

「高安全性を実現する二次電池用水系電解液の分子設計の確立」

神戸大学大学院 工学研究科 牧 秀志

1 研究の背景と目的

軽量・安価で大容量、かつ高出力が得られるリチウムイオン電池 (LIBs) は今や二次電池出荷量の半数以上を占めるに至っている (電池工業会調べ)。今後も電気自動車用途などへの普及が見込まれ、2030年には15兆円の市場規模になると予測されている (富士経済調べ)。その一方で LIBs には燃焼性という問題があり、航空機での輸送に一部規制を受けている現状がある。将来的にも、電気自動車用途をはじめとする LIBs の一層の普及のためには、この燃焼性の解決がキーテクノロジーとなる。

そもそも LIBs はなぜ燃焼しやすいのか？これは LIBs の高出力という長所に由来する。リチウムの電極電位は最も低く、適切な電極設計を行うと 4 V 程度の高起電力を取り出すことが出来る (→この要素技術の達成によって吉野彰氏が2019年のノーベル化学賞を受賞)。ところが水は 1.2 V 程度で水素と酸素に容易に電気分解してしまう (=水の電位窓が 1.2 V 程度) ため、LIBs では電気分解性の低い有機溶媒を電解液溶媒とする必要がある。そしてこの有機溶媒が燃焼性を有するため、短絡などの電氣的絶縁の喪失がきっかけとなり「燃焼→電池構造の破壊→燃焼の加速」のサイクルが一気に進行し、事故に至る。LIBs に蓄電された高容量の電気エネルギーの瞬時解放による衝撃はすさまじく、その火炎の範囲はパソコン用途でさえ 1m、電気自動車では数m以上にもなる。

LIBs の燃焼性の抑制にはすでに①電解液への難燃性物質の添加、②短絡などの電氣的絶縁に強い電池構造の開発、といったアプローチが行われている。ところが①は電気エネルギーを全く生まない難燃性物質を相当量添加しなければならず、また②も電池重量の増大をもたらすため蓄電容量密度が大幅に低下するだけでなく、製造コストが増大する割には燃焼を完全に抑制することが出来ない。

以上のような理由により、近年では燃焼性がある有機電解液に変わって安全・低価格で低環境負荷、さらに豊富資源である水を電解液溶媒とした LIBs の研究開発が行われている。そこでは 3 V 以上の電圧下においても水は電気分解せず、かつ高効率なリチウムイオンの輸送特性が要求される。前述の通り水の電位窓は 1.2 V 程度と狭いが、水の電気分解に伴う水素発生反応 (HER) や酸素発生反応 (OER) は過電圧を有するため、水の電位窓は潜在的に拡大可能である。

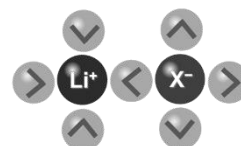
一方先行研究において、OER および HER には一定の過電圧を有する為、電位窓を拡大させることが出来ることが明らかとなった。また、様々な Li 塩や Na 塩水溶液における水の電位窓を測定することで、HER は電解質局所の pH に、OER は電解質局所の pH と電解質濃度の両方に依存することが明らかになっている。

この研究では、電解質の塩濃度が上昇 (=水の濃度が低下) した際に、電位窓を拡大することに成功している。その理由として、濃度を上昇させると溶液中のカチオンやアニオンの割合が増加し、同時に水和する水分子の数が増加していくため、同体積中のイオンに対する自由水は減少し、全体の水分子の活量が低下していくためである。すなわち、電気化学的に安定な (=電気分解しにくい) 水系電解液の実現には、電解質濃度を上げて水の活量を減少させることが有効である。しかし、水の活量は、電解質の濃度の上昇に伴って単調に減少するのではなく、溶液中のイオン溶媒和、水素結合ネットワーク、そしてイオンペア生成などの複雑な分子間相互作用によって多大な影響を受ける。そのため、高濃度電解質水溶液や水和融和物におけるイオンペア生成の挙動に関する知見は、熔融塩の化学的性質および電解質の溶液化学の観点からも重要である。また、イオンの溶媒和構造や溶媒分子間における水素

