

水電解質を使用した ナトリウム二次電池に関する基礎研究

所属： 京都大学 工学研究科 物質エネルギー化学専攻

助成対象者：山田 泉

共同研究者：安部 武志、稲澤 信二

概要

二次電池はエネルギーを貯蔵、運搬可能なデバイスであり、エネルギー問題のキーテクノロジーである。中でもリチウムイオン電池は軽量かつ高エネルギー密度を有するが、可燃性の有機溶媒による爆発事故など、さらなる安全性や環境への配慮などが求められている。

本研究では不燃性である水電解質を用い、さらに資源量豊富なナトリウムを利用した二次電池の可能性について調べることを目的とした。水自体が1.2V以上の電圧では分解されてしまうことから、イオン液体の疎水性に着目し、水溶液／疎水性イオン液体／電極という二層電解質界面を構築することで、水の分解の影響を低減できることがわかった。

abstract

Rechargeable batteries are devices that can store and deliver energies, and they are a key technology in energy issues. Although lithium-ion batteries have smaller weight and high energy density, they happen to induce explosion by flammable organic solvents and further safety and environmental considerations are required. In this study, we investigate the possibility of rechargeable batteries with nonflammable water electrolyte and resource-rich sodium. We focused on hydrophobic ionic liquids to prevent the decomposition of water at 1.2V or higher, and

constructed the interface of electrode and two-phase electrolyte of aqueous solution / ionic liquid. In results, the influence of water decomposition at the electrode became lower and that showed possibility of rechargeable batteries with aqueous electrolytes.

研究内容

【背景】

世界的なエネルギー問題が深刻さを増す中、エネルギーを貯蔵、運搬できる二次電池は問題解決のキーテクノロジーとして位置づけられている。更に災害などでライフラインが寸断した際、即座に電力を供給可能なデバイスとして人々の普段の生活の利便性向上のみならず、非常時におけるエネルギーのセーフティーネットとして、その重要性はより深く認識され高い信頼性が求められている。

二次電池の中でも、リチウムイオン電池はその軽量かつ高エネルギー密度を有することから、モバイル機器など様々な用途に向けて開発され、人々の生活において飛躍的な発展をもたらした。しかし同時に深刻な問題点も存在しており、有害な可燃性の有機溶媒を電解液として使用することによる大規模な爆発事故の発生や、有害なフッ素化物による環境への影響も懸念されている。このような課題解決には、電解液に水を用いることが最適と考えられる。水は不燃性であり、中性であれば環境汚染の可能性も極めて低い。しかし、水自体が約 1.2V 以上の電圧では分解されてしまうことから、現行のリチウムイオン電池のような高電圧を得ることは不可能である。現時点でもリチウムイオン電池に水を電解質として適用しようとする研究は国内外でも見られるが、ほぼこの 1.2V を超えることができていないのが現状である。

またリチウム資源の偏在は、エネルギーのセーフティーネットでもある社会的インフラを構築するうえでは、不安定要素であることは否めない。

【目的】

そこで、リチウムの代わりに資源量の豊富なナトリウムを用い、高電圧にも耐えうる水の電解液を使用した二次電池を開発すれば、高い安全性を持ち環境に負荷を与えない、万が一の備えとしてもふさわしい二次電池が実現できると考えた。本研究では、イオン液体の疎水性に着目し、イオン液体と水溶液からなる複合電解質を用い、リチウムイオン、ナトリウムイオン両方に適用可能な $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (チタン酸リチウム) をモデル電極として、水

を電解質に用いるにあたっての基礎検討を行った。

【実験方法】

電極にはゾルーゲル法で作成した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜を用いた。Polyvinylpyrrolidone(PVP)、2-Propanol、Lithium Acetate、Titanium isopropoxide、Acetic Acid をそれぞれ、1:70:1:1:20 で混合し、得られたゾルを金属基板上にスピコート後、大気雰囲気下において 600°C 1 時間焼成により、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜を得た。

