

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05013

研究課題名（和文）水系電解質の電位窓拡張機構実証のための高濃度塩水溶液中の水の電子状態研究

研究課題名（英文）Study for electronic states of water in high-concentration aqueous electrolytes solutions to demonstrate potential window expansion of mechanism of aqueous electrolyte

研究代表者

森澤 勇介（Morisawa, Yusuke）

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：60510021

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ハイドレートメルト（HM）での電位拡張機構の実証のために、電気化学的減衰全反射遠紫外分光法（EC-ATR-FUV）を用いて電圧印加中でのHMのような高濃度塩水溶液のFUVスペクトルを測定し、その中の水の電子状態の変化を観測し、電気化学的安定性のような物性向上機構を解明することが目的である。Li塩、Na塩の高濃度溶液での溶液構造を明らかにするために遠紫外スペクトルと、その相補的情報を含む近赤外スペクトルを用いることが有効であることを発見した。EC-ATR-FUVは表面に均一な薄膜を蒸着したEC-ATR-FUVでの測定を行ったところ、電極表面に生成した被膜の電子スペクトルと思われるものが観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハイドレートメルトなど高濃度塩溶液に対し遠紫外スペクトル、電気化学的遠紫外スペクトルと近赤外スペクトルを用いて、非破壊で溶液構造や電極にできるSEIを分析できる可能性を見出した。これらは大型装置を用いないので各研究室レベルでの実験が可能である。分析方法を確立させることができればポストリチウムイオン電池への展開として、これまで錯体形成による電子状態変化が研究されていない他のアルカリ金属やアルカリ土類金属への研究さらには、フッ化物アニオン以外のアニオンへの展開を加速することができると考えられる。

研究成果の概要（英文）：To elucidate the cause of the enhanced electrochemical stability of water in hydrate melts (HM), I used electrochemically attenuated total reflectance far-UV spectroscopy (EC-ATR-FUV) to demonstrate the changes in electronic states of water in highly concentrated salt aqueous solutions such as HM during voltage application, and elucidate the mechanism for improving physical properties such as electrochemical stability. We found that it is effective to use far-ultraviolet spectra, and near-infrared spectra, which contain complementary information, to understand the solution structure of high-concentration solutions of Li and Na salts. When we performed measurements on the EC-ATR-FUV, which had a uniform thin aluminum film deposited on the surface of internal reflectance elements, we observed what appeared to be the electronic spectrum of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) formed on the electrode surface.

研究分野：物理化学

キーワード：減衰全反射遠紫外分光法 ハイドレートメルト 水 リチウム二次電池 ナトリウム二次電池 水性電解質

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高性能で安全で安価な二次電池の開発は SDGs の Goal7 の中心的課題である。二次電池の安全性やエネルギー密度などの限界を決める大きな障壁が電解質の性能によることが多い。高性能な電解質の開発は大きな課題であり、世界的な関心を受けている。近年、特定の組み合わせで混合したリチウム塩が水に非常に高濃度に溶解し、水溶液電解質の弱点を克服した広い電位窓を示すことが東京大学の山田らのグループによって発見された。

HM の溶媒である水は不燃性、無毒、安価という大きなメリットをもつので実用性が高いが、通常の電解質溶液では水の電気分解反応がおこるため約 1.5V 程度の電位窓しか持たない。一方、最初に発見された HM である、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI) とリチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド(LiBETI)の混合塩と水を、LiTFSI:LiBETI : H₂O = 0.7:0.3:2.0 のモル比で混合した水溶液では 3.0V 以上の電位窓を実現した。電位窓の上昇について、現段階では負極とアニオンの反応で形成される表面被覆層による水の電気分解妨害が関係することが分かっている。しかし、通常は水よりも電気分解の起こりにくい、アニオンが反応することなど、本質的に水の電気分解がなぜ起こらないのかについての確かな知見はなかった。山田らのグループは理論計算の結果、HM 中の水が普通のバルク水のような水素結合ネットワークを持たず、電子状態がバルク水から大きく変化することを見出し、HM 中の水の最高被占準位と最低空準位のエネルギー差 (HOMO-LUMO ギャップ) が広がりアニオンよりも電気分解されにくくなったと予測した。一方、高濃度電解質において電子状態が変化することを実験的に観測した例はなかった。

