

LiTFSI高濃度水性電解液の溶媒和構造に関する理論的研究

¹京大院工, ²京大ESICB

○棚橋祐太¹, 笠原健人¹, 佐藤啓文^{1,2}

Theoretical study on solvation structure of LiTFSI in high concentration aqueous electrolyte

○Yuta Tanahashi¹, Kento Kasahara¹, Hirofumi Sato^{1,2}

¹ Graduate School of Engineering, Kyoto University, Japan.

² Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan.

【Abstract】

The electrolyte composed of a small amount of water and highly concentrated LiTFSI is expected to be an excellent solution of lithium ion batteries (LIB). Suo et al. reported that the liquid structure of water at highly concentrated LiTFSI system is a key to understand the high performance of this system. In the present study, we investigated the solvation structure of water molecule at various concentration of LiTFSI by using RISM method. RISM provides the liquid structure based on statistical mechanics for molecular liquids. Due to its analytical nature, the complicated composition of solutions can be easily treated. The present results indicated that hydrogen bond network was weakened in the highly concentrated LiTFSI system.

【目的】

近年、高濃度の Li⁺ 塩を含んだ溶液をリチウムイオン二次電池の電解液に用いる研究が盛んに行われている¹。高濃度電解液はキャリア密度が高いという利点がある一方で、粘性が高いためイオン伝導度が低くなるという問題が知られている。Suoらはイオン液体である LiTFSI に少量の水を溶解した電解液が電気化学的に安定かつ従来用いられている電解液とほぼ同等の伝導度を示す事を見出した²。彼らは、塩が低濃度の場合には豊富な水が Li⁺ と TFSI を分離してしまうが、高濃度の場合ではそのような水が不足し、Li⁺ と TFSI 間の相互作用が強くなり、このことが系の電気化学的な安定性において重要であると主張している。このように、溶媒である水が重要な役割を果たしていると考えられており、各濃度において水の液体構造がどのように変化するかを調べることは重要である。一般に、静電相互作用が強い系や複雑な組成からなる系の分子シミュレーションは困難である。一方で分子性液体の積分方程式理論である RISM 法は統計力学に基づいた理論であり、このような問題を回避することができる。そこで本研究では RISM 法を用いて、様々な塩濃度における液体構造の詳細を調べた。

【計算方法・計算モデル】

本研究では、TFSIの構造揺らぎを考慮するため気相中で分子力場³を用いたモンテカルロ計算を行うことにより求めた分子内相関関数を用いて RISM 計算を行った。RISM法では、液体構造を動径分布関数 (RDF) の形で得ることが出来る。水と LiTFSI (Fig. 1) の数密度比 ($\rho_w:\rho_{\text{LiTFSI}}$) が 11:1 (5 mol/kg), 6:1

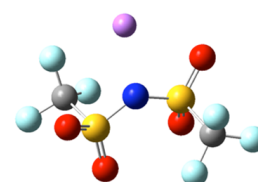


Fig. 1. Structure of LiTFSI.

(10 mol/kg), 2.67:1 (21 mol/kg) の溶液系および純水 (ρ_{pure}) に対して計算を行った。RISM法のClosureにはKovalenko-Hirata (KH) Closureを用い、水のモデルとしてSPC-like, SPC/E-likeモデルを用いた^{4,5}。また、系の温度は298.15 Kとした。

【結果・考察】

SPC/E-like モデルで計算された各濃度における水分子同士の RDF を Fig. 2 に示す。塩の濃度が高くなるに従い第一ピークは高くなっている。同時にピークが幅広になり、水分子間の配置揺らぎが増大していることが分かる。4.5 Å 付近に水素結合ネットワークの存在を示すピークが純水では確認できるが、塩を溶解させた場合には見られない。これは、塩を溶解させることにより水素結合のネットワークが弱まることを示唆している。

Fig. 3 に水の数密度(ρ_w)に対して、水分子周囲の水の配位数 N をプロットした。横軸、縦軸は純水における数密度 ρ_{pure} 、配位数 N_{pure} でそれぞれ規格化しており、点線は配位数が数密度に比例した場合に相当している。青で示した純水 (SPC-like) の配位数は、数密度にほぼ比例し点線上にある。一方で、赤で示した混合系 (■ : SPC/E-like, □ : SPC-like) では、いずれも点線より上にある。これは、同じ数密度で見た場合に LiTFSI を溶解させた水溶液の水分子の周囲に、より多くの水分子が存在することを示している。

【参考文献】

- [1] Y. Yamada, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2406 (2015).
- [2] L. Suo, et al., *Science*, **350**, 6263 (2015).
- [3] X. Zhong, et al., *J. Phys. Chem. B.*, **115**, 10027 (2011).
- [4] T. Yamaguchi, et al., *Mol. Phys.*, **101**, 1221 (2003).
- [5] M. Kawata, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **199**, 240 (1995).

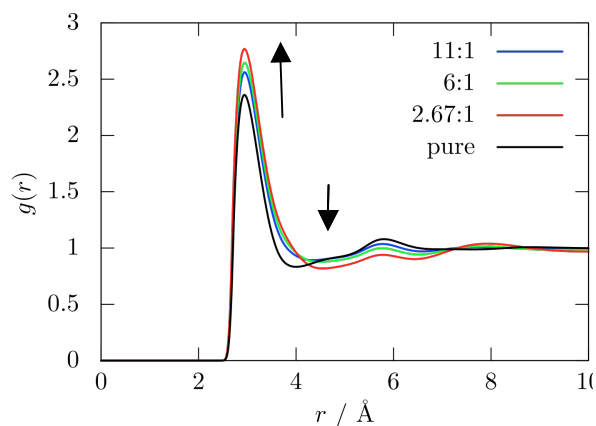


Fig. 2. RDF for oxygen atoms of water (SPC/E-like).

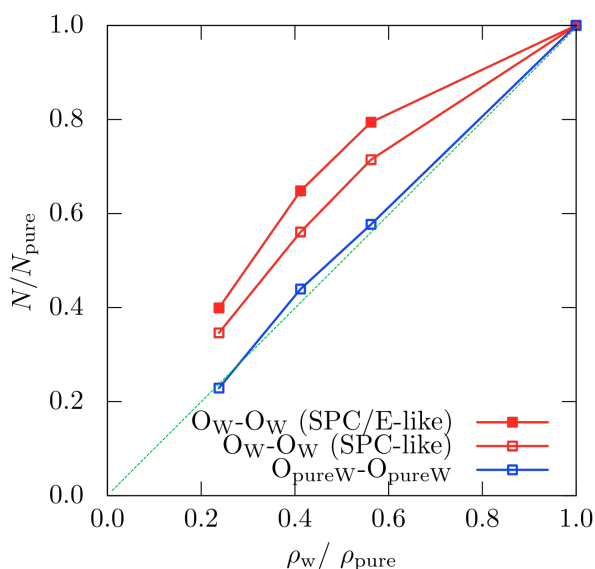


Fig. 3. Coordination numbers on oxygen atoms of water and pure water.