電気化学測定には図 1 のような 3 極式セルを用い、試験極に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜電極、複合電解質として 0.3 mol kg^{-1} NaTFSA を溶解した疎水性イオン液体 PP13-TFSA と 1.0 mol dm^{-3} 硫酸ナトリウム水溶液を用い、水溶液 | イオン液体 | 薄膜電極の積層界面を構築した。参照極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt を用いて、対極と参照極は水溶液中に浸漬するように設置し、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。

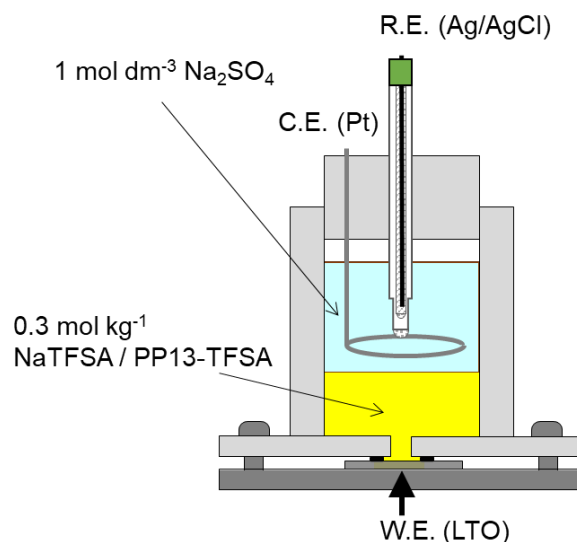


図 1. 複合電解質を用いた 3 極式電気化学セル

【結果】

1. イオン液体中における $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ への挿入脱離反応

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ へのイオンの挿入脱離反応について、リチウムイオン、ナトリウムイオンそれぞれについてイオン液体中で CV 測定を行った結果を図 2 に示す。リチウムイオン、ナトリウムイオンの

両方において、酸化還元ピークが確認され、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に対してリチウムイオン、ナトリウムイオンが可逆的に挿入脱離することが確認された。

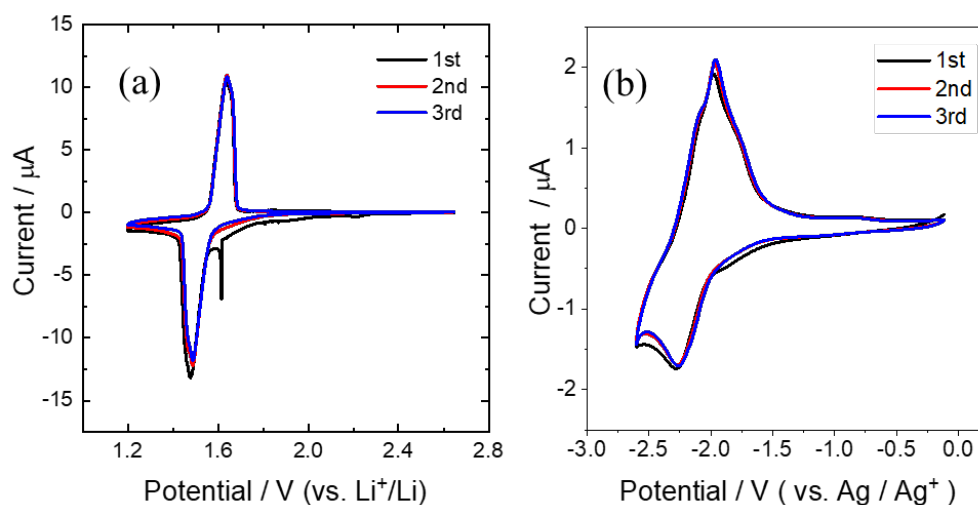


図 2. イオン液体中での (a) リチウムイオン、(b) ナトリウムイオンの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ におけるサイクリックボルタモグラム

2. 複合電解質における $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ への挿入脱離挙動

疎水性イオン液体／水溶液の複合電解質を用いた系での $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ へのイオンの挿入脱離反応について CV 測定を行った結果を図 3 に示す。リチウムイオ

