

令和 5 年 5 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20480

研究課題名（和文）高還元耐性を実現する新規水系電解液の開発

研究課題名（英文）Aqueous batteries with a wide electrochemical potential window

研究代表者

コ ソンジェ（Ko, Seongjae）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：90910282

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：水の狭い熱力学的電位窓（1.2V）を克服し、高度な安全性と高エネルギー密度化の両立が可能な蓄電システムを実現するため、水の活量を極限まで減らした新しいカテゴリのイオン伝導性液体「常温溶融水和物」を開発した。具体的には、対称型Li塩と、様々な非対称型Li塩を用い、その共晶組成を探索することで、複数の新規リチウム常温溶融一水和物の合成に成功した。また、Na系に対してもその探索範囲を広げ、二つの非対称型Na塩をベースにした新規ナトリウム常温溶融二水和物の合成に成功した。これら常温溶融水和物は、水分子間の水素結合が切れている独特な溶液構造を有していることから、3Vの広い電位窓を提供した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電解液は一定電位で還元され、電極表面に不動態被膜を形成する。この被膜は、イオンの通路でありながら、電極と電解液の直接接触を遮断し、更なる電解液の還元分解を抑制する。問題は、還元分解生成物が、水に溶けやすい、あるいは、水と反応しやすいことにより被膜の機能性（遮断性）が低下する点であった。本研究において開発された様々な新規常温溶融水和物は、水の活量を極限まで低下させたことから、還元耐性の大幅な向上を実現した。これによって、今まで活用できなかった低電位電極を用いた高電圧水系電池の開発が期待され、数年間低迷していた水系電池の高電位化の重要なターニングポイントになると強く確信する。

研究成果の概要（英文）：To achieve high-voltage aqueous rechargeable batteries, the narrow thermodynamic potential window of pure water (1.2 V) should be overcome. Here, we report a new category of ion-conductive liquid, room-temperature hydrate melt, with extremely reduced water activity, thus suppressing the H₂ evolution at the anode. Specifically, the eutectic point of symmetric Li salt LiN(SO₂CF₃)₂, and asymmetric Li salt Li[N(SO₂C₂F₅)(SO₂CF₃)], Li[N(SO₂C₃F₇)(SO₂CF₃)], and Li[N(SO₂C₄F₉)(SO₂CF₃)] have been explored, forming the several Li room-temperature monohydrate melts. By expanding the exploration area to Na-based systems, a new room-temperature Na dihydrate melt based on Na[N(SO₂C₂F₅)(SO₂CF₃)] and Na[N(SO₂C₃F₇)(SO₂CF₃)] has been also developed. These hydrate melts provide a wide potential window over 4 V due to their unique solution structure, where hydrogen bonds between water molecules are completely broken.

研究分野：水系リチウムイオン電池

キーワード：電気化学 水系二次電池 リチウムイオン電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、燃火・爆発の危険性が低い水系リチウムイオン電池が注目されている。従来のリチウムイオン電池の有機系電解液を、水系電解液に置き換えることで、発火リスクを極限まで低下させると共に、特別な電池製造環境(ドライルーム)を撤廃し、圧倒的な低コスト化と高生産性を実現することができる。しかし、水の熱力学的電位窓は 1.2 V と非常に狭く、市販の非水系(有機系)リチウムイオン電池と比べ、低電圧であることが問題となっていた。この問題を解決するために、極端に高い塩濃度を基に、個々の水分子を孤立させた新しいカテゴリーのイオン伝導性液体「常温溶融水和物」を開発し、高い安全性と高エネルギー密度化の両立が可能なシステムの構築に取り組んできた。しかし、今まで開発された常温溶融水和物は、熱力学的に高い酸化耐性を示すものの、低い還元耐性を有していた。従って、有機系電池の動作電圧(4 V)と同レベルに達するには、もう一歩進んだ検討が必要であった。

2. 研究の目的

水系電解液の還元耐性は、有機系電解液より遥かに低い。その原因として、電解液の還元分解を速度論的に抑制する表面保護被膜の不安定性が挙げられる。電解液は一定電位で還元され、電極表面に不動態被膜を形成する。この被膜は、イオンの通路でありながら、電極と電解液の直接接触を遮断し、更なる電解液の還元分解を抑制する。しかし、水系電解液においては、被膜成分が、水に溶けやすい、あるいは、水と反応しやすいため、機能性(遮断性)が大きく低下してしまう。本研究においては、水の活量を極限まで低下させた新規水系電解液を開発することで、保護被膜の溶解や分解を高度に抑制し、水系電解液の還元耐性の大幅な向上を目指す。

