

水系Liイオン電池用ハイドレートメルト電解液の 電極界面における微視的構造

¹名大院情報, ²京大ESICB, ³CREST-JST

○竹中規雄^{1,2}, 稲垣泰一¹, 長岡正隆^{1,2,3}

Microscopic Structure of Hydrate Melt Electrolyte for Aqueous Li-Ion Batteries on Electrode Surface

○Norio Takenaka^{1,2}, Taichi Inagaki¹, Masataka Nagaoka^{1,2,3}

¹ Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan

² ESICB, Kyoto University, Japan

³ CREST-JST, Japan

【Abstract】 Aqueous Li-ion batteries are quite useful from the aspect of safety, high power, and low cost. Recently, a high voltage aqueous Li-ion battery has been developed by utilizing a novel highly concentrated electrolyte called hydrate melt ($\text{Li}(\text{TFSI})_{0.7}(\text{BETI})_{0.3} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). However, it was found that the battery performance strongly depends on the selection of electrode materials. To further improve the performance, it is important to elucidate its microscopic origin. In this study, by using the classical molecular dynamics simulation which can control the electrode potential, we have analyzed the microscopic structures of the hydrate melt on the electrode surface, and clarified that both electrode material and electrode potential significantly affect the molecular structures of the hydrate melt near the electrode.

【序】 水系 Li イオン電池は、安全性、高出力化、低コスト化などの観点で非常に有用であるが、従来は、水の還元分解に伴う水素発生が原因で電位窓が狭くなるという問題があった[1]。近年、ハイドレートメルト ($\text{Li}(\text{TFSI})_{0.7}(\text{BETI})_{0.3} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と呼ばれる新規の高濃度電解質を利用することにより、高電圧な水系 Li イオン電池が開発された[2]。実験の解析によると、負極表面に形成される固体電解液相間 (SEI) 膜によって水素発生が抑制されることが、電池性能の改善において重要である[2]。実際、このような高濃度電解液では、塩の還元分解物が高密度で安定な SEI 膜を形成することが判った[3]。しかしながら、その電池性能は電極材料の選択にも強く依存することが報告されており、さらなる高電圧化にはその微視的起源を解明することが重要である。

【方法】 電池性能の電極材料依存性の起源を調査するため、電極電位を制御可能な古典分子動力学 (MD) 法を用いて電極界面の微視的構造を詳細に解析した。本研究では、実験[2]で電池性能が低下した白金 (Pt) 電極とハイド

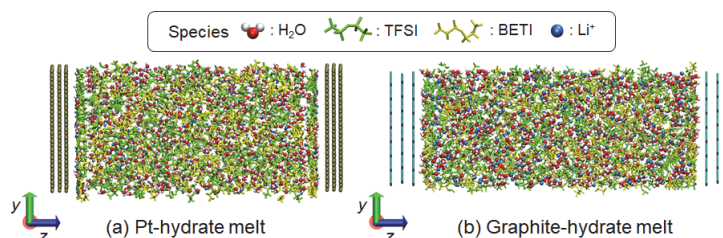


Figure 1. Electrode-hydrate melt interface model systems.

レートメルトとの界面のモデル系へ本手法を適用した。また、参照系として、黒鉛電極との界面のモデル系に対しても同様の解析を行った (Figure 1)。

【結果・考察】 電圧がかかっていない状態に対応するゼロ電荷電位 (PZC) における電解液の数密度分布を Figure 2 に示す. その結果, 黒鉛表面と比較して白金表面には Li^+ (青色) が強く吸着することが分かった. これは, 白金電極と電解液間の強い van der Waals 引力に由来しており, 電極材料の違いが電極近傍の電解液の分子配置に大きな影響を及ぼすことを明確に示している.