研究代表者はこれまでに、ATR-FUV を用いた希薄な電解質水溶液中における水の電子状態研究を行ってきた。その結果、HOMO-LUMO ギャップに相関する水の第一遷移のエネルギーは FUV スペクトルに観測され、カチオンの水和エネルギーを反映するシフトを示すことを見出した。また、量子化学計算ではアルカリ金属イオンの配位によってこの遷移エネルギーが大きくなることを報告しており、これらの観測と矛盾しない。また、リチウム塩とポリエチレングリコール (PEG) を混合したゲル電解質において、PEG の電子遷移を ATR-FUV によってとらえ、その電子状態変化の原因を明らかにした。以上のことから、ATR-FUV 法によって HM をはじめとする高濃度塩水溶液中における水の電子状態変化を観測できると考えられる。さらに、大阪大学の田邊らは ATR-FUV 法を用いた電気化学測定 (EC-ATR-FUV) にも成功しており、電圧をかけた作用極周辺に焦点をあてた測定も可能であることが明らかであった。

2. 研究の目的

本研究はハイドレートメルト (HM) での電位窓拡張機構の実証のために、EC-ATR-FUV の測定により高濃度塩水溶液中の水の電子状態の変化を観測し、物性向上機構を解明することが目的である。安全・安価・高性能なリチウム二次電池の電解質として近年注目される HM は水系電解質であるにもかかわらず高電位において、二次電池電解質として働くことが可能である。HM の電位窓拡張機構は a) 電極でのアニオンによる薄膜形成、b) カチオンの配位による水の電子状態の変化によって引き起こされるが、この二つの現象の同時測定から、その相関を考察し電位窓拡張機構を解明する。特に高濃度塩水溶液中の水の電子状態の変化の観測は、ポストリチウムイオン二次電池用材料開発における鍵となるが、理論的な予測はされながらまだ実証されていない。大型装置を使わない実験的分析法 (EC-ATR-FUV) の開発は、今後のリチウム塩以外やフッ化物系アニオン以外のハイドレートメルト開発に大きなインパクトを与えると期待できる。

3. 研究の方法

様々なリチウム塩の ATR-FUV スペクトルの濃度依存性を測定し、水の電子状態変化を調べ、リチウムによる水の電子状態の変化を明らかにする。また、多種類の塩を測定し、アニオンの依存性についての理解を深める。ATR-FUV 測定によって、リチウム塩以外の異なるアルカリ金属イオンであるナトリウム塩、さらにはアルカリ土類金属イオンとしてマグネシウム塩の高濃度水溶液について高濃度電解質溶液を測定し、リチウム塩水溶液と比較し、溶液構造との相関を考察する。

EC-ATR-FUV の測定により、因加電圧環境における電極界面から約数 10nm 程度の界面で起こる水の電子状態変化の測定を試みた。HM において、負極を作用極としたときにアニオンによる表面被覆層の形成と水の電子状態の変化の相関が観測されると期待される。ATR-FUV スペクトルに一定のスペクトル寄与を与える電極表面領域と分析深さによってスペクトルの寄与が大きく濃度が変わる表面バルク遷移領域に分けたスペクトルのモデル解析により、表面特有の水およびアニオンの電子状態変化を明らかにして、電位窓拡張機構を解明する。

4. 研究成果

水をベースにした電解質でありながら、高濃度塩水溶液ではその電気分解が、リチウム電池のような高電位状態でも起こらない機構の解明に注目が集まっている。実験的研究として、リチウム

