

令和 2 年 4 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03133

研究課題名（和文）有機酸塩による電位窓異常拡大の機構解明と高電圧水系二次電池への展開

研究課題名（英文）Research and Development of Aqueous Solutions with Wide Potential Windows for Rechargeable Batteries

研究代表者

宮崎 晃平（Miyazaki, Kohei）

京都大学・地球環境学堂・准教授

研究者番号：10512783

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：二次電池の安全性向上のため、水溶液を電解質として利用する水系二次電池が検討されているが、問題点として、安定して作動する電位領域が狭いことが知られている。そこで、本研究では有機スルホン酸塩の添加を利用し、水溶液電解質の電位窓の拡大とその発現メカニズムの解明を目指した。複数の有機スルホン酸塩に電位窓が拡大することが見いだされ、普遍的な現象であることが確認された。本研究で得られた知見は、電極近傍での局所的なイオン濃度や構造を制御することによって、水溶液の分解耐性を向上することができるという新たな視座を提供し、デバイス応用の観点からも有益な成果であるといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水溶液を二次電池の電解質として利用することは、コストや安全性の観点から望ましいアプローチであるが、これまで知られている手法はコストと安全性を両立できるものではない。本研究で明らかにした有機塩を添加する手法は非常に簡便なアプローチであり、コストを抑えつつ、安全な水溶液の性能を高めることに有効である。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the safety of rechargeable batteries, water-based rechargeable batteries using an aqueous solution as an electrolyte have been investigated, but the problem is that the potential range for stable operation is known to be narrow. In this study, we used the addition of organic sulfonates to elucidate the expansion of the potential window of aqueous electrolytes and the mechanism of their expression. An enlarged potential window was found for multiple organic sulfonates, confirming that this is a universal phenomenon. The present findings provide a new perspective that the degradation resistance of aqueous solutions can be improved by controlling the local ion concentration and structure near the electrode, which is beneficial from the viewpoint of device applications.

研究分野：電気化学

キーワード：二次電池 水溶液 電位窓

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) 蓄電池の重要性

大型の蓄電池による電力貯蔵は、供給変動のある自然エネルギーを「上手に」利用することが求められている現代社会にとって必要不可欠な技術である。優れた大型蓄電池には、現行リチウムイオン電池を凌駕する性能が求められており、そのために電池を構成する材料レベルでの革新が必要である。なかでも、電解液材料の革新は、電池の安全性や出力性能を決定する大きな要因となりうる。

#### (2) 蓄電池電解質

大型蓄電池の電解液に必要とされる主な特性は、イオン伝導性、電気化学安定性、安全性である。現行リチウムイオン電池には可燃性有機溶媒が使われており、安全性の改善が主なテーマとなっている。そこで、可燃の恐れがない水を溶媒とした水系電解質が注目されている。水を溶媒とすることでコスト、安全性に優れた蓄電池が構築できる反面、溶媒の熱力学的な限界である電位窓が狭く、電池の作動電圧が低く制限される点が最大の問題である。

#### (3) 水系電解質の電位窓

本研究では、上述のような水系電解質の問題を解決する電解液として、有機酸塩の添加による電位窓異常拡大を利用した電解液系を検討する。通常の水溶液は水の理論分解電位 (1.2 V) 付近の 1.5 V で酸化分解を受けるが、有機酸塩を添加剤として用いることで、理論分解電位を大きく超えた 2.2 V まで安定であり、電位窓が異常拡大する現象が発現する。研究のスタート時点では、有機酸塩を用いた水溶液は、低粘度・低コストの水系電解質の特徴を保持しつつ、高電位耐性を付与できる新たな溶液系であるが、発現機構の詳細な検討と高電圧蓄電デバイスへの広範な展開は皆無であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、水溶液電解質の電位窓を添加剤により拡張するというアプローチにより、次世代型蓄電デバイスの基盤技術創出を目指す。本研究で着目するのは、申請者らが見いだした有機酸塩による水溶液電解質の電位窓異常拡大という現象である。有機酸塩を溶解することで、熱力学的な制約である水の電位窓を超えた高電位耐性が発現する現象であるが、蓄電デバイスに主眼を置いた広範な研究は皆無である。本研究では、有機酸塩水溶液の電位窓異常拡大に関する知識体系の確立と、革新的蓄電デバイスへの応用展開を目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究は、有機酸塩水溶液の電位窓異常拡大について、(1)異常物性の探索、(2)発現機構の解明と知識体系の確立、(3)応用展開として革新的二次電池・蓄電デバイスの構築、という大きく分けて3段階で推進する。まずは、有機酸塩として有機スルホン酸、カルボン酸、チオール酸などの選択化合物から電位窓異常を中心として物性探索を行うとともに、発現条件の明確化を行う。つぎに、三つの作業仮説を掲げ、電位窓異常の機構解明に取り組み、知識体系の確立を行う。さらに、拡大された電位窓を用いて、革新的二次電池の構築および新たな蓄電デバイスへと展開する。

