

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19087

研究課題名（和文）水を媒体とした黒鉛へのリチウムイオン挿入反応の開拓

研究課題名（英文）Lithium ion intercalation into graphite in aqueous media

研究代表者

山田 裕貴（Yamada, Yuki）

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：30598488

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、リチウムイオン電池に使用されている電解液を可燃性の有機溶媒系から難燃性で安全性の高い水系に置き換えることを目的とした。この目的達成のためには、非常に強い還元力をもつ黒鉛負極の表面において、水の還元分解反応（水素発生反応）を抑制することが必要である。本研究では、特殊な水分子の状態を有する水和融体電解液を使用することに加え、黒鉛表面を疎水的な有機電解液および高分子膜で被覆するという手法が水分分解抑制に有効であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水系電解液は、二次電池だけでなく、キャパシタや各種電解反応でも広く用いられており、本研究で見いだされた水分分解抑制手法は、さまざまな電気化学反応の可能性を広げる重要な意義がある。また、高性能の水系リチウムイオン電池が実現すれば、電池に起因する発火事故のリスクを大幅に下げることができ、リチウムイオン電池の更なる用途拡大につながる。

研究成果の概要（英文）：This work aimed to replace the electrolyte used in lithium-ion batteries from a flammable organic solvent to a non-flammable and safe water. To achieve this goal, it is necessary to suppress the reductive decomposition of water (hydrogen evolution reaction) on the surface of graphite negative electrodes. We demonstrated that the surface coating of graphite negative electrodes with a hydrophobic organic solution and polymer film, in combination with a hydrate melt electrolyte with a peculiar coordination state of water molecules, is effective in suppressing the reductive decomposition of water.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 安全性 水系電解液 水和融体 黒鉛 界面

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、ノートパソコンやスマートフォンなどの小型携帯機器に加えて、電気自動車や電力貯蔵用途においても幅広く採用され、現代社会において必須のデバイスとなっている。一方、リチウムイオン電池の最大の欠点とされているのが、その安全性である。リチウムイオン電池は、引火性・燃焼性が高い有機電解液を採用しているため、火災事故が非常に多く報告されており、更なる用途拡大に向けた大きな障壁となっている。これまで、リン酸エステル系難燃剤を電解液に添加するなどの方法により、電解液の燃焼性を下げるための検討がなされてきたが、安全性の抜本的な改善には至っていなかった。電解液を固体化した全固体電池も安全性向上を可能にする有望な概念であるが、その実現には未だ課題が多い状況である。

安全なリチウムイオン電池として、水系電解液を採用した水系リチウムイオン電池が近年注目されている。難燃性の水系電解液を使用することで、火災事故のリスクを大幅に下げることができる。これに加えて、既存の非水系リチウムイオン電池の製造ラインでは必須となる極低水分雰囲気(ドライルーム)や電極等の水分除去のプロセスが不要となるため、生産コストの大幅な削減も可能になると期待されている。

一方、水系リチウムイオン電池の最大の課題とされているのが負極反応である。既存の非水系リチウムイオン電池の負極には黒鉛が用いられており、充電すると電解液中のリチウムイオンが黒鉛層間に挿入し、放電すると逆反応が起こる。この反応は、標準水素電極基準 -2.8V (リチウム基準 0.2V)の極めて低い電位(強い還元雰囲気)で起こるため、通常的水系電解液を使用すると、水の還元分解反応(水素発生反応)が進行してしまう。結果として、水系リチウムイオン電池の研究では、高い反応電位を有する負極が採用されており、電池電圧は非水系リチウムイオン電池の $2.4\sim 3.8\text{V}$ と比べると著しく低い(Fig. 1)。したがって、水系リチウムイオン電池の実用化に向けて、黒鉛のような低電位負極反応を採用し、その電圧を非水系と同等にまで引き上げる必要がある。