結合ネットワーク構造は、濃度の増加に伴って、次第に変化していることが先行研究によって明らかになっている。

希薄水溶液内でのアニオンとカチオンはそれぞれ堅牢な水和構造を有しており、イオンペアは生成されない。一方、電解質濃度を上昇させていき濃厚溶液になるにつれて、イオンに対する溶媒量が減少していく。それに伴い、イオン同士の静電的相互作用が徐々に増加していくことで溶媒和している溶媒分子が一部解放され、アニオンとカチオンを分離する溶媒分子の形のイオンペアが生成されるようになる。このようなイオン対は溶媒分離イオンペア (Solvent-Separated Ion Pair: SSIP, Fig. 1) と呼ばれる。さらに電解質濃度を上昇させ、飽和濃度に近づけていくと、イオン間の静電的相互作用がさらに強くなる。それにより、アニオンとカチオンを隔てていた溶媒分子も解放され、アニオンとカチオンが静電的に直接接するようなイオンペアが生成される。これは接触イオンペア (Contact ion pair: CIP, Fig. 1) と呼ばれ、これらのイオンペアの生成による水和水の自由水への解放が、電位窓に対して影響を与えと考えられる。

Solvent-separated ion pair (SSIP)



Contact ion pair (CIP)

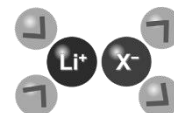


Fig. 1 濃厚水溶液内で発生するイオンペア

現在、私の研究グループでは、溶媒を対象とする定量 ^1H NMR を用いて、溶液内の水和構造や分子論的相互作用の変化をとらえることを模索してきた。電解質水溶液の定量 ^1H NMR 測定で溶媒である水分子のシグナル面積強度を分析した結果、NMR によって検出された水の量が、密度測定から算出した実際の水の量を下回ることが分かった。これは、カチオンおよびアニオンの水和圏の水分子の運動性が低下したことで溶液としての物性を一部喪失したため溶液 NMR による検出がされなくなったこと、また運動性を喪失することで水分子の活量が低下したためと考えられる。本研究では、先行研究によって判明している定量 ^1H NMR によって水の活量変化が捉えられるという仮定のもと、イオンペアの形成によって水の電位窓に与える影響の定量的評価を行った。

本研究では、電解質として硝酸リチウム (LiNO_3) を用いて、それらのサイクリックボルタンメトリ (CV) 測定を行い、電位窓並びに、OER 開始電位の電解質濃度依存性を調べ、イオンペアの生成や溶媒である水の活量がそれらに及ぼす影響を考察し、電気化学的に安定な二次電池用水系電解液の分子設計の確立を目指した。

2 研究方法・研究内容

2-1. CV 測定試料の標準資料の調整

硝酸リチウム (LiNO_3) を脱気水に溶解させ、飽和溶液を作成後、飽和溶液の体積量のおよそ 5% の脱気水を加えることで LiNO_3 濃厚母液 (7.77 mol/L) を作成した。その後、濃厚母液を、脱気水を用いて 16 種類の濃度に正確に希釈し、測定試料とした。また、溶液中の水の実際の存在量を決定するため、調整した溶液の密度を測定するために、振動型デジタル密度計 DMA5000M (Anton Paar) を用いて、各試料溶液の密度を測定した。

2-2. CV 測定による電位窓の測定方法

本実験では 3 電極セルを使用し、作用電極として Pt プレート、対極として Pt プレート、参照電極として飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。CV 測定法は、電気化学測定システム HZ-7000 (明電北斗株式会社) を用い、走査速度を 1.0 mV/s に設定し、電位の走査範囲を $-1.50\text{ V} \sim 2.00\text{ V}$ とし、 25°C の恒温槽中において測定を行った。その際、測定の前の下準備として、測定溶液に溶けている溶存酸素を除去するために、約 60 分窒素ガスを吹き込んだ。その後、走査速度を 500 mV/s、走査速度と電位の走査範囲は上記の条件において 5 サイクルほど

回し、測定値の安定を確認したのち、再び窒素ガスを約 15 分間吹き込んだ。

電位窓は CV 測定を行って得られた結果の酸化ピークと還元ピークにおける電流密度が $\pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$ となる電位をそれぞれ OER、HER の開始電位とし、それらの差分を電位窓として決定した。また、IR 測定を行い、CV 測定を行った溶液の溶液抵抗を得ることで、得られた電圧データを IR 補正した。