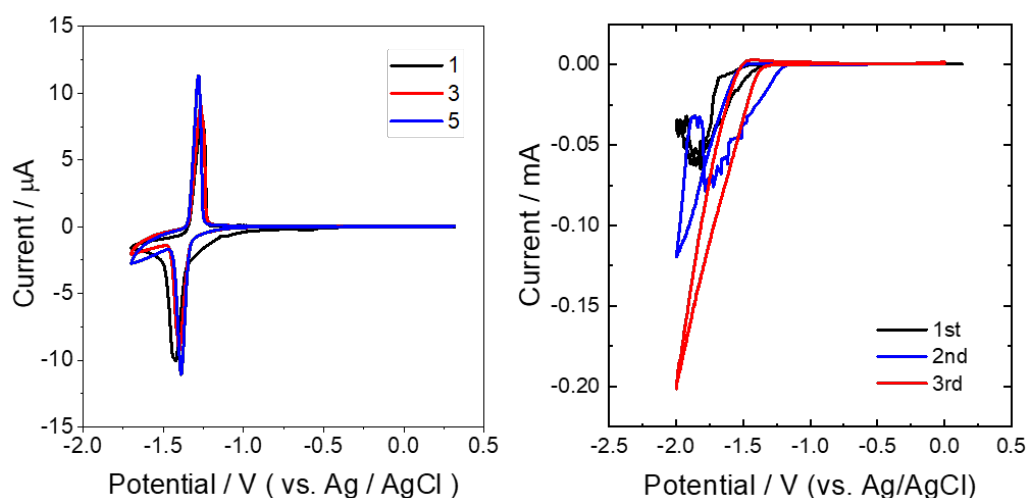


図 3. 複合電解質中での (a) リチウムイオン、(b) ナトリウムイオンの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ におけるサイクリックボルタモグラム

ンについては、イオン液体中で見られていたような酸化還元ピークが再び確認され、水溶液を用いた複合電解質中でも $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ への挿入脱離反応が可逆的に進行することが示された。それに対し、ナトリウムイオンではイオン液体中で観測されたような酸化還元ピークは現れず、かわりに大きな還元ピークのみが生じた。これは電極上における水の分解による水素発生に由来するピークであると考えられ、ナトリウムイオンの場合は複合電解質中に存在する水分子の影響がより甚大であることを示している。

3. 複合電解質中の水の存在

ナトリウムイオンにおける複合電解質中での $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ への挿入脱離反応を、水の分解反応が阻害する点について、複合電解質中における水分子の存在について検討した。図 4 に示すように 3 種類の存在が考えられる。①は疎水性イオン液体に最初から存在する水分子、②は水溶液相からイオン液体相へ拡散してくる水分子、③は金属カチオンを溶媒和したまま電極上へ侵入してくる水分子である。これらのうち、①と②は疎水性イオン液体であっても平衡に達するまでは侵入を阻止することは不可能であるが、これらはそれほど多大な影響は及ぼしていないことが分かっている。これに対し、一番大きな影響を与えるのが③の溶媒和水である。キャリアイオンを溶媒和したまま電極界面までやってくるため、水分子の分解反応の可能性が非常に高くなると考えられる。そこで、この③をコントロールするために、溶媒和状態と集電体金属に着目した。

