

固液界面を反応場とする化学反応

Chemical reactions at the interface between solid and liquid

京都大学 産官学連携本部 湊 丈俊

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、固体と液体の界面(固液界面)で起きる化学反応の反応機構や物性などを第一原理計算及び分子動力学計算によって研究した。

2019 年のノーベル化学賞の研究対象であるリチウムイオン電池 [1] は、現在広く用いられている蓄電池であるが、蓄電池に求められる性能が高まっていることから、リチウムイオン電池の性能を超える原理的に新しい蓄電池の開発が期待されている。我々は、高エネルギー密度が期待できる新しい蓄電池として「フッ化物イオンシャトル二次電池」[2] の開発を進めている。これまで有機溶媒から調製した電解液(有機電解液)を用いて、電極のフッ化脱フッ化反応を観測することに成功している [2-4]。この電解液には、アニオンアクセプターと呼ばれる添加物が含まれており、フッ化脱フッ化反応において、重要な役割を果たしていると考えられる。本年度は、アニオンアクセプターとして機能する triphenyl boroxine [5] や Lithium bis(oxalato)borate [6] とフッ化物イオンとの相互作用を計算科学的に検証し、電解液中での分子構造を推定した。

また、固液界面の構造は、物理、化学、生物的な現象で重要な役割を果たす。本研究では、原子レベルで観察できる周波数変調原子間力顕微鏡 [1 など] を用いて、水和構造における固体表面の効果 [7]、界面での粘性マッピング [8]、イオン液体と固体表面の相互作用 [9] などを解析した。

文献

- [1] Taketoshi Minato and Takeshi Abe, Surface and Interface Sciences of Li-ion Batteries, *Progress in Surface Science*, **92**, 240–280 (2017).
- [2] 湊丈俊, 小西宏明, Asuman Celik Kucuk, 安部武志, 小久見善八, 有機電解液を用いたフッ化物イオンシャトル二次電池の開発, *セラミックス*, **54**, 637-641 (2019).
- [3] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi, Electrochemical Performance of a Bismuth Fluoride Electrode in a Reserve-type Fluoride Shuttle Battery, *Journal of The Electrochemical Society*, **164**, A3702-A3708 (2017). (謝辞あり)
- [4] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi, Improvement of cycling performance in bismuth fluoride electrodes by controlling electrolyte composition in fluoride shuttle batteries, *Journal of Applied Electrochemistry*, **48**, 1205-1211 (2018).
- [5] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, Electrochemical

performance of a lead fluoride electrode mixed with carbon in an electrolyte containing triphenylboroxine as an anion acceptor for fluoride shuttle batteries, *Materials Chemistry and Physics*, **226**, 1-5 (2019). (謝辞あり)

[6] Asuman Celik Kucuk, Taketoshi Minato, Toshiro Yamanaka, Takeshi Abe, Effects of LiBOB on salt solubility and BiF₃ electrode electrochemical properties in fluoride shuttle batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 13787-13789 (2019). (謝辞あり)

[7] Kenichi Umeda, Kei Kobayashi, Taketoshi Minato, Hirofumi Yamada, Atomic-Scale 3D Local Hydration Structures Influenced by Water-Restricting Dimensions, *Langmuir*, **34**, 9114–9121 (2018). (謝辞あり)

[8] Kenichi Umeda, Kei Kobayashi, Taketoshi Minato, Hirofumi Yamada, Atomic-level viscosity distribution in the hydration layer, *Physical Review Letters*, **122**, 116001 (2019). (謝辞あり)

[9] Kenichi Umeda, Kei Kobayashi, Taketoshi Minato, Hirofumi Yamada, Atomic-Scale Three-Dimensional Local Solvation Structures of Ionic Liquids, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **11**, 1343-1348 (2020). (謝辞あり)