

研究終了報告書

「液体中のイオン・分子配列制御と電気化学新機能の開拓」

研究期間:2020 年 12 月～2024 年 3 月

研究者:山田 裕貴

1. 研究のねらい

電解液は、各種電池やキャパシタなど、さまざまな電気化学デバイスの性能や安全性に直結する重要材料である。電極間におけるイオンの輸送を担うとともに、強い酸化・還元雰囲気においても分解しない広い電位窓(耐電圧性)が要求され、優れた機能を持った電解液の開拓は、新奇電気化学デバイスの礎となる。これまで、電解液の機能は、主として採用される塩(電解質)と溶媒の種類によって支配されていると考えられていた。それに対して、本研究で着目したのはイオン・溶媒分子の相対的位置関係である。研究代表者らが行ってきた「高濃度電解液」の研究において、イオンと溶媒分子の配位状態の変化によってさまざまな電気化学新機能・新物性を示すことを見いだした。ここに着想を得て、液体中においてカチオン・アニオン・溶媒分子の平均的な位置関係を積極的に制御することで、未知の電解液機能・物性を開拓するという本研究構想の提案に至った。

本研究構想では、液体中におけるイオン・溶媒分子の配列構造化手法の開発と、配列構造化に起因する電解液の新機能の開拓を目的とする。一般に、液体とは、イオンや溶媒分子が相互の位置関係を拘束されず自由に動くことができる状態を指すため、上記目的の「液体中におけるイオン・溶媒分子の配列構造化」は一見自己矛盾する。しかし、十分な流動性を有した液体においても、構成成分である電解質や溶媒の特徴が電解液としての機能に反映されず、むしろその配列的特徴が主として機能発現に関与していると考えざるを得ない例が多くある。例えば、常温で液体のリチウム塩水和物(水和融体)の異常電位窓拡張効果である。これは、水和融体中において一般的な水としての性質が失われ、カチオン-アニオンネットワーク配列構造に組み込まれた水分子の性質を反映していると考えられる。このような背景に基づき、本研究では、液体中のイオン・溶媒分子の配列構造に着目し、新たな電解液機能の開拓、機能発現機構の解明、電解液としてのデバイス応用を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究は、(A) 液体中におけるイオン・溶媒分子の配列構造化手法の開発、(B) 配列構造化に起因する電解液の新機能の開拓、(C) デバイス応用の3段階で推進した。

研究テーマ A では、水溶液中の塩濃度を大幅に上げ、常温で液体の水和物(水和融体)とすることで、通常の水溶液とは異なるカチオン・アニオン・水分子配列構造を作り出すのが目的である。さきがけ研究開始時点において、リチウム塩水和融体については発見済みであり、本研究では、水和融体の多様性を追求した。カチオンを変えたナトリウム塩水和融体に加え、アニオンを大きく変更したハロゲン化物イオン水和融体の発見に至った。これらは、リチウム系二次電池に加えて、様々なカチオン・アニオンを電荷キャリアとした水系二次電池の創成に資

するものである。

研究テーマ B においては、配列構造化によって、構成成分となる塩と溶媒の物性から大きく乖離した電解液機能を創出するのが目的である。ここでは、二次電池などの電気化学デバイスに応用する際に最も重視される電位窓(耐電圧性)に着目した。既に見いだしているリチウム塩水和融体の電位窓拡張効果について、これまで不明であった界面構造の電位依存性という観点から明らかにした。具体的には、in situ 減衰全反射表面増強赤外分光法(ATR-SEIRAS)を用いて、水の還元分解(水素発生)反応に至る過程を明確化した。加えて、更なる電位窓拡張効果の追求も行い、前述のハロゲン化物イオン水和融体において、リチウム塩水和融体を大きく超える電位窓を達成した。

研究テーマ C では、開発した水和融体の特徴である電位窓拡張効果を利用して、これまでにない電気化学デバイス・反応の実現を目的とした。特に、二次電池と物質変換反応への応用について検討した。二次電池については、当初目的とした低電位負極(Li 金属など)の可逆充放電には至らなかったが、新たに開発したハロゲン化物イオン水和融体を電解液とした新規水系二次電池の可能性が見いだされた。一方、物質変換については、水和融体を電解液とした CO₂ 還元反応について検討した。特定の目的生成物に対して、従来電解液を大きく超える選択性を確認し、CO₂ の有効利用に向けた新たな展開が見いだされた。

(2) 詳細

研究テーマ A 「液体中におけるイオン・溶媒分子の配列構造化手法の開発」

水溶液中の塩濃度を大幅に上げ、常温で液体の水和物(水和融体)の状態とすることで、通常の水溶液とは異なるカチオン・アニオン・水分子配列構造を作り出すのが目的である。リチウム塩水和融体に関しては、さきがけ研究開始前に、Li⁺:H₂O モル比が 1:2 の水和融体(Li(TFSI)_{0.7}(BETI)_{0.3}·2H₂O, Y. Yamada et al., *Nat. Energy*, 1, 16129 (2016))、および 1:1 の水和融体(Li(PTFSI)_{0.6}(TFSI)_{0.4}·H₂O, S. Ko and Y. Yamada et al., *Electrochem. Commun.*, 104, 106488 (2019)) を報告済みである([TFSI]=N(SO₂CF₃)⁻, [BETI]=N(SO₂C₂F₅)⁻, [PTFSI]=N(SO₂CF₃)(SO₂C₂F₅)⁻)。本さきがけ研究では、このような水和融体の多様性を追求した。