と水の錯体の電子状態測定はATR-FUVで観測可能である。LiTFSIとLiBETIの混合塩によるハイドレートメルトのATR-FUV測定を実施し、混合比の変化(図1)から、Liイオンの配位により、水の非共有電子対(n電子)からの遷移である $n \rightarrow \sigma^*$ 遷移が大きなブルーシフトをすることを明らかにした。この研究は、HMにおいて、水の還元側での電位が上昇する事を直接的に表している。Li-、Na-塩それぞれについて、高濃度塩水溶液において水の吸収のピークシフトが観測された。このことは、量子化学計算によって予測されていたように、水の酸素上に配位するものが1)金属カチオン、2)金属カチオンが配位した水、3)バルク水中の水というように、水カチオンの距離によって遷移エネルギーが異なることを実証した結果といえる。これらの結果は論文「1」に報告した。Fig2はNaTFSIおよびLiTFSIで観測された150nm付近に観測されたピークの濃度依存性である。いずれにおいても濃度上昇に伴い短波長側にシフトしている事、また、シフト量はリチウム塩の方が大きいことが分かった。これも、n電子の遷移の配位によるシフト量が、金属カチオンのルイス酸性に相関することを実証したことになる。

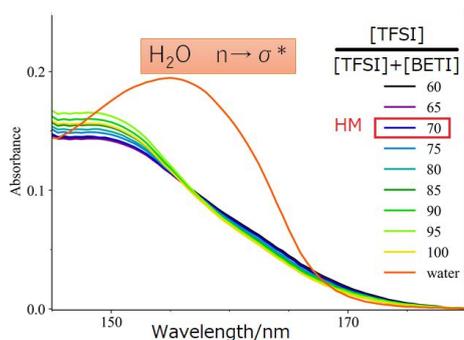


図1 水およびHMを含む高濃度リチウム電解質水溶液のATR-FUVスペクトル。100は約 5 mol L^{-1} のLiTFSI水溶液で、LiBETIをHMの割合付近まで加えたものを測定。

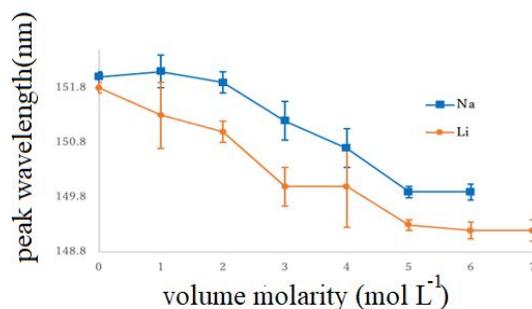


図2 NaTFSIおよびLiTFSIで観測された150nm付近に観測されたピークの濃度依存性

以上の結果から、ATR-FUVスペクトル測定によって、水の酸素上のn電子の周囲環境の変化が敏感に表れることを実証した。一方その状態を考察するにあたり、HM中の水の溶液構造を考へることも必要となる。これまでに、HMの溶液構造は中赤外スペクトルとラマンスペクトルのOH伸縮振動基本音領域において研究されてきた。研究代表者はHM中の水のような弱い水素結合状態に対しては、倍音が観測される近赤外吸収スペクトルの方が詳細な変化が観測できると考え、実験実施した。その結果、図3にみられるように、20m水溶液とHMである28m水溶液に、明らかに違う 7200 cm^{-1} の吸収成分が存在することが明らかになった。線形や波数の位置から、HMでは高濃度な単塩水溶液に比べて、水素結合フリーな成分が大きく増えることがわかった。