2-3. pH 測定

本実験は各電解質水溶液における pH を調べるために、pH メーター (HORIBA) を用い、pH 4、pH 7 および pH 9 の標準溶液で校正した後、各電解質水溶液の pH を測定した。

そして、得られた pH を基に、各溶液の IR 補正済みの電位値に対し、以下の式(1)、(2)を用いて、pH 補正済みの電圧のデータを求め、pH の依存性が除かれ、並びに RHE(可逆水素電極)基準の電位値を得た。[4]

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059154\text{pH} + E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} \quad (1)$$

$$E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} = 0.1976\text{V} \quad (25^{\circ}\text{C})$$

2-4. 定量 ^1H NMR 測定

定量 ^1H NMR 測定はベンチトップ型 NMR 装置 Spinsolve-43 (共鳴周波数 43.58 MHz、磁場強度 1.02 T) を使用し $28.00 \pm 0.01^{\circ}\text{C}$ にて行った。パルス照射時に観測対象核中の核スピンを正確に 90° 倒すため「全ての試料溶液に対して」 90° パルス幅を決定し、試料溶液ごとにそのパルス幅でパルス照射を行って観測を行った。定量 NMR 観測後のフーリエ変換後のデータ処理は NMR 解析ソフト Mestre Nova Ver. 14.2 (Mestrelab Research 社製) を用いて解析を行った。NMR シグナルの面積強度は、EXCEL2017 (Microsoft 社製) を用いて区分求積法によって行った。得られた NMR シグナル面積強度に対して、式(1)によって、NMR で検出された核の定量が可能である。

$$\frac{N_x}{N_{\text{ref}}} = A \times 10^{\frac{R_{g_{\text{ref}}} - R_{g_x}}{20}} \times \frac{N_{s_{\text{ref}}}}{N_{s_x}} \times \frac{I_x}{I_{\text{ref}}} \quad (2)$$

ここで、 N は NMR で検出された核の量、 A は NMR 装置及び NMR 測定用サンプル管などに由来する装置定数(本研究では $A = 1$)、 R_g はレシーバーゲイン、 N_s は積算回数、 I は NMR シグナル面積強度、添え字の x 、 ref はそれぞれ各試料および外部標準試料(本研究では蒸留水)を表す。

3 研究成果

LiNO_3 水溶液の OER、HER 開始電位の電解質濃度依存性を Fig. 2 に示す。電解質濃度の上昇とともに、OER 開始電位 (E_{OER}) も上昇し、1.5 mol/L (Fig. 2 内の矢印) までで最大 0.4 V 程度の増加が確認できた。電解質濃度の上昇と共に運動性が低下した水和水の量も単調に増加し、水分子の平均活量が低下したためである。1.5 mol/L 付近で OER 開始電位の上昇が抑制されており、この濃度付近で SSIP の生成が始まり、カチオン-アニオン間での電荷中和のため水和水の自由水への解放が始まり、水の活量減少が抑制され始めたのではないかと考えられる。さらに、5.8 mol/L 付近 (Fig. 2 内の矢印) で E_{OER} の再上昇が確認された。飽和状態に接近したことで水和水の自由水の量が極端に減少し、水の平均活量が減少したためではないかと考えられる。