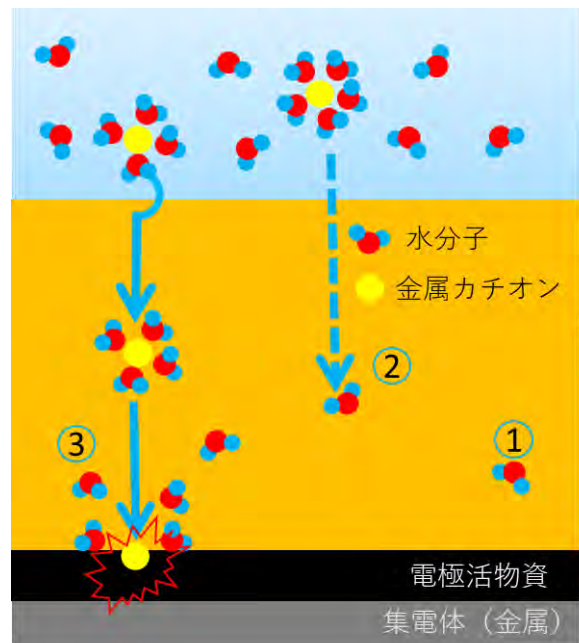


図 4. 複合電解質中での水分子の存在モデル

4. 複合電解質中の水のコントロール

溶媒和状態を変化させるために、クラウンエーテルを使用した。クラウンエーテルは水分子よりも強く金属イオンに配位すると考えられるため、溶媒和構造にクラウンエーテルを導入することで変化を調べた。リチウムイオンの系で、複合電解質を構成する水溶液にリチウムイオン：12-crown-4 ether = 1 : 1 となるように添加し、CV 測定を行った。その結果、水素発生が起こるまでのサイクル数は、クラウンエーテルを添加しない場合と比べて増大したことから、金属イオンに溶媒和して複合電解質界面を横断してくる水分子が、電極上での水の分解へ多大な影響があることが示唆された。このことから、溶媒和状態をコントロールすることが水溶液を電解質として用いる際の重要な設計指針の一つであると考えられる。

また、水の分解反応は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 自身よりも集電体金属で起こっている可能性が高いと考え、集電体金属上での水素発生に着目し、より水素発生過電圧が大きな金属を用いることを検討した。白金や金、ニッケルなどさまざまな金属を電極として、水溶液中で CV 測定を行い、水素発生の還元電流が大きく流れ始める電位を調べた。その結果、白金や金は非常に貴な電位であったのに対し、チタンは非常に卑な電位で水素発生が始まることがわか

った。そこで、チタンを集電体基板とし、このチタン上に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜を作成したものを電極として複合電解質において CV 測定を行った。その結果、白金を集電体金属とした場合に比べて、チタンを用いた場合は水素発生までのサイクル数が大幅に増加することがわかった。このことより、電極側においては集電体金属の水素過電圧を考慮することが重要であることが示唆された。

【まとめ・今後の展望】

水溶液を使用した複合電解質の系でリチウムイオン、ナトリウムイオンの二次電池に対する基礎検討を行った。疎水性のイオン液体／水溶液という複合電解質はリチウムイオンの系では非常に有効であったが、ナトリウムイオンの系では現段階では不十分であった。リチウムイオンに比べて、ナトリウムイオンは水に対してよりセンシティブであると思われる、電解質ではその溶媒和構造を変化させること、電極においては集電体金属の水素過電圧に着目することなどが鍵になると思われる。

今後は、複合電解質の疎水性の向上や、電極表面を修飾するなどの方法で、ナトリウムイオンの水を用いた二次電池の実現を目指していきたい。

最後に本研究は住友電工グループ社会貢献基金によって行われた。ここに深く謝意を表する。

引用文献

T. Fukutsuka, H. Miwa, K. Miyazaki, T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **163**(13)A2497-2500(2016)

本助成に関わる成果物

[論文発表]

なし

[口頭発表]

1. 山田泉, 稲澤信二, 宮原雄人, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志 「イオン液体-水溶液複合電解質中における負極へのナトリウムイオン挿入脱離挙動の検討」, 第 59 回電池討論会, 大阪
2. 稲澤信二, 山田泉, 宮原雄人, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志 「イオン液体-水溶液複合電解質中におけるナトリウムイオン電池に関する基礎検討」, 電気化学会第

86 回大会，京都

3. 山田泉，稲澤信二，近藤靖幸，横山悠子，宮原雄人，宮崎晃平，安部武志「イオン液体－水溶液複合電解質中における負極へのナトリウムイオン挿入脱離挙動の検討」，第 60 回電池討論会，京都

[ポスター発表]

なし

[その他]

なし