

2021年7月28日  
新潟大学  
山口大学  
高エネルギー加速器研究機構  
J-PARC センター

## 水系リチウムイオン電池実用化のカギを握る 濃厚リチウム塩水溶液の液体構造を解明

新潟大学自然科学系（理学部）の梅林泰宏教授、東京理科大学工学部の渡辺日香里助教（研究当時、新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程在学）、山口大学大学院創成科学研究科の藤井健太教授、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所の大友季哉教授らの研究グループは、山形大学、横浜国立大学の研究グループと共同で、新たにリチウムイオン電池（LIB）電解液として期待されている濃厚リチウム塩水溶液（※1）の液体構造を分子レベルで明らかにすることに成功しました。従来の LIB に用いられてきた有機溶媒に代わって、水を溶媒に用いた電解液は、安価で安全性の高い LIB の実現につながります。今回の成果は、水溶液を用いたリチウムイオン二次電池（水系リチウムイオン電池）の開発を一步前進させました。

### 【本研究成果のポイント】

- 水系リチウムイオン電池の実用化には、水の分解を抑える皮膜の形成が不可欠
- 電解液の液体構造が良好な皮膜形成の鍵を握る
- 濃厚リチウム塩水溶液の液体構造の分子レベルでの解明に成功
- 水系リチウムイオン電池の実用化に近づいた

### 1. 研究の背景

電気自動車の普及に伴い、より安全で高容量な蓄電池の開発が世界的に進められています。LIB 中でリチウムイオン伝導を担う電解液に水を使うことができれば、安全で安価な LIB を作ることができます。しかし、水はリチウムイオンよりも電子を受け取って分解しやすく、これまで蓄電池としての研究は進んでいませんでした。近年、塩濃度が比較的高い電解液を LIB に用いると、電池性能向上が期待できることが分かり、盛んに研究が行われています。濃厚リチウム塩水溶液を用いることで水が分解せずに LIB が駆動することが報告されて、これには、電解液である濃厚リチウム塩水溶液の液体構造が重要と考えられていました。しかし、この液体構造の解析は極めて難しく、推論に留まっていました。

## II. 研究の概要・成果

梅林教授らの研究グループは、2017 年から濃厚リチウム塩電解液の構造を明らかにする研究に取り組み、今回、ラマン分光法（※2）によるリチウムイオンの状態分析と中性子・X線を利用した実験と理論的なシミュレーションを組み合わせ、濃厚リチウム塩水溶液の液体構造の分子レベルでの解明に成功しました（図1）。

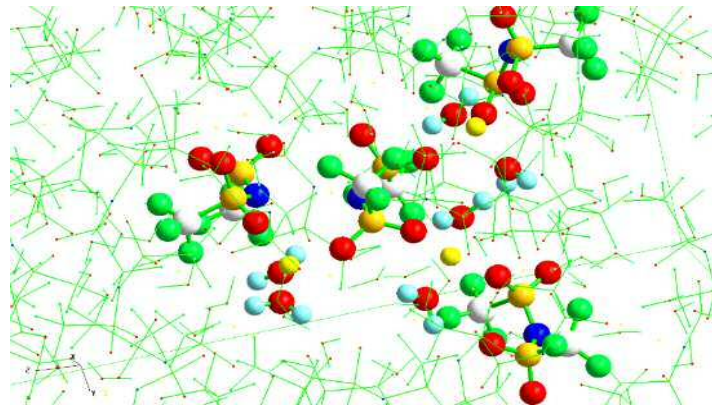


図1 中性子・X線を利用した実験と理論的なシミュレーションより得られた濃厚リチウム塩水溶液の液体構造。複数のリチウムイオンと陰イオンが結合し、会合体を形成している。

濃厚リチウム塩水溶液中では、陰イオンが2つ以上のリチウムイオンを架橋した会合体（※3）を形成すること、および希薄水溶液とは異なり、隣り合う水分子間の水素結合が極めて弱いことを発見しました。水系LIBが駆動するには、電極に形成する皮膜が重要であり、リチウムイオンと陰イオンからなる会合体の関与が指摘されていました。今回、この会合体の形成が世界で初めて実験的に証明されました（図2）。

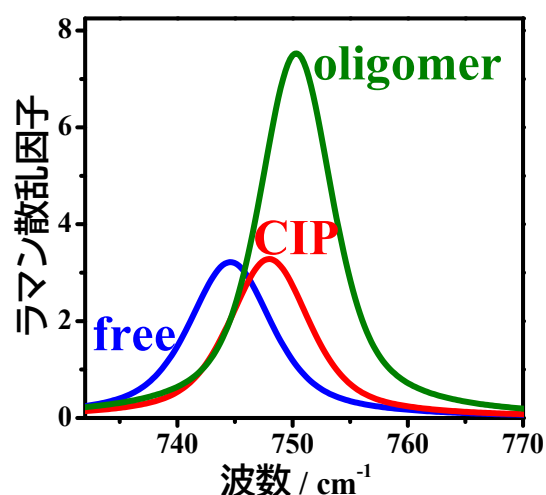


図2 ラマン分光実験より得られた濃厚リチウム塩水溶液中の各成分のラマン散乱因子。複数の陰イオンとリチウムイオンが結合した会合体(oligomer・緑)のピークが観測された。