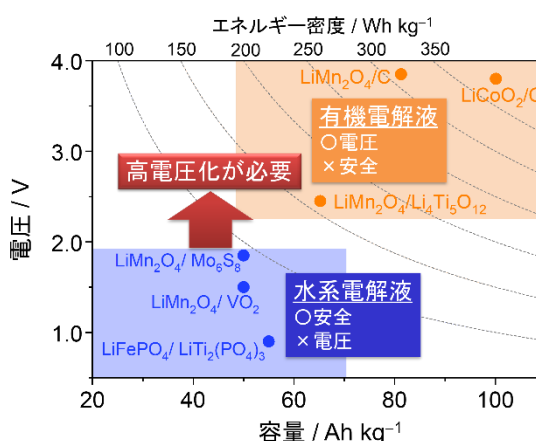


Fig. 1 各種リチウムイオン電池の容量・電圧プロット。水系リチウムイオン電池は安全である一方、電圧が低い。

2. 研究の目的

本研究では、水系電解液中において黒鉛負極のリチウムイオン挿入脱離反応を可能にするための基盤技術の確立を目的とした。それに向けて、水の還元分解反応(水素発生反応)を高度に抑制する黒鉛負極/電解液界面を探索した。具体的には、(i)電解液中の水分子の安定化(還元側電位窓の拡張)と(ii)黒鉛表面の疎水不働態化の2点を軸とした(Fig. 2)。

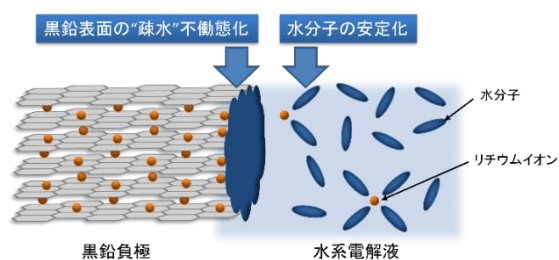


Fig. 2 水系電解液中における黒鉛負極のリチウムイオン挿入脱離反応実現に向けた戦略。

3. 研究の方法

(1) 水分子の安定化

黒鉛負極表面における水の還元分解抑制のためには、まず電解液に含まれる水分子の状態を安定化させる必要がある。研究代表者は、これまで高濃度電解液の研究を行っており、当該概念を水系電解液に応用したリチウム塩水和融体が水の電位窓を大きく超える高い還元安定性を発現することを見いだしている。これに基づき、本研究では、さまざまなリチウム塩からなる水和融体電解液に着目し、水分子の状態をラマン分光法により調べるとともに、3電極式セルを用いて黒鉛電極のリチウムイオン挿入脱離反応を調べた。

(2) 黒鉛表面の疎水不働態化

水分子の還元分解反応は黒鉛電極の表面で起こるため、水分子が黒鉛表面に接近できない状況を作ることができれば、水の還元分解は抑制可能と考えられる。一方、黒鉛の表面(特にエッジ面)には酸素含有官能基が多く存在しているため、基本的には親水性であり、それを疎水化する必要がある。本研究では、黒鉛表面に対する親水性の低い有機層のコーティングを検討した。

具体的には、黒鉛電極の表面に少量の有機電解液を滴下した後、水和融体電解液中においてサイクリックボルタンメトリーを行った。加えて、黒鉛表面に LiTFSI/ポリエチレンオキシド (PEO) をコーティングした後、有機電解液に浸漬することで、PEO 膜に有機電解液を取り込ませ、水和融体電解液中においてサイクリックボルタンメトリーを行った。

4. 研究成果

まず、有機電解液を用いた黒鉛電極表面の疎水化の効果を実証するためのモデル実験を行った。ここでは、有機電解液として LiTFSI/DMC:HFE (1:1.5:1.4) を採用した。この電解液は、水と混合しにくい低極性のフッ素化エーテル溶媒 HFE からなり、かつほとんどの DMC 溶媒はリチウムイオンに溶媒和した状態となっている。この有機電解液を少量黒鉛電極表面に滴下した後、高濃度の LiCl/LiBr 水溶液（水和融体）を電解液としてサイクリックボルタンメトリーを行った。結果を Fig. 3 に示す。水素発生由来の明確な還元電流は観察されず、Ag/AgCl 参照極基準で -3.0 V 付近に還元・酸化ピークが確認された。これは、集電体である銅箔のみを用いた場合には観察されないピークであり、黒鉛層間へのリチウムイオン挿入脱離反応によるものと考えられる。したがって、特殊な水分子の状態を有する水和融体電解液の使用に加えて、有機電解液を用いた黒鉛電極表面の疎水化によって、水分子の還元分解を抑制可能であることが示された。一方、3 サイクル目以降もサイクリックボルタンメトリーを繰り返し行くと、上記の還元・酸化ピークは大きく減少していく傾向がみられた。この段階においては、有機電解液を黒鉛電極表面に固定しているわけではないため、徐々に疎水化の効果が失われたものと考えられる。

