

アルカリ金属水和融体の多様性と高度電解液機能

023

Variety and superior electrolyte functions of alkali-metal-based hydrate melt

山田淳夫 yamada@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

東京大学工学系研究科、京都大学 ESICB

1. はじめに

次世代蓄電池においては、高エネルギー密度化等の電池としての基本性能はもちろん、価格破壊、超生産性、耐久性、資源・環境・毒性・火災の4大リスクの絶対回避といった、長期視点からの重要項目が議論されることが増えており、これらに資する新材料の開発が望まれる。

特に、自然界に豊富に存在する水を電解液に適用できれば、原材料費の圧縮や高度な安全性の実現はもちろん、リチウムイオン電池では必須となっている、生産工程における厳密な禁水環境(ドライルーム)を撤廃することができるため、設備投資及びその維持費の観点からも理想的である¹。

しかし、言うまでもなく水は有機溶媒と比べて電圧耐性が極めて低く、低い電圧でも水素と酸素に電気分解されてしまうことが最大の課題であった。

2. 濃厚塩電解液の科学と水和融体への展開

塩高濃度化というシンプルな施策により、電解液中の溶媒分子、カチオン、アニオンの配列と相互作用が大きく変調されることで、LUMOの主構成電子軌道が溶媒からアニオンに転換する。このことは、負極上に分解生成する保護皮膜の主要構成化学成分に対しても、溶媒由来からアニオン由来への転換を誘引する。特にイミドアニオン由来の保護皮膜は素性が極めて良好なためエチレンカーボネートが必須溶媒ではなくなり、これまで適用できなかった様々な塩と溶媒の組み合わせ、ひいては多様な機能設計が可能となった。この知見をきっかけに、ここ数年間で多くの超機能が集中的に見いだされ、現在も報告が相次いでいる²。

この設計戦略を水溶液系に適用した際の電位窓拡張効果は著しく、Water in Salt およびその高濃度極限系である水和融体と称される材料群に対し、新たな研究領域が創成されている。我々は、水と特定のリチウム塩 2 種を一定の割合で混合することで、一般的には固体となるリチウム塩二水和物が常温で安定な液体、つまり水和融体として存在することを、 $\text{Li}(\text{TFSI})_{0.7}(\text{BETI})_{0.3} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ において初めて見出した¹。

3. 電位窓拡張効果

最初に発見した上記水和融体は、通常 1.2 V の電圧で水素と酸素に分解する水を使っているにも関わらず、3 V 以上の高い電圧をかけても分解しない¹。

水分子クラスターが消滅し、リチウムイオンの強いルイス酸性がすべての水分子とアニオン分子に作用することで、電

子状態が大幅に変調され、以下の各機構で電位窓が拡張する¹。(1) HOMO 準位低下により酸化(酸素発生)限界が熱力学的に大幅に高電位シフトし、(2) LUMO のアニオン転換により形成する超機能保護皮膜により還元(水素発生)限界が速度論的に著しく低電位シフトする。

4. 多様性~新材料“群”とその可能性

リチウム水和融体の発見に続き、その多様性と超機能を深耕する上で、非対称イミドアニオンの高い振動自由度による液相安定化に注目した。独自に設計・合成した単水和型リチウム水和融体においては、アルミニウム電極の可逆的リチウム合金化・脱合金化反応(対リチウム 0.3 V)も確認され、電位窓は 4V 超に拡大した。ナトリウム・カリウム系水和融体も複数見いだしており、アルカリ金属水和融体が新物質“群”として位置づけられる多様性を有し、