3. 研究の方法

対称型 Li 塩 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ と、様々な非対称型リチウム塩 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]$ を用い、その共晶組成を探索することで、複数の新規リチウム常温溶融一水和物の合成に成功した。また、ナトリウム系にその探索範囲を広げ、二つの非対称型 Na 塩 $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]$ で形成される新規ナトリウム常温溶融二水和物を合成した。

4. 研究成果

リチウム系においては、複数の新規常温溶融一水和物を開発したものの、以前の報告内容(Seongjae Ko et al., *Electrochemistry Communications*, 104, 106488) に比べ大きな電位窓拡張は観測されなかった。従って、本研究報告書においては、新規ナトリウム常温溶融二水和物の開発とそれによる電位窓拡張効果を説明する。

比較的小さい非対称アニオンを有するナトリウム塩は、対称的な $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (TFSI)、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ および長いパーフルオロアルキル鎖の非対称型 $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]$ 塩より高い混和性を示す。そこで、短いパーフルオロアルキル鎖を有しながらも非対称型である $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]$ (PTFSI) と $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]$ (HTFSI) の二元共晶系を調べたところ、極めて低い室温共晶点、 $\text{Na}(\text{PTFSI})_x(\text{HTFSI})_{1-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $x=0.55$ 、 $n=2.0$ を示すことが判明された。

次に、新規溶融水和物の溶液構造をラマン分光法より分析した(図1)。純水や低濃度水溶液(例えば、 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaTFSI}/\text{H}_2\text{O}$) で観測される $2900\text{--}3770 \text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなバンドは、水のクラスター(0-H伸縮振動モード)に対応するものである。これは、多くのフリーな水分子が存在しており、それらが互いに水素結合ネットワークを形成していることを示唆する。一方、新規 $\text{Na}(\text{PTFSI})_{0.55}(\text{HTFSI})_{0.45} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ においては、水の活量が極端に低下しており、水分子間の水素結合が消失した。これによって、常温溶融水和物由来の 3570cm^{-1} を中心とした鋭いピークのみが観測された。

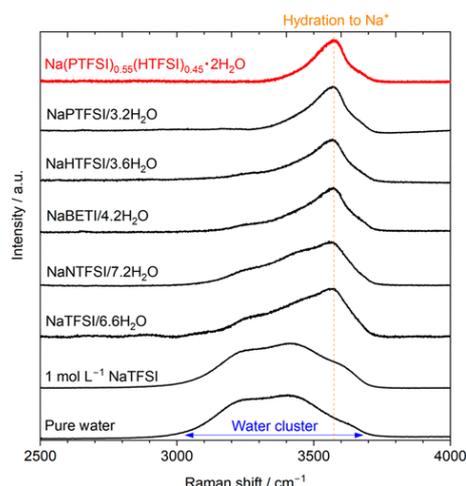


Figure 1. Raman spectra of various aqueous electrolytes.

図2に、新規常温溶融水和物による電位窓の拡大効果を表す。白金を作用電極とし測定した酸化耐性においては、4.7 V 対 Na/Na^+ と大幅な上昇が認められた。これは、今まで報告された水系ナトリウム電解液の中で最も優れた酸化安定性である。また、還元耐性も著しく向上し、特にアルミニウム電極においては 1.3 V 対 Na/Na^+ まで電位窓が拡張された。これは、LUMO レベルの

低下によるアニオン由来の不動態膜形成と高度に抑制された水素発生によると考えられる。アニオン分解物(保護被膜の成分)が水に溶けやすいことや水素発生反応が負極で保護被膜形成反応と競合することを考慮すると、水の活量が低下するほど(n値が小さいほど)、化学的/機械的安定性の優れた保護被膜の構築が可能になり、還元安定性の向上に大きく寄与できる。実際の電池電極を用いた実験を行ったところ、低濃度水溶液(1 mol L⁻¹ NaTFSI/H₂O)は、狭い電位窓を有していたため、NaTiOPO₄負極とNa₄Co₃(PO₄)₂P₂O₇正極の可逆反応が確認できなかった。しかし、新規ナトリウム常温溶融二水和物(Na(PTFSI)_{0.55}(HTFSI)_{0.45}·2H₂O)中では、拡張された電位窓より、それぞれの電極の可逆的なNa⁺挿入/脱離が実現できた。我々が知る限り、このような低電位/高電位領域でNa⁺の挿入/脱離を観測した例は本研究が初めてである。

以上より、短いパーフルオロアルキル鎖を有しながらも非対称型であるナトリウム塩の共晶組成を探索することから、過去最高のNa塩濃度と3V以上の広い電位窓を有する新規ナトリウム常温溶融二水和物(Na(PTFSI)_{0.55}(HTFSI)_{0.45}·2H₂O)の開発に成功した。この常温溶融水和物中では水分子が孤立し、極めて低い水の活量を示すことから、高い酸化耐性と還元耐性を提供した。