リチウム系で高い溶解度を示した非対称構造を有するスルホニルアミドアニオンのナトリウム塩に着目した。この 2 種類のナトリウム塩の混合比と水に対する溶解度(常温)を調べた結果、特定のモル比で混合した場合に最も高い溶解度を示し、ナトリウム塩二水和融体の調製に成功した。一般に、リチウム塩に対してナトリウム塩の溶解度は低く、二水和融体が得られたのはこれが初めてである。

上記のアルカリ金属塩水和融体に加えて、アニオン水和型の水和融体の探索を行った。結果として、ハロゲン化物水和融体の発見に至った。この水和融体は、アルカリ金属塩水和融体と比べて、非常に高いイオン伝導度を有することも見いだした。

研究テーマ B 「配列構造化に起因する電解液の新機能の開拓」

配列構造化によって、構成成分となる塩と溶媒の物性から大きく乖離した電解液機能を創

出するのが本研究テーマの目的である。ここでは、二次電池などの電気化学デバイスに応用する際に最も重視される電位窓(耐電圧性)に着目した。リチウム塩水和融体で、大幅な電位窓拡張効果が得られることを既に報告している。そこで本さきがけ研究では、(i) リチウム塩水和融体の電位窓拡張に資する界面構造の解明、(ii) リチウム塩水和融体以上の更なる電位窓拡張の可能性追求を具体的な目標とした。

(i) リチウム塩水和融体の電位窓拡張に資する界面構造の解明

リチウム塩水和融体の電位窓拡張効果について、これまで電解液バルクの水の電子状態によって説明されてきたが、実際に電位窓決定反応(水素発生・酸素発生)が起こる電極/電解液界面近傍の状態については不明であった。そこで本研究では、*in situ* 減衰全反射表面増強赤外分光法(ATR-SEIRAS)を用いて、電位が印加された界面の構造を調べた。

まず、Pt 電極の電位を還元方向に掃引しながら SEIRAS 測定を行った。その結果、電極界面近傍の水分子が、水和融体の状態から純水に近い状態に変化し、水素発生に至ることを明らかにした。この結果は、Pt 電極でリチウム塩水和融体電解液の還元側電位窓の拡張効果がほとんどないことと一致する。つまり、水和融体の状態でバルクの配列構造を形成しても、実際の還元電位印加時には界面においてバルク水に近い状態となってしまうことが分かった。一方、酸化方向に電位を印加した際には、水和融体の特異的な配列構造が維持され、それに伴い、電位窓拡張効果が得られることも明らかにした。

次に、Pt 電極とは異なり、還元方向に大きな電位窓拡張効果が得られる Al 電極を用いて、同様に *in situ* SERAS 測定を行った。電極界面近傍の水分子の状態は、Pt 電極の場合と同様の変化を示したが、最も大きな違いとして、水酸化物($\text{Al}(\text{OH})_3$)もしくは LiOH の生成が認められた。初期の水素発生により界面近傍の pH が増加し、水酸化物が形成されたと推察される。2 回目の電位掃引においても、この水酸化物のピークが残存しており、表面に堆積していることが分かった。この水酸化物の存在によって界面における水分子の量が相対的に減少しており、結果として、水の還元分解、つまり水素発生が大きく抑制され、電位窓の大幅拡張につながったと結論付けた。この結果は、これまで大きな謎とされてきた水和融体電解液の電位窓拡張に資する因子を、界面の *in situ* 測定により明らかにした初めての例である。

(ii) リチウム塩水和融体以上の更なる電位窓拡張の可能性追求

リチウム塩水和融体から離れて、さまざまなカチオン・アニオンからなる水和融体を調製し、それが純水の電位窓(1.23 V)からどれだけ大きな拡張を示すかを調べた。アルカリ金属カチオン種を変えた実験では、電位窓に多少の違いは見られたものの、リチウム塩水和融体以上の大幅な拡張効果は見られなかった。そこで、アニオン側に着目した検討を行い、前述のハロゲン化物水和融体の発見に至った。

Pt 電極を用いてハロゲン化物水和融体の電位窓を調べた結果、アルカリ金属塩水和融体に対して広い電位窓を示すことを見いだした。これは、ハロゲン化物イオンが水和融体のカチオン-アニオン-水分子配列構造に組み込まれた結果である。

研究テーマ C 「デバイス応用」

開発した水和融体の特徴である電位窓拡張効果を利用して、これまでにない電気化学デバイス・反応の実現を目的とした。特に、(i) 二次電池と(ii) 物質変換反応への応用について検討した。