次に、有機電解液層を黒鉛電極表面に固定するための手法について検討した。ここでは、黒鉛電極表面を LiTFSI/PEO 薄膜で被覆し、この薄膜に前述の有機電解液を浸透させるという手法を採用した。このような手法で表面を疎水化した黒鉛電極を用い、LiCl/LiBr 水和融体電解液中でサイクリックボルタンメトリーを行った結果を Fig. 4 に示す。Fig. 3 と同様に、Ag/AgCl 参照極基準で -3.0 V 付近に還元・酸化ピークが観察され、黒鉛層間へのリチウムイオン挿入脱離反応が進行していることが示唆された。加えて、9 サイクル目まで還元・酸化ピークが増大していく傾向がみられた。これは、前述の有機電解液を滴下した場合の結果とは異なる。黒鉛電極表面を PEO 層で被覆したことにより、有機電解液が黒鉛電極表面に固定され、疎水化の効果が持続したものと考えられる。以上の結果より、疎水性を有する層を黒鉛電極表面に被覆することで、黒鉛と水分子の直接接触を防ぐことができ、水素発生電位を大きく超えた電位領域にて電池反応が進行することが見いだされた。一方、この手法においても充放電を繰り返すことにより、疎水化の効率は低下していく傾向がみられた。したがって、黒鉛負極を用いた水系リチウムイオン電池の実現のためには、更なる界面安定化の方策が必要である。被覆するポリマー成分、浸透させる有機電解液の性質、使用する水系電解液（水和融体）の最適化により、更なる充放電特性向上の可能性はある。

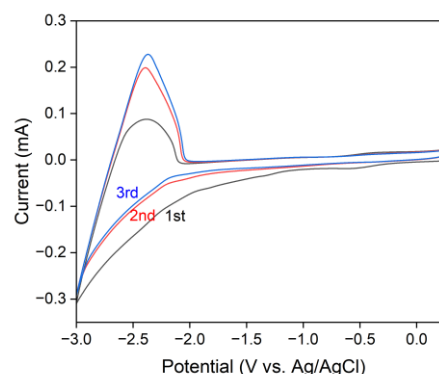


Fig. 3 有機電解液層で被覆した黒鉛電極の LiCl/LiBr 水和融体電解液中におけるサイクリックボルタモグラム。

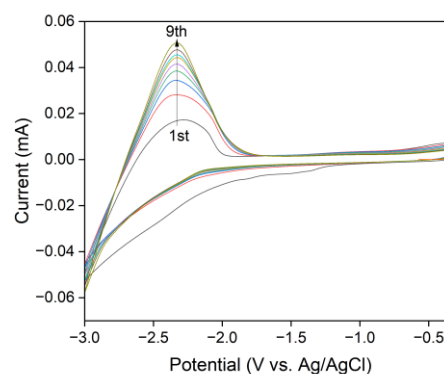


Fig. 4 PEO/有機電解液層で被覆した黒鉛電極の LiCl/LiBr 水和融体電解液中におけるサイクリックボルタモグラム。

<引用文献>

1. Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, A. Yamada, Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries, *Nat. Energy*, 1, 16129 (2016).
2. S. Ko, Y. Yamada, K. Miyazaki, T. Shimada, E. Watanabe, Y. Tateyama, T. Kamiya, T. Honda, J. Akikusa, A. Yamada, Lithium-salt monohydrate melt: a stable electrolyte for aqueous lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 104, 106488 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山田研究室ウェブサイト
<https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/eem/researchmap>
https://researchmap.jp/yuki_yamada
Google Scholar
https://scholar.google.co.jp/citations?hl=ja&user=c2e3ligAAAAJ&view_op=list_works
publons
<https://publons.com/researcher/1686764/yuki-yamada/>

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
---------	---------