

水素発生を抑制する水系電解液の設計

(東大院工¹) ○高 晟齊¹・山田 淳夫¹

Electrolyte design to suppress hydrogen evolution (¹*Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo*) ○Seongjae Ko,¹ Atsuo Yamada¹

As an ultra-safe energy storage system, aqueous electrolyte-based batteries have been developed over the past decades. However, the reductive decomposition of electrolyte (hydrogen evolution reaction) has hampered the utilization of low-potential anode materials, which is essential to increase the energy density of batteries. In this presentation, the thermodynamic and kinetic mechanisms to suppress the hydrogen evolution reaction will be discussed based on the salt concentration, liquid structure, cation, and anion dependency of the electrolyte.

Keywords : Aqueous electrolytes; Aqueous batteries; Hydrate melt; Concentrated electrolytes

水を電解液の溶媒として用いる水系二次イオン電池は、火災・爆発の危険性が極めて低く安価であることから、過去 30 年間活発に研究されてきた¹⁾。しかし、純水の熱力学的電位窓は 1.23 V しかないため、3.7 V 程度の作動電圧を示す市販電池に比べ低エネルギー密度であることが問題となっていた²⁾。当研究室ではこの問題を解決するため、極端に高い塩濃度により個々の水分子を孤立させた新たなカテゴリーのイオン伝導性液体「常温熔融水和物 (ハイドレートメルト)」を開発し、高度な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挑んできた。この常温熔融水和物が熱力学的・速度論的に高い酸化・還元耐性を有していることに注目し、3V 級の水系二次イン電池を実現した。

常温熔融水和物の開発において、対アニオン種を選択が重要である。高溶解性、高可塑性、高表面保護被膜(SEI)形成能を持ちながらも、加水分解しにくいアニオン(CF₃SO₃⁻ (OTf), N(SO₂F)₂⁻ (FSI), N(SO₂CF₃)₂⁻ (TFSI), N(SO₂C₂F₅)₂⁻ (BETI))に加え、末端

基に非対称性をもたせることで高い振動自由度と低格子エネルギーにより、より高塩濃度化を可能にするアニオン((SO₂CF₃)(SO₂C₂F₅) (PTFSI), (SO₂CF₃)(SO₂C₃F₇) (HTFSI))を活用しつつ、共晶組成を探索することで、新規な常温熔融水和物群の開発に成功した(図 1)³⁾。

ラマン分光測定と DFT-MD 計算により、これら常温熔融水和物においては、ほぼ全ての水分子がキャリアイオン(Li⁺, Na⁺, K⁺)に電子供与し

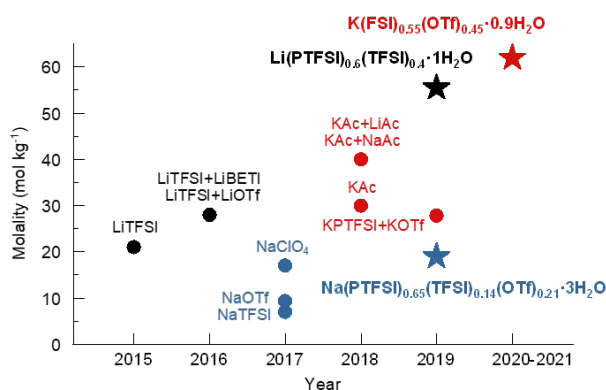


図 1. 常温熔融水和物の位置づけ。対アニオン種の戦略的選択によって超高塩濃度化に成功した。

ながら配位していることにより、水分子間の水素結合ネットワークが切断され、フリーな水分子(クラスター)が存在しない独特な溶液構造を持っていることが明らかになった。

種々の電極における電解液の酸化・還元安定性を Linear sweep voltammetry (LSV)を用い調べた結果、従来の低濃度(1.0 mol L⁻¹)水溶液より 1 V 以上広い電位窓を示した(図 2)。特に、Li 系常温熔融水和物においては、非水系電解液に匹敵する還元耐性を示し、水系電解液中では一切報告例のない Al 電極の Li 合金化・脱合金化反応を初めて観察することに成功した。

一方、電位窓はキャリアイオン依存性を示す。これは、SEI 形成とその維持能に大きなキャリアイオン依存性があることを示唆する。一定電位で還元され、電極表面に塩由来 SEI を形成するものの、イミド塩の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 SEI の機能性が低下することが知られている⁴⁾。例えば、代表的な還元生成物である LiF の水への溶解度は KF より数百倍低い。また、キャリアイオンのルイス酸性が強いほどキャリアイオンが水分子とより強く配位し、水分子をより効率的に孤立させる。従って、Li 系熔融水和物においては、SEI 形成とその維持に有利な環境が形成されることにより、SEI による水の還元反応(水素発生)が大きく抑制され、非水系電解液に匹敵する高い還元耐性を示すと考えられる。

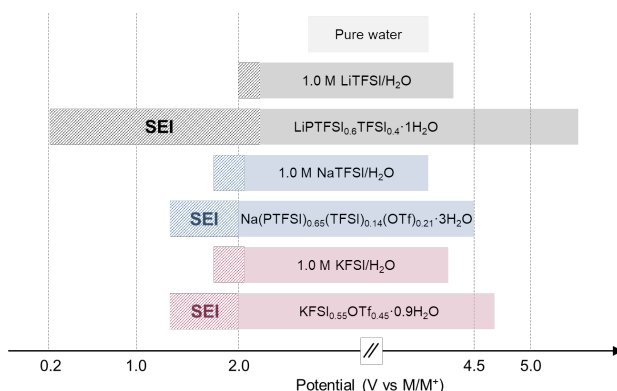


図 2. 常温熔融水和物によって 1 V 以上拡張された電位窓。常温熔融水和物の電位窓はカチオン依存性を示す。

本講演においては、「水分子の孤立」と「高機能性表面保護被膜(SEI)形成」を同時に実現するための熱力学的・速度論的要因を考慮した材料設計指針をより詳細に議論する。

- 1) W. Li et al., *Science*, 264, 5162, 1115-1118 (1994)
L. Suo et al., *Science*, 350, 6263, 938-943 (2015)
- 2) Y. Yamada et al., *Nat. Energy*, 1, 16129 (2016)
- 3) Y. Yamada et al., *Nat. Energy*, 1, 16129 (2016), Q. Zheng et al., *Angew. Chem. Int.*, 58, 1-7 (2019)
S. Ko et al., *Electrochem. Commun.*, 104, 106488 (2019)
S. Ko et al., *Electrochem. Commun.*, 116, 106764 (2020)
- 4) L. Suo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 51, 18670-18680 (2017)
S. Ko et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 49, 45554-45560 (2019)
R. Bouchal et al., *Angew. Chem. Int.*, 132, 16047-16051 (2020)