(i) 二次電池

最初に検討したのは、リチウム塩水和融体を用いた高電圧水系リチウムイオン電池である。既に SHE 基準- 2 V 以下で起こる Al と Li の合金化反応に成功していたため、更なる高電圧化が可能な低電位負極(Li 金属の析出溶解反応など)に焦点を当てて様々な検討を行ったが、可逆的な充放電反応には至らなかった。

そこで、リチウム塩以外の水和融体について広く探索を行い、ハロゲン化物水和融体が見いだされ、リチウム塩水和融体以上の電位窓を有していることが分かった。この電解液材料は、ハロゲン化物を電荷キャリアとする新規電池に応用可能である。

(ii) 物質変換反応

水和融体電解液を電気化学的 CO₂ 還元反応へ応用した。水和融体は、非常に広い電位窓を有しているため、通常の水溶液以上の強還元雰囲気(低電位)での CO₂ 還元反応が可能になり、有用な物質の生成に応用できる可能性がある。

開発した水和融体を電解液として、ガス拡散電極を用いた CO₂ 還元反応を行った。その結果、特定の生成物の選択性(ファラデー効率)が大幅に上昇することを見いだした。これは、CO₂ の有効利用に向けた非常に有望な結果である。

3. 今後の展開

リチウム塩水和融体から研究が開始し、多様な水和融体とその電位窓拡張効果を見いだした。これは、今後の電気化学デバイス研究に向けた重要な基盤となる。また、電位窓拡張効果をもたらす界面構造が特定されたことで、電解液バルクだけではなく、界面の能動設計により電位窓を拡張するアプローチも可能になる。

本研究成果は、二次電池及び物質変換反応において社会実装に向けた取り組みを進めていく予定である。

二次電池用としては、高電圧水系リチウムイオン電池に加えて、ハロゲン化物イオンを用いた新規水系電池への展開が有望である。水系リチウムイオン電池については、更なる水の電気分解抑制と電解液材料の低コスト化が主な課題である。今回得られた知見に基づき、界面構造の能動制御により水の電気分解抑制を行うとともに、安価なリチウム塩を用いて同様の電位窓拡張を目指していく。ハロゲン化物イオン電池については、その概念自体が近年報告されたものであり、研究の初期段階である。現在の課題は、適切な正極・負極材料の開発とその可逆的な充放電である。今回開発した新規水和融体電解液の概念に基づき、これまでは電位窓の観点から対象外となっていた電極材料についても幅広く検討を行っていく。

物質変換反応においては、CO₂ 還元反応への応用を進めていく予定である。今後は、電解液

側の最適化、界面の最適化、触媒の最適化を進め、更なる高効率化と選択性の向上を目指していく。

4. 自己評価

2020 年 12 月の研究開始直後の異動と研究室立ち上げ(2021 年 4 月～)があり、実験・研究が滞った期間があった。その後、2023 年 4 月に多くの学生が配属され、3 年目にして様々なテーマの研究を行うことができるようになった。

このような状況下であったが、研究テーマ A における新規水和融体の開発とその異常電位窓の発見、研究テーマ B におけるリチウム塩水和融体の電位窓拡張に資する界面構造の *in situ* 解析など、今後の展開につながる有益な成果を得ることができ、当初の目的は概ね達成できたと考えている。研究テーマ C については、高電圧水系リチウムイオン二次電池への応用に加えて、ハロゲン化物を電荷キャリアとして新規水系二次電池や CO₂ 還元反応への応用可能性が見いだされ、水和融体の展開の幅が広がった。これらは、実用化できれば、産業的に非常に価値の高いものであり、社会・経済に対して大きな波及効果が期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:1件

1. Yasuyuki Kondo, Takeshi Abe, and Yuki Yamada, “Kinetics of interfacial ion transfer in lithium-ion batteries: mechanism understanding and improvement strategies”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 22706-22718 (2022).

本論文では、リチウムイオン電池の充放電反応の高速化を目指し、電解液中における溶媒和構造の重要性について議論した。リチウムイオンの溶媒和構造を能動的に制御し、弱溶媒和性の溶媒がリチウムイオンに配位した状態とすることによって、電極反応が高速化され、リチウムイオン電池の充放電反応を高速化させることができる。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:0 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Yuki Yamada (keynote)

Science of “active ion-rich liquids” (concentrated electrolytes): unique functions and battery applications

2023 Joint Symposium on Molten Salts

Kyoto, Japan, 11/14 (2023).

2. Yuki Yamada (invited)

Design of lithium battery electrolytes based on electrode potentials

244th ECS Meeting

Gothenburg, Sweden, 10/8 (2023)

3. Yuki Yamada (plenary)
Concentrated electrolytes: underlying science and battery applications
Congress on Ionic Liquids (COIL) 9
Lyon, France, 4/26 (2023).
4. Yuki Yamada (invited), Atsuo Yamada
Designing electrolyte and interphase for high-voltage and safe batteries
14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14)
Vancouver, Canada (online), 12/14 (2021).
5. Yuki Yamada (keynote)
Electrolyte design strategies to high-energy-density and safe batteries
International Battery Association 2021 (IBA 2021)
Xiamen, China (onsite-online hybrid), 10/27 (2021).