

超濃厚リチウム水溶液中における反応熱力学

所属： 鹿児島大学 理工学研究科 理学専攻

助成対象者：神崎 亮

概要

濃厚リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ LiTf_2N ）水溶液中におけるイオンの溶存状態および溶媒和構造をエネルギー的観点から推定するため、いくつかのイオン化平衡熱力学を電位差滴定法および熱量滴定法によって調べた。濃厚 LiTf_2N 溶液中ではリチウムに水和している水分子が H^+ キャリアとして機能しており、従来から言われている通り、溶媒和に関与しないバルク水（自由水と呼ばれる）が枯渇することが示された。しかし、そのギブスエネルギーとしての寄与は水溶液中におけるリチウム酸化反応を抑制するには程遠い。濃厚 LiTf_2N 水溶液のリチウムイオン電池への応用においては、速度論的効果が重要であることが、定量的に示された。

abstract

In order to explore the hydration state and structure of lithium-ion in concentrated lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTf_2N) from an energetic viewpoint, several ionization equilibria were investigated by means of potentiometric and calorimetric titrations. Water molecule hydrating to Li^+ works as the H^+ carrier in concentrated LiTf_2N , causing the stronger acidity (H^+ donicity) of the solvent by more than 20 kJ/mol. This implies the depletion of bulk water (called "free" water), as has been conventionally said. However, the contribution of the Gibbs energy is far from

suppressing the lithium oxidation. Therefore, it is quantitatively shown that the kinetic effect will play a key role in the application of concentrated LiTf_2N aqueous solution to the lithium redox systems.

研究内容

「背景・目的」

二次電池など電気化学デバイスの性能は、正極と負極における活物質に加え、実質的な酸化還元反応場である電解質によって決定づけられる。現在主流のリチウム二次電池には、主にポリカーボネート系溶媒による有機電解液（有機溶媒による電解質溶液）が使われている。しかしながら有機溶媒は安全面や環境面において本質的な問題があることは以前から指摘されている。最近、水を溶媒とした超濃厚電池電解液の可能性が注目されている¹。例えばリチウムビス（トリフルオロメタンサルホニル）イミド（ LiTf_2N ）の溶解度は質量モル濃度 21 mol/kg に達する。このような超濃厚 LiTf_2N 溶液中でリチウムが可逆的に酸化還元できることが見いだされた。もしこのような水溶液系電解質を応用することができれば、安全であるのみならず、環境負荷が低く、製造も容易な電解液となる。しかしながら、このような極端に濃厚な電解質溶液中で水の電位窓が広がる理由について、いくつかのモデルは提唱されているものの、実験的に証明されておらず、このことが実用化を妨げる一因となっている。本研究課題の目的は、このような溶液を溶媒としたときの溶液化学を確立し、水溶液系電解質の応用・展開を促進することにある。

「結果」

1. 自己解離平衡

Figure 1 に $\text{p}K_w$ の LiTf_2N モル分率依存性、自己解離反応のギブスエネルギー（ $\Delta G_w^\circ = -\log K_w$ ）およびエンタルピー ΔH_w° を示す。自己解離平衡は、溶媒が酸塩基反応媒体として作用する際の最も基本的な物理定数である。

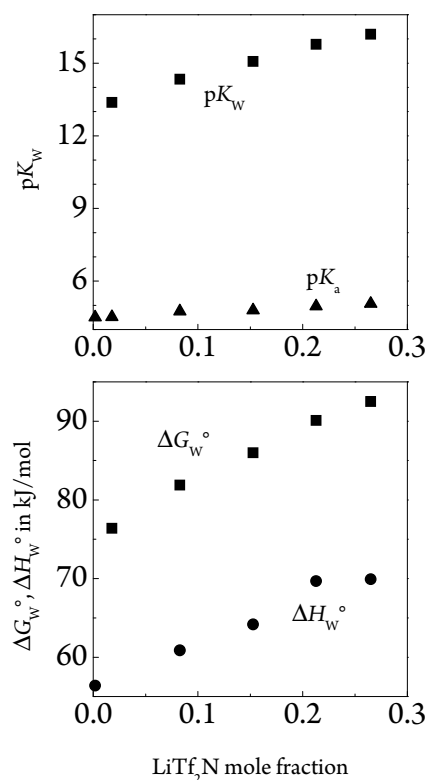


Figure 1 (a) Autoprotolysis constant ($\text{p}K_w$) and acid dissociation constant of acetic acid ($\text{p}K_a$), (b) autoprotolysis thermodynamic parameters in water- LiTf_2N mixture.

水溶液中では $pK_w (= -\log K_w) = 14$ であるが, Debye-Hückel 理論によると, 塩の存在によって単調減少することになっている. しかしながら, pK_w は LiTf_2N モル分率増加に伴い増加した. ΔH_w° と ΔG_w° のモル分率依存性を比較すると, 両者はよく似ており, 自己解離定数の増加はほぼ内部エネルギーに由来すると結論付けられる. 一方, 自己解離エントロピーはほぼ一定であり, 溶媒和構造が LiTf_2N の共存にも関わらず保たれていることが示唆される.

