19p-PA3-8

イオン液体中の Li^+イオンと O_2^-イオンの振る舞いの理論的解明
-リチウム空気電池を念頭において-

Theoretical Study on Behavior of Li^+ and O_2^- in Ionic Liquid

東北大 AIMR，°鄭 善鎬，フィリッポ　フェデリッチ，赤木 和人

AIMR, Tohoku Univ., °Sunho Jung, Filippo Federici, Kazuto Akagi

E-mail: sunho@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

金属リチウムを負極に、酸素を正極に用いるリチウム空気電池は、リチウムイオン電池と比べて数倍の理論エネルギー密度を有する。その電解液としては各種有機溶媒の利用が検討されているが、蒸気圧の高さや充電時の過電圧など課題も多い。そこで代替物質としてイオン液体系が興味を集めつつあり、粘度と融点が比較的低い[EMI^+][$TFSI^-$]系（Fig.1）などではリチウム酸素電池としての動作報告もなされている[1]。Li^+の拡散が遅いのはデメリットであるが、それ以上のメリット（デバイスの寿命やエネルギー密度に関係するリチウム酸化物の生成・分解を制御できるなど）が期待できるのかどうかが知りたい。そのためには Li^+、$O2^-$といった拡散種の電解質中や電極付近での挙動について微視的知見が必要である。その手始めとして、本研究では古典分子動力学の手法を用いて上記の拡散種の溶媒和構造と易動度などとの相関について解析を行った。計算に用いたパラメータは、密度汎関数法に基づく第一原理計算をリファレンスとして決定した。

Fig. 2a に[EMI^+][$TFSI^-$]中の Li^+と O_2^-の平均二乗変位(MSD)を示す。ここから O_2^-は Li^+よりも拡散が速いことがわかる。また、動径分布関数(RDF)を算出したところ、Li^+-$TFSI^-$と Li^+-Li^+は近距離にシャープなピークが現われ、$TFSI^-$が Li^+に強く溶媒和していることが分かった（Fig.2b）。これは、ラマン分光を用いた実験において、[EMI^+][$TFSI^-$]中の Li^+濃度の増加に伴って $Li(TFSI)_2^-$が生成されるという報告[2]と矛盾しない。O_2^-については、そのような強い溶媒和を示唆するピークは現れなかった。平均力ポテンシャルから算出された Li^+と O_2^-の溶媒和エネルギーがそれぞれ約 9.5 eV と 0.7 eV であることも、この解釈を支持する。また、O_2 分子がこの系に溶けないことも確認された。

これらバルク液中の結果から、[EMI^+][$TFSI^-$]系では正極における還元反応（$O_2 \rightarrow O_2^-$）によって酸素が液中に溶け込み、Li^+よりも大きな拡散速度で電極から離れ得ることが期待される。発表当日には電極とイオン液体の界面近傍における拡散種の挙動を併せて報告する。

[1] T. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**(2012) 11062.　[2] J-C. Lassegues *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 5629.

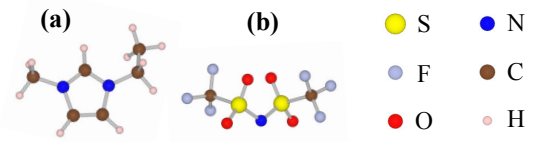

Fig. 1 structure of (a) EMI^+, (b) $TFSI^-$.

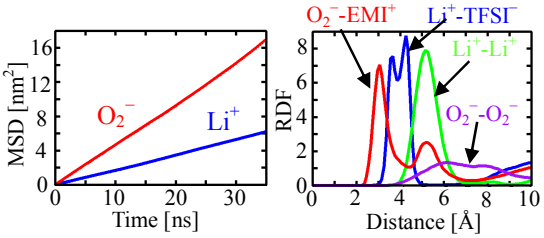

Fig. 2 (a) MSD of Li^+ and O_2^-, (b) RDF in 10mol% Li^+-$TFSI^-$ or O_2^--EMI^+.

© 2014 年　応用物理学会