### 4. 研究成果

#### (1) 異常物性の探索

水溶液電解質の電位窓拡大効果をすでに見いだしている 1,3-プロパンジルスルホン酸二ナトリウム (PDSS) を用いて、よりシンプルな構造を有するナトリウム塩である硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、pH7 リン酸ナトリウム緩衝液、pH7 クエン酸ナトリウム緩衝液との比較を行った。図1にそれぞれの水溶液を電解質に用いて、白金電極上での水分解反応(水素発生および酸素発生)を行ったりニアスイープボルタモグラムを示す。それぞれの水溶液で、Na<sup>+</sup>イオン濃度を 1 mol dm<sup>-3</sup> になるように調製した。水素発生側では、クエン酸ナトリウム緩衝液、硫酸ナトリウム水溶液、PDSS 水溶液が高い水素発生過電圧を示した。また、酸素発生側では PDSS 水溶液、硫酸ナトリウム水溶液、硝酸ナトリウム水溶液が高い酸素発生過電圧を示した。さらに、水素発生、酸素発生両側で高い過電圧を示した硫酸ナトリウム水溶液、PDSS 水溶液について飽和水溶液を用いて CV 測定を行った結果から、PDSS 飽和水溶液は硫酸ナトリウム飽和水溶液を超える電位窓を示した。これらの結果より、検討した水溶液のなかで、PDSS 飽和水溶液が最も広い電位窓を持っていることがわかった。

また、有機酸塩の比較として、プロパンジルスルホン酸二ナトリウム (PDSS) 飽和水溶液、硫酸メタンナトリウム (MSS) 飽和水溶液、エタンスルホン酸ナトリウム (ESS) 飽和水溶液、プロパンスルホン酸ナトリウム (PSS) 飽和水溶液、メタンジルスルホン酸二ナトリウム (MDSS)