### III. 今後の展開

次世代蓄電池として、水系 LIB は強く期待され、世界中で開発競争が行われています。今回明らかにした濃厚リチウム塩水溶液中のリチウムイオン構造は水系 LIB 駆動の鍵を握る皮膜形成に大きく影響します。今回の成果を指針として、より良好な皮膜を形成する濃厚リチウム塩水溶液を開発し、蓄電池への応用を目指します。

### IV. 研究成果の公表

これらの研究成果は、2021年7月1日、アメリカ化学会の物理化学誌「Journal of Physical Chemistry B」にオンライン公開されました。また、同年7月15日発行の同誌に掲載されるとともに、Supplementary Journal Cover に選定されています（参考画像）。

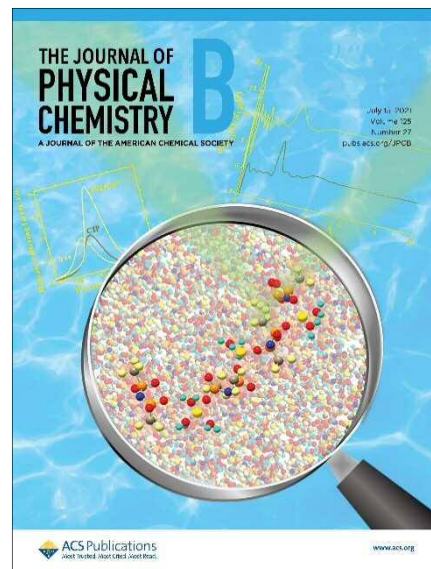
論文タイトル：Local Structure of Li<sup>+</sup> in

Superconcentrated Aqueous LiTFSA Solutions

著者：Hikari Watanabe<sup>1</sup>, Nana Arai<sup>1</sup>, Erika Nozaki<sup>1</sup>, Jihae Han<sup>2</sup>, Kenta Fujii<sup>2</sup>, Kazutaka Ikeda<sup>3</sup>, Toshiya Otomo<sup>3</sup>, Kazuhide Ueno<sup>4</sup>, Kaoru Dokko<sup>4</sup>, Masayoshi Watanabe<sup>4</sup>, Yasuo Kameda<sup>5</sup>, Yasuhiro Umabayashi<sup>1</sup>（新潟大学<sup>1</sup>, 山口大学<sup>2</sup>, 高エネルギー加速器研究機構/J-PARC<sup>3</sup>, 横浜国立大学<sup>4</sup>, 山形大学<sup>5</sup>）

J. Phys. Chem. B 2021, 125, 27, 7477-7484.

DOI：10.1021/acs.jpccb.1c04693



参考画像 J. Phys. Chem. B の  
Supplementary Journal Cover

### V. 研究への支援

本研究は、JSPS 科学研究費補助金 基盤研究（No. 18H01994、18H03926、20H05663）、特別研究員奨励費（No. 17J02361、20J14822）および科学技術振興機構先端的低炭素技術開発-次世代蓄電池（ALCA-SPRING）の助成を受けて実施されたものです。

### 用語の解説

- ※1 濃厚リチウム塩水溶液：現行リチウムイオン電池に用いられる電解液に比べ、約3倍のリチウム塩を溶解させた水溶液。
- ※2 ラマン分光法：分子に光を照射すると入射した光とは異なる色調の光が散乱されます。この光をラマン散乱光と呼びます。ラマン散乱光は分子が振動する様子を反映します。これを利用して分子の構造について知ることができます。

- ※3 会合体：陰イオン（TFSA イオン）は複数のリチウムイオンと結合できる性質を持っています。リチウムイオンと陰イオンが互いに複数個、結合したものを会合体と呼びます（図3）。

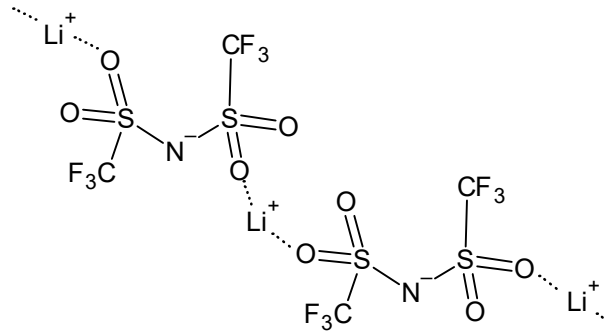


図3 会合体の分子構造