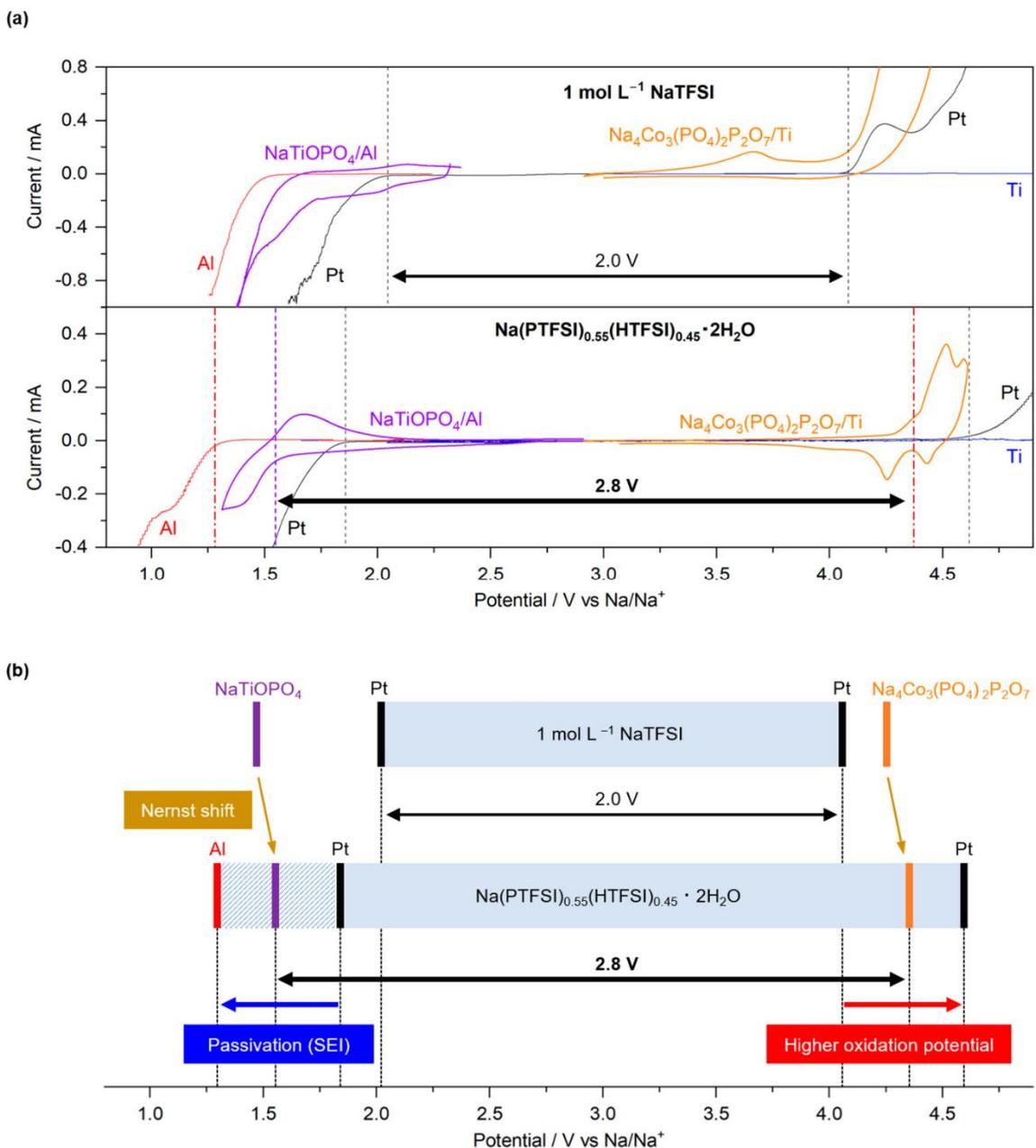


Figure 2. (a) Linear sweep voltammetry and cyclic voltammetry for several electrodes in diluted Na aqueous electrolyte and newly developed Na dihydrate melt, Na(PTFSI)_{0.55}(HTFSI)_{0.45}·2H₂O. (b) Scheme for the widened potential windows in Na dihydrate melt, Na(PTFSI)_{0.55}(HTFSI)_{0.45}·2H₂O.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Kitada Atsushi, Ko Seongjae, Ikeya Risa, Yamada Yuki, Yamada Atsuo	4. 巻 127
2. 論文標題 Na-Salt Eutectic Dihydrate Melt for High-Voltage Aqueous Batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3432 ~ 3436
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c08980	査読の有無 無
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 -

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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