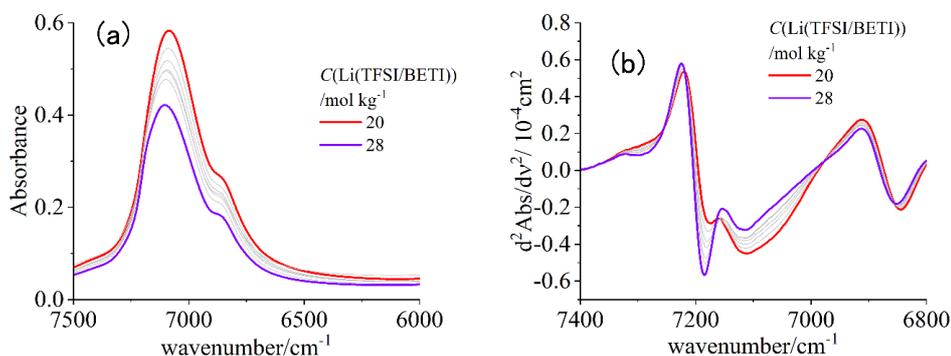


図4 LiTFSI21m水溶液とLiTFSI+LiBETI水溶液(28m)中の水の $\nu_1 + \nu_3$ modeにおける近赤外吸収スペクトルとその2次微分スペクトル

電圧印加によるスペクトル変化を研究するにあたり、当初予定していたスリット型電極を用いたEC-ATR-FUVスペクトル測定を行った。しかし奈良が、スリット型電極では、電圧印加による

溶液への影響が電気二重層のみに限られ、HM ではその変化はほとんど観測されなかった。一方、科研費研究を進める中で新たに考案された、IRE 上に薄膜電極を蒸着して測定する EC-ATR-FUV 測定においては、電場印加範囲を効果的に測定できることが知られるようになった。本研究では、最終年に、こちらの方式での EC-ATR-FUV 測定に切り替えた。30nm のアルミニウム (+酸化アルミニウム) 薄膜を電極とした場合の結果を図 5 に示す。+2 V をかけることにより、155 と 152nm に吸収の増加が見られた。(紺 オレンジ), 次に -2 V をかけても変化はなかったが (オレンジ 紫), 再び +2 V をかけることで吸収が増加した (紫 緑) これと同じ操作を繰り返したが、+2 V をかけるたびに吸収が増加した。逆電位をかけても吸収が変わらないことから、表面に形成した膜であることが予想される。また、この吸収波長は LITFSI に視られるようなフッ化アルキル基のついたイミドによる吸収と波長が同じである。