次に, Figure 3 は, 電極電位に応じた電極近傍の電解液の積算分子数変化を示している. 本解析において, 積算分子数は, 電極表面から 5 Å の範囲内で算出された. van der Waals 力の小さい黒鉛界面では, 電極電位の増大に伴って Li^+ (青色) は単調に減少し, アニオン (緑色, 黄色) は単調に増加した. 一方, 白金界面では, 電極電位が負の場合に TFSI (緑色) が増加したが, 正の場合には BETI (黄色) が増加した. また, 水分子 (赤色) は +1 V でピークを示した.

さらに, 電極近傍 (5 Å 以内) における水分子の角度分布を, 白金界面および黒鉛界面それぞれで比較した (Figure 4). その結果, 白金界面では, 水分子は電極面に対して垂直な状態が優位となるのに対して, 黒鉛界面では平行な状態が優位になることが分かった. 実際, 白金電極近傍では, 水分子が Li^+ とアニオンとの間で架橋構造を形成しており, このような架橋構造の形成によって垂直な特異的配向を示したと考えられる.

本解析により, 電極近傍のハイドレートメルトの分子構造が, 電極材料と電極電位それぞれに対して強く応答し, 大きく変化することが明らかとなった. 特に, 白金負極への Li^+ の強い吸着が, SEI 膜形成を阻害するように働くのではないかと考えられる.

【参考文献】

- [1] H. Kim, *Chem. Rev.*, **114**, 11788 (2014).
- [2] Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama and A. Yamada, *Nature Energy*, 16129 (2016).
- [3] N. Takenaka, T. Fujie, A. Bouibes, Y. Yamada, A. Yamada, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 2564 (2018).

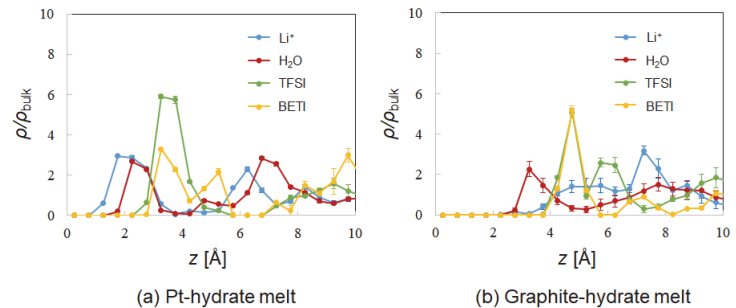


Figure 2. Number density distributions of electrolyte at PZC.

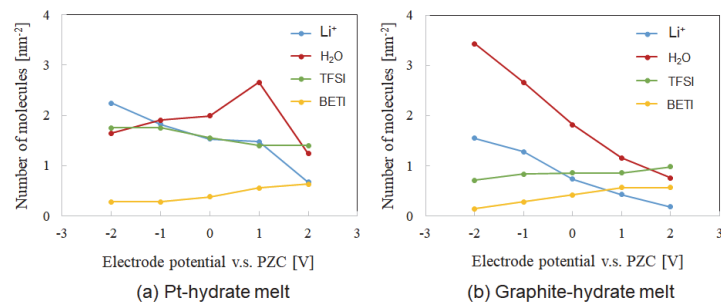


Figure 3. Changes in integrated numbers of molecules near the electrode surface depending on the electrode potential.

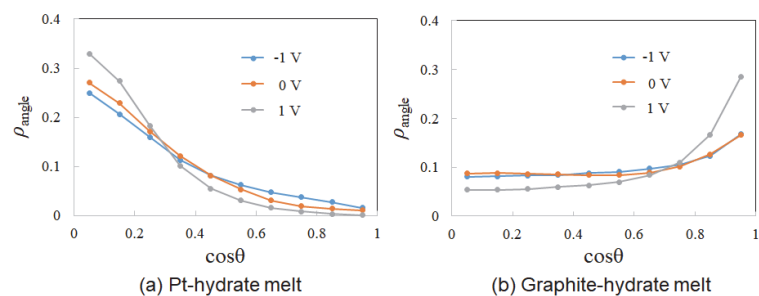


Figure 4. Angular distributions of water molecules near the electrode surface depending on the electrode potential.