると Li^+ の溶解反応速度が大きくなるため、負極界面でCIPやAGGが形成すると考えられる。この溶媒和構造の変化により界面での Li^+ 濃度が上昇し、 Li^+ の溶出が抑制され、負極の電荷移動抵抗が増大し、結果的に電圧降下が生じたと考えられる。

4. さいごに

イオン液体や超濃厚電解質溶液では、従来、電池電解液として用いられてきた塩濃度が 1 mol dm^{-3} 程度の希薄電解質溶液では見られない特異的なイオン伝導機構が発現することが報告されており、本稿においてpPIL中の特異的なイオン伝導機構について概説した。さらにこれらの電解液を用いた電池系では、希薄電解液を用いたときよりも高速充放電が可能・作動電圧の拡張といった利点を示すことが報告されている。これは電極/電解液界面のイオンダイナミクスが、希薄電解液とは異なるためだと考える。本稿で紹介した溶媒和イオン液体を用いたリチウム硫黄電池のin-situインピーダンス結果は濃厚電解液中の電極/電解液界面の描像を捉えた一例である。

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二次電池や燃料電池が用いられている。しかしリチウムイオン二次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。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、電池性能改善につながる要因を明らかにすることができると確信している。

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。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, and Z. Zhao, *Faraday Discuss.* **154**, 9–27 (2012).
- 2) K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13121–13129 (2011).
- 3) K. Ueno, J.-W. Park, A. Yamazaki, T. Mandai, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **117**, 20509–20516 (2013).
- 4) K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamaguchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1304–A1310 (2013).
- 5) Y. Yamada, M. Yaegashi, T. Abe, and A. Yamada, *Chem. Commun.* **49**, 11194–11196 (2013).
- 6) Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, and A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5039–5046 (2014).
- 7) K. Dokko, D. Watanabe, Y. Ugata, M. L. Thomas, S. Tsuzuki, W. Shinoda, K. Hashimoto, K. Ueno, Y. Umabayashi, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **122**, 10736–10745 (2018).

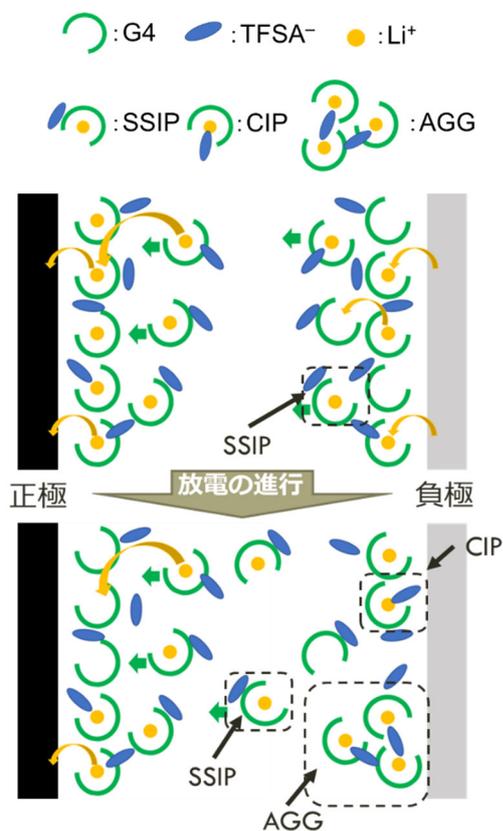


Fig.10 Illustration of electrolyte/electrode interface in LiSB with Li-G4 SIL during discharging at high C-rate.

- 8) H. Doi, X. Song, B. Minofar, R. Kanzaki, T. Takamuku, and Y. Umebayashi, *Chem. Eur. J.* **19**, 11522–11526 (2013).
- 9) R. Kanzaki, H. Doi, X. Song, S. Hara, S. Ishiguro, and Y. Umebayashi, *J. Phys. Chem. B* **116**, 14146–14152 (2012).
- 10) H. Watanabe, T. Umecky, N. Arai, A. Nazet, T. Takamuku, K. R. Harris, Y. Kameda, R. Buchner, and Y. Umebayashi, *J. Phys. Chem. B* **123**, 6244–6252 (2019).
- 11) A. Noda, M. A. B.H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **107**, 4024–4033 (2003).
- 12) K. M. Johansson, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and K. R. Seddon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2972–2978 (2008).
- 13) H. Watanabe, N. Arai, J. Han, Y. Kawana, and Y. Umebayashi, *J. Mol. Liq.* **352**, 118705 (2022).
- 14) N. Arai, H. Watanabe, E. Nozaki, S. Seki, S. Tsuzuki, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Y. Kameda, and Y. Umebayashi, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 4517–4523 (2020).
- 15) 板垣昌幸, “電気化学インピーダンス法” 第3版, 丸善 (2022).
- 16) Z. B. Stoyanov and B. S. Savova-Stoyanov, *J. Electroanal. Chem.* **183**, 133–144 (1985).
- 17) M. Itagaki, N. Kobari, S. Yotsuda, K. Watanabe, S. Kinoshita, and M. Ue, *J. Power Sources* **135**, 255–261 (2004).
- 18) H. Watanabe, Y. Sugiura, S. Seki, J. Han, I. Shitanda, M. Itagaki, and Y. Umebayashi, *J. Phys. Chem. C* **127**, 6645–6654 (2023).
- 19) A. Miki, K. Nishikawa, G. Kamesui, H. Matsushima, M. Ueda, and M. Rosso, *J. Mater. Chem. A* **9**, 14700–14709 (2021).
- 20) N. Serizawa, S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro, K. Yoshida, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, Y. Katayama, M. Watanabe, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.* **60**, A1529–A1533 (2013).



*責任著者
渡辺 日香里
Hikari Watanabe
E-mail: h.watanabe@rs.tus.ac.jp



韓 智海
Jihae Han
E-mail: jhhan@chem.sc.niigata-u.ac.jp



*責任著者
梅林 泰宏
Yasuhiro Umebayashi
E-mail: yumescc@chem.sc.niigata-u.ac.jp