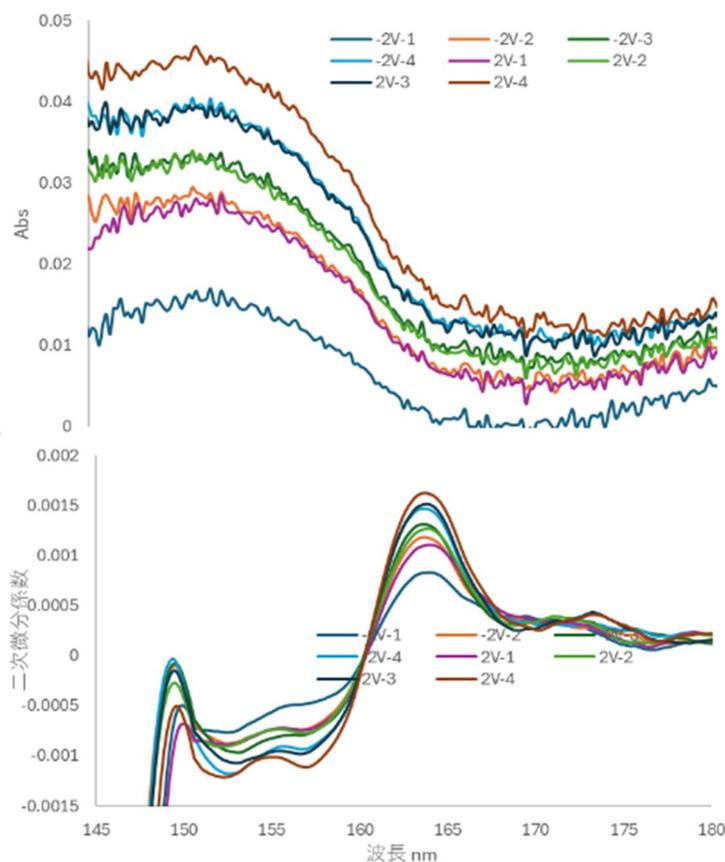


図 5 30nm のアルミニウム (+酸化アルミニウム) 薄膜をサファイア上に蒸着し、 ± 2 V の電圧を印加した時の ATR-FUV スペクトル (上段) とその 2 次微分スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ozaki Yukihiro, Morisawa Yusuke, Tanabe Ichiro	4. 巻 53
2. 論文標題 ATR-far-ultraviolet spectroscopy: a challenge to new chemistry	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 1730 ~ 1768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3cs00437f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ueno Nami, Takegoshi Masato, Zaitceva Anna, Ozaki Yukihiro, Morisawa Yusuke	4. 巻 156
2. 論文標題 Experimental verification of increased electronic excitation energy of water in hydrate-melt water by attenuated total reflection-far-ultraviolet spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 074705 ~ 074705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0071893	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 東 翔一、森澤 勇介
2. 発表標題 分光分析法を用いた高濃度アルカリ金属塩電解質の水の周囲環境の解明
3. 学会等名 第84回分析化学討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 難波 綾乃、森澤 勇介
2. 発表標題 ATR-FUV分光法を用いた高濃度NaClO4水溶液中の水の電子状態の研究
3. 学会等名 第84回分析化学討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 森澤 勇介、東 翔一、難波 綾乃、和氣 諒太郎
2. 発表標題 高濃度リチウムおよびナトリウム塩を用いた水系電解質における水の溶液構造と電子状態
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Yusuke Morisawa
2. 発表標題 Electronic states of water in “Water-in-Salts” and “Hydrate-melts” electrolytes.
3. 学会等名 SciX2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shoichi Higashi, Yusuke Morisawa
2. 発表標題 Investigating the Solution Structure of Hydrate Melt (HM) using NearInfrared Spectroscopy
3. 学会等名 SciX2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shoichi Higashi, Yusuke Morisawa
2. 発表標題 Attenuated total reflection far ultraviolet (ATR-FUV) spectroscopy of the ambient environment of water in highly concentrated alkali metal salt electrolytic solutions.
3. 学会等名 2023年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 東 翔一、森澤 勇介
2. 発表標題 減衰全反射遠紫外 (ATR-FUV) 分光法を用いた高濃度アルカリ金属塩電解水溶液中の水の周囲環境の解明
3. 学会等名 日本分析化学会第72年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 東 翔一, 井谷 走麻, 上野 那美, 森澤 勇介
2. 発表標題 遠紫外分光法で探る高濃度アルカリ金属塩電解質中の水の電子状態
3. 学会等名 第17回分子科学討論会 2023大阪
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 東 翔一、森澤 勇介
2. 発表標題 倍音吸収からみたナトリウム高濃度電解塩水溶液の周囲環境
3. 学会等名 第83回分析化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森澤 勇介、上野 那美、山崎 溪太、山口 礼央
2. 発表標題 高濃度リチウムおよびナトリウム塩水溶液における水の電子状態および水素結合状態
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yusuke Morisawa, Nami Ueno
2. 発表標題 Investigation of the electronic states of water in hydrate-melt using attenuated total reflectance far-ultraviolet spectroscopy
3. 学会等名 SPIE Nanoscience + Engineering (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yusuke Morisawa, Nami Ueno
2. 発表標題 Study for electronic states of water in high-concentrated aqueous solutions of lithium salts
3. 学会等名 SciX2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yusuke Morisawa
2. 発表標題 Investigation for hydrogen bonding via electronic states using ATR-FUV
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------