2. 水素イオンの活量係数

自己解離定数の決定に用いた電池を以下に示す.

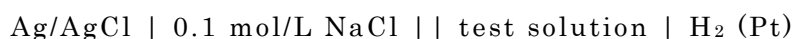


Figure 2 に, E_0 の LiTf_2N モル分率依存性を示す. E_0 は LiTf_2N モル分率の増加に伴い数百 mV 増加しており, 水素イオンの活量係数の増加を反映する. pK_w の変化とほぼ一致していることから, 自己解離定数の LiTf_2N モル分率依存性は, ほとんど H^+ の活量係数の増加に起因することが示される. ΔH_w° の LiTf_2N 依存性もまた, H^+ のエンタルピー (すなわち内部エネルギー) 増加に起因することが推測される.

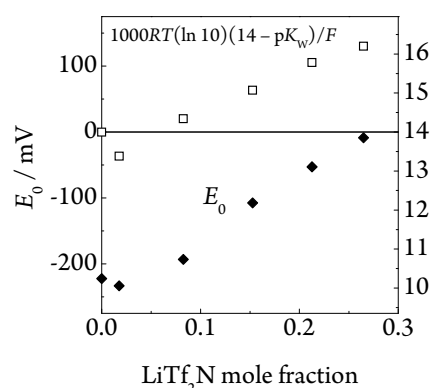


Figure 2 Formal potential of the $\text{Pt}(\text{H}_2)$ electrode vs. Ag/AgCl (◆).

3. 酢酸イオンの溶媒和構造

溶媒の酸塩基性の指標とするため, 酢酸の酸解離定数 K_a ($pK_a = -\log K_a$) の LiTf_2N モル分率依存性を Figure 1(a) に示す. 若干の依存性は見られるが, その変化量は pK_w の変化量に比べるとずっと小さい. むしろ, Figure 3 に示すように, 電離ギブスエネルギー ($\Delta G_w^\circ = -\log K_a$) はほぼ一定に保たれている. これに対して, 電離エンタルピー ΔH_a° は大きい LiTf_2N モル分率依存性を示した. 興味深いことに, この変化は LiTf_2N モル分率 0.2 近傍で屈曲点が観測されたことを含め, ΔH_w° のそれと極めて似ていることから, 濃厚

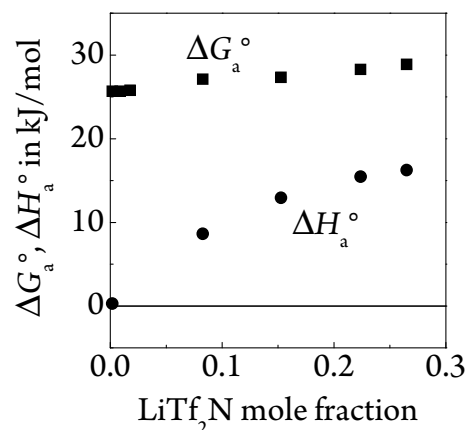


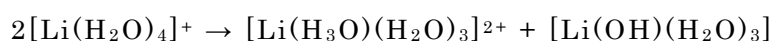
Figure 3 Ionization constant and ionization thermodynamic parameters of acetic acid in water- LiTf_2N mixture.

LiTf_2N 水溶液中における H^+ キャリアの高エンタルピー状態を裏付ける. 一方, 酢酸イオンの水和に関しては, イオン化エントロピーの LiTf_2N モル分率依存性が大きい ($T\Delta\Delta S_a^\circ =$

13 kJ/mol) ことから, 溶媒和構造が LiTf₂N の影響を強く受けていることを示す.

「まとめと今後」

水溶液中と比較した濃厚 LiTf₂N 中における酸塩基反応熱力学は, (1)内部エネルギー的に高い酸性, および(2)イオン化による溶媒和エントロピー低下の低減に集約される. このことは, 濃厚 LiTf₂N 水溶液中で実質的に「自由水」が枯渇し, 以下のような自己解離反応および電離反応が進行していることを示す.



これら以外の酸塩基性および溶媒和熱力学はほぼ水溶液中と同じであり, 濃厚 LiTf₂N の溶媒としての性質はほとんどが陽イオンに依存することが示された. 反応媒体としての濃厚電解質のデザインのエネルギーベースの指針となるだろう.

引用文献

1. Liumin Suo, et al., *Science*, **350** (2015), 938 (他)
2. Frederick Barry, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933), 2215 (他)

本助成に関わる成果物

[論文発表]

Ryo Kanzaki, et al., *J. Mol. Liquid*, **349** (2022), 118146

Ryo Kanzaki, et al., *J. Mol. Liquid*, 2023 (invited)

[口頭発表]

Ryo Kanzaki, et al., 37th International Conference on Solution Chemistry, 25-29 July 2022 (online)

[ポスター発表]

日高 朋也 (他), 日本分析化学会第 71 年会, 2022 年 9 月 14-16 日 (岡山)

Ryo Kanzaki, et al., 16th International Conference on Fine Particle Magnetism, 16-21 Oct. 2022 (Yokohama)

[その他]

本研究の遂行に篤いご支援をいただいた公益財団法人住友電工グループに深く感謝を申し上げます.