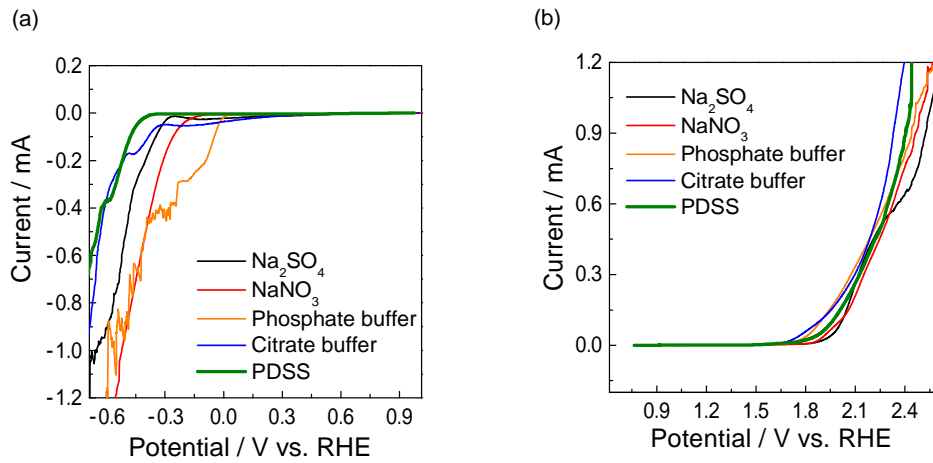


図 1 白金電極を用いたリニアスイープボルタモグラム  
(a)水素発生、(b)酸素発生

飽和水溶液を作製し、同様に比較した。その結果、低電位領域では水素発生反応による還元電流が認められ、飽和 PSS 水溶液、飽和 ESS 水溶液、飽和 PDSS 水溶液、飽和 MSS 水溶液、飽和 MDSS 水溶液の順に水素発生過電圧が高いことが明らかとなった。一方、高電位領域では酸素発生反応による酸化電流が認められ、酸素発生過電圧は飽和 MSS 水溶液、飽和 ESS 水溶液、飽和 PDSS 水溶液、飽和 PSS 水溶液、飽和 MDSS 水溶液の順に高くなることが明らかとなった。それぞれの電解液の水素発生過電圧および酸素発生過電圧にはわずかに差が見られるが、各電解液の電位窓は飽和 MDSS 水溶液では約 2.0 V、飽和 MDSS 水溶液を除く 4 種の電解液は約 2.4 V と同程度の広い電位窓を持つことを明らかにした。pH が中性付近の電解液の電位窓は、電解液中の塩の濃度が高く、水の濃度が低いものほど広がる傾向があることが報告されている。これらの有機スルホン酸塩が広い電位窓を持つ要因としては、電解質の高濃度化により電解液中の水の濃度が低下したことが考えられ、MDSS では他の有機スルホン酸塩と比較して溶解度が低かったため、他の有機スルホン酸塩ほど電位窓が広くならなかったと考えられる。一方、飽和 PSS 水溶液では水の濃度が  $30 \text{ mol dm}^{-3}$  と他の有機スルホン酸塩系電解質の飽和溶液に比べて低いが、電位窓は同程度となった。このことから、有機スルホン酸塩系電解質を含む溶液は単純に水の濃度だけでは決定されず、アニオン種の違いによる影響を受けると考えられる。

### (2) 発現機構の解明と知識体系の確立

有機酸塩の添加による電位窓拡大効果の発現メカニズムを明らかにするために、各水溶液の物性を比較した。各電解液のイオン伝導度、および核磁気共鳴(NMR)測定による緩和時間  $T_2$  の測定、各電解液の粘度測定を行った。有機スルホン酸塩系電解質において、炭素鎖が長くなるほど粘度が増加し、それに伴ってイオン伝導度が低下することが分かった。一般的に水溶液の粘度は溶媒である水分子が小さいため、同程度の濃度の非水系電解液の粘度と比較して低く、そのためイオン伝導度は非水系電解液ではおよそ  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  程度であるのに対して水系電解液は 2 桁程度大きくなることが知られている。本研究で用いた有機スルホン酸塩の飽和水溶液でもこの傾向が見られたことから、これらの電解液は水溶液に特有の性質を保持しているといえる。

つづいて、PDSS 水溶液を用いて、表面プラズモン共鳴測定および放射光 X 線を用いた反射率測定を有機スルホン酸塩水溶液と電極界面の観察に用い、電位印可条件下で有機スルホン酸アニオンが電極表面近傍に凝縮することが見いだされた。これらのことから、添加した有機スルホン酸アニオンが凝縮し、電極近傍でのイオン濃度が異常に上昇して水分子の活量変化が起こり、酸化耐性が向上したことが示唆された。

### (3) 応用展開

水系電解液中での  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  薄膜電極を用いて測定を行ったサイクリックボルタモグラムを図 2 に示す。硝酸リチウムのみを用いたサイクリックボルタモグラムでは、濃度によらずリチウムイオンの挿入脱離のものと見られる酸化還元ピークは確認できなかった。硝酸リチウム水溶液に PDSS を加えた電解液を用いたサイクリックボルタモグラムでは、1 サイクル目にリチウムイオンの挿入脱離のものとみられる酸化還元ピークが確認できた。しかし、2 サイクル目以降は酸化還元ピークが大幅に減少し、5 サイクル目には消失した。また、測定後に薄膜電極を観察すると電極活物質が溶出していることが認められた。これは酸素発生に伴う水素イオン濃度の増加によるものと考えられ、水素イオン濃度が増加することで pH が低下し、電極活物質が溶出したと考えられる。一方で、リン酸リチウム緩衝液に PDSS を飽和させた電解液を用いたサイクリックボルタモグラムでは、1 サイクル目に確認できたリチウムイオンの挿入脱離のものとみられる酸化還元ピークが 10 サイクル目でも維持されていることが確認できた。また、測定後に薄

