

リチウムイオンが溶媒や負イオンに包まれている様子を可視化！ —リチウムイオン電池用電解質の固液界面における溶媒和構造の可視化—

概要

京都大学大学院工学研究科 小林圭 准教授、山田啓文 教授（研究当時）らは、パナソニックホールディングス株式会社テクノロジー本部の 山岸裕史 主任研究員、井垣恵美子 課長らと共同し、リチウムイオン電池に用いられるリチウムイオン（正イオン）が、電解質中において溶媒および負イオンに包まれている状態（溶媒和構造）を原子間力顕微鏡（AFM）によって可視化することに成功しました。

リチウムイオンにおいては、電解質中でリチウムイオンが溶媒分子によって形成される溶媒和構造がどのようなものか、また電極表面で溶媒和が外れ（脱溶媒和）リチウムイオンが電極に入り込みやすいかどうかで、その性能が決まります。したがって、電極（固体）と電解質（液体）との界面（固液界面）において、リチウムイオンの溶媒和構造や脱溶媒和の様子を分子スケールで測定すれば、より高性能なリチウムイオン電池の開発が可能となります。

今回、プロピレンカーボネート（PC）を溶媒とし、リチウム塩（リチウムビス（トリフロロメタンスルホニル）イミド: LiTFSI）を溶解した電解質中のリチウムイオンが、負に帯電したマイカ基板表面の近傍でどのような溶媒和構造を形成しているかを、極めて高い力検出感度を有する周波数変調 AFM (FM-AFM) を用いて測定しました。FM-AFM では、探針が取り付けられたカンチレバーの共振周波数シフトの距離依存性（周波数シフトカーブ）から溶媒和力の分布を定量的に求めることができます。はじめに、LiTFSI を含まない PC 中において、マイカ基板表面近傍において 2 次元的な力分布を測定したところ、基板表面近傍に約 0.5 nm の間隔で明るい縞が検出されました（図 1a）。基板表面から PC 分子のサイズが約 0.5 nm であることから、PC 分子が基板表面で均一な層構造を形成していることを示唆しています（図 1b）。次に、0.8 M（1 リットルあたり 0.8 モル）の LiTFSI を含む LiTFSI-PC 溶液中で同様の測定を行ったところ、基板表面からおおよそ 0.8 nm の位置に明るい縞が検出されました（図 1c）。これは、リチウムイオンが 3 つか 4 つの PC 分子に囲まれて約 0.8 nm の溶媒和構造を形成していることを示唆しています（図 1d）。この実験結果は、分子動力学シミュレーションによる計算結果ともよく一致しました。さらに、3.6 M の LiTFSI-PC 溶液中で測定すると、基板表面からおおよそ 1.4 nm の位置に明るい縞が検出されました（図 1e）。これは、リチウムイオン（Li⁺）が 3 つか 4 つの PC 分子および負イオン（TFSI⁻）に囲まれてより大きな溶媒和構造が形成されていることを示唆しています（図 1f）。

本研究によって、固液界面における電解質の溶媒和構造を可視化する手法が確立されました。今後、実際のリチウムイオン電池に用いられている溶媒や電極を用いて、実際のリチウムイオン電池における溶媒和構造や脱溶媒和の様子を分子スケールで測定し、充放電の素過程を理解し、より高性能なリチウムイオン電池の開発につなげていきたいと考えています。

本研究成果は、2022 年 12 月 6 日に、アメリカ化学会（American Chemical Society）出版の「*Nano Letters*」誌に掲載されました。

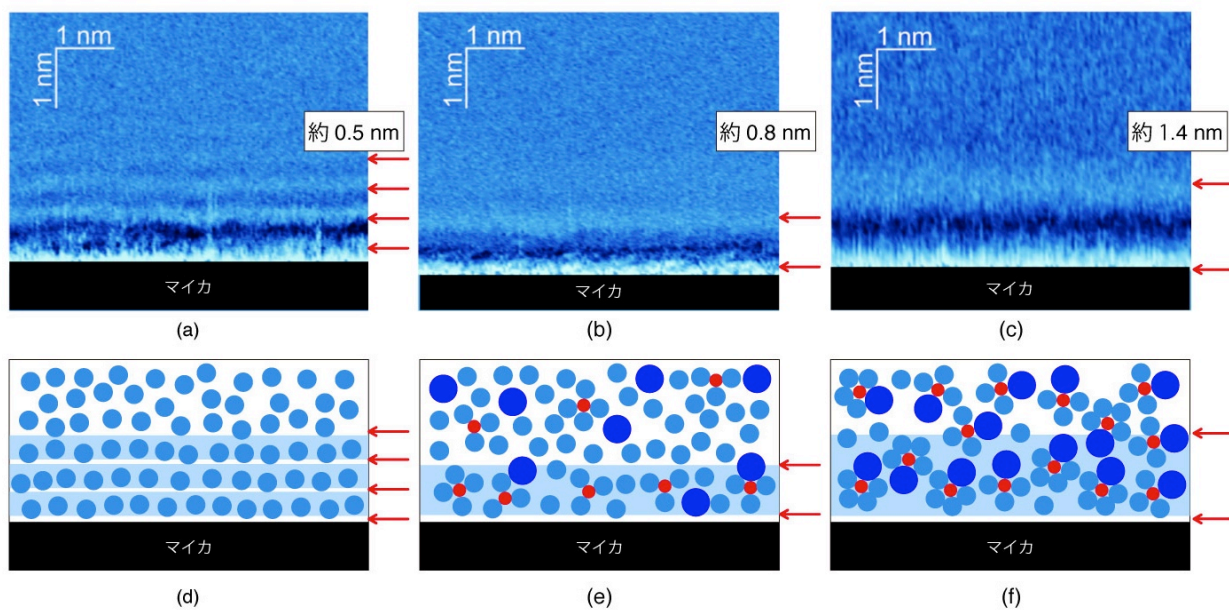


図 1:マイカ表面近傍における FM-AFM による周波数シフトマップ

[(a) PC (b) 0.8M LiTFSI-PC 溶液 (c) 3M LiTFSI-PC 溶液] および

溶媒和構造の模式図 [(d) PC (e) 0.8M LiTFSI-PC 溶液 (f) 3M LiTFSI-PC 溶液] .

<論文タイトルと著者>

タイトル : Molecular-Resolution Imaging of Interfacial Solvation of Electrolytes for Lithium-Ion Batteries by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy (周波数変調原子間力顕微鏡によるリチウムイオン電池用電解質の界面溶媒和構造の分子分解能イメージング)

著 者 : Yuji Yamagishi, Hiroaki Kominami, Kei Kobayashi, Yuki Nomura, Emiko Igaki, and Hirofumi Yamada

掲 載 誌 : *Nano Letters* DOI : 10.1021/acs.nanolett.2c03325