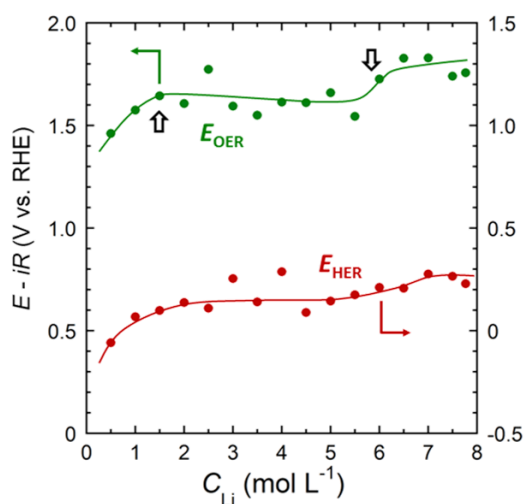


Fig. 2 酸素発生反応開始電位と水素発生反応開始電位の電解質濃度依存性

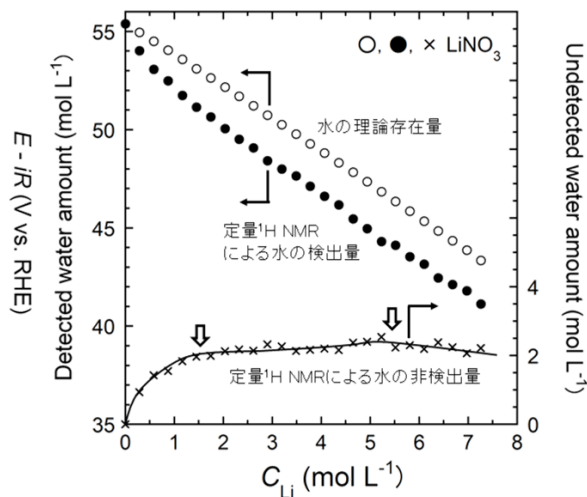


Fig. 3 定量 ^1H NMR による水の検出量と非検出量の電解質濃度依存性

Fig. 3 に定量 ^1H NMR による水の検出量と非検出量の電解質濃度依存性を示した。 E_{OER} が上昇する $0 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ の間では、溶質である Li^+ イオン濃度の上昇による水和水の増大に伴って水の非検出量が上昇している。 1.5 mol/L 付近において水の非検出量の増加が緩和されており、このことから LiNO_3 は 1.5 mol/L において SSIP を形成することで前述の通り水の活量の減少が抑制され、 E_{OER} 上昇が抑制されと考えられる。また、 E_{OER} が再上昇する 5.5 mol/L 付近では水の非検出量がわずかではあるが減少に転じていることから、CIP の形成が始まり、 Li^+ イオンへの水和水のさらなる解放が開始したと考えられる。

本研究では、電解質として LiNO_3 を用いて CV 測定を行い、電位窓や OER 開始電位を算出した。先行研究から、電位窓は水溶液の濃度が高濃度になることで拡大することが知られていたが、本研究では LiNO_3 の CV 測定結果と定量 ^1H NMR の結果から、イオンペアの生成と電位窓の拡大の関連性について定量的に解明することを目的とせず、 LiNO_3 の CV 測定結果より、OER 開始電位が濃度上昇とともに高くなり、 1.5 mol/L (Fig. 2 内の矢印) までで最大で 0.4 V の OER 開始電位の拡大が確認できた。また、各濃度における OER 開始電位のプロットを見たところ、 1.5 mol/L 付近で、OER 開始電位上昇率が大きく低下し、水和水構造に変化が生じ、イオンペア生成が起こったのではないかと予測できる挙動が確認できた。続いて、定量 ^1H NMR による測定結果から、SSIP や CIP といったイオン対の生成など、溶媒液中の構造変化による水の非検出量の減少が OER 開始電位の拡大抑制が始まる濃度と近い濃度域で起こっており、水和水構造の変化と電位窓拡大の関連性をとらえることが出来た。以上の OER 開始電位の測定、定量 ^1H NMR の結果を分析することで、イオン対や溶媒和構造が電位窓拡大に及ぼす影響を確認できた。

4 生活や産業への貢献および波及効果

水を電解液溶媒とする LIBs に関しては現在、国内外で年間 50 報以上の報告例があるが、大部分が現象論的な結果報告に過ぎず、分子論的な設計指針にまで踏み込んだ研究例はほとんど存在しない。本研究は水の耐電気分解性を著しく低下させるイオンペア生成を平衡論的に抑制すると共に、支持電解質等の添加によって水分子の水素結合ネットワークの脆弱化や水の活量の低減を実現することで、広範な電位窓を有する二次電池用の水系電解液の定量的な分子設計を可能とするものである。可燃性の解決による安全性の向上というキ

ーテクノロジーの実現は、燃焼性により電気自動車への搭載や航空機や船舶での輸送に今もなお規制を受けている現状を打破し、LIBs の一層の普及に大きく寄与するものである。また本研究の知見は、電気化学的な安定性及び安全性の高い水系電解液を実現させ、LIBs はもちろん、Na イオン電池などのポストリチウムイオン電池やキャパシタなどの様々な電気化学デバイスの安全性向上に大きく寄与する。それ以外にも、低環境負荷・低価格かつ高電流効率な電析（電気メッキ）用電解液の開発、さらには溶媒を対象とする定量 NMR の溶液化学やイオン液体化学分野への応用展開が考えられ、以上の観点からも高い発展性を有する。