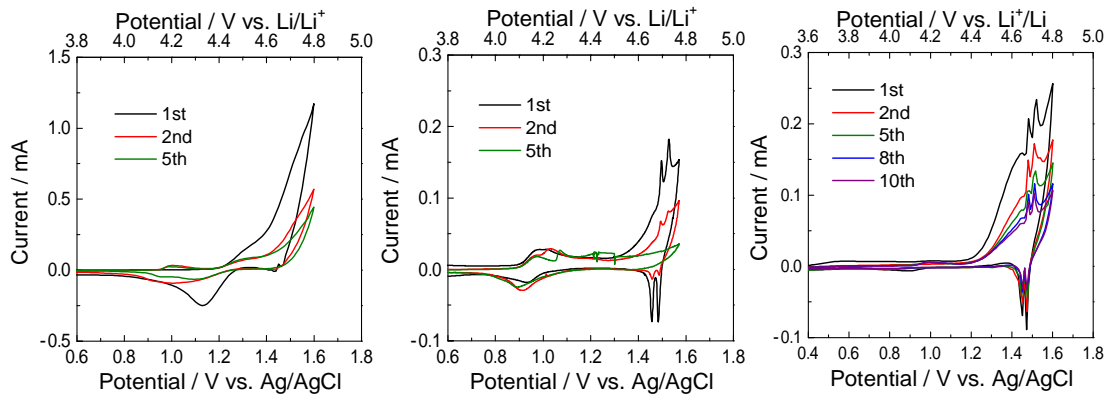


図2 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 薄膜電極を用いたサイクリックボルタモグラム  
(左から) LiNO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub> + PDSS、Li-PO<sub>4</sub> 緩衝液 + PDSS

膜電極を観察すると電極活物質が溶出していないことが確認できた。これは、リン酸リチウム緩衝液によって水素イオン濃度の変化が抑制され、pH の減少を防ぐことで電極活物質の溶出を抑制したと考えられる。

しかし、クエン酸緩衝液を用いた測定では、測定後の電極溶出はある程度抑制できたものの、過電圧の低下が大きく、酸素発生反応抑制効果が低下したためにリチウムイオンの挿入脱離に伴う酸化還元ピークが大幅に減少する結果となった。

さらに、プロパンジルスルホン酸二リチウムを用いて行った測定に関して、リン酸緩衝液については、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> が水に対して難溶性であるため使用することは困難であった。PDSS を用いた場合と比較して、プロパンジルスルホン酸二リチウムを飽和させることで、リチウムイオンの挿入脱離に伴う酸化還元ピークが電位の正方向にシフトしていることが確認できた。リチウムイオン濃度増加による酸化還元ピークのシフトはネルンスト応答的であり、今回の測定でもリチウムイオン濃度が 6 mol dm<sup>-3</sup> 程度であるプロパンジルスルホン酸二リチウム飽和水溶液が、リチウムイオン濃度が 0.25 mol dm<sup>-3</sup> 程度である PDSS 飽和リン酸リチウム緩衝液との間で同様の影響が出たことが考えられる。これは、リチウムイオン濃度が 3 mol dm<sup>-3</sup> 程度である PDSS とプロパンジルスルホン酸二リチウムの 1 : 1 飽和水溶液を用いて測定を行ったサイクリックボルタモグラムの酸化還元ピークのシフトが飽和 PDSS 水溶液を用いた測定と飽和プロパンジルスルホン酸二リチウム水溶液を用いた測定の間値を示していることから確認できた。

以上のように、有機塩を電解質の添加剤として利用することで、水溶液の電位窓が大きく拡大し、高電圧水系リチウムイオン電池を構築することが可能となることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yokoyama Yuko, Miyazaki Kohei, Miyahara Yuto, Fukutsuka Tomokazu, Abe Takeshi	4. 巻 6
2. 論文標題 In Situ Measurement of Local pH at Working Electrodes in Neutral pH Solutions by the Rotating Ring Disk Electrode Technique	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 4750 ~ 4756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.201900759	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yokoyama Yuko, Miyazaki Kohei, Kondo Yasuyuki, Miyahara Yuto, Fukutsuka Tomokazu, Abe Takeshi	4. 巻 49
2. 論文標題 In Situ Local pH Measurements with Hydrated Iridium Oxide Ring Electrodes in Neutral pH Aqueous Solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 195 ~ 198
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190856	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yokoyama Yuko, Fukutsuka Tomokazu, Miyazaki Kohei, Abe Takeshi	4. 巻 165
2. 論文標題 Origin of the Electrochemical Stability of Aqueous Concentrated Electrolyte Solutions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 A3299 ~ A3303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0491814jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔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
研究 分担者	若林 裕助 (Wakabayashi Yusuke)  (40334205)	東北大学・理学研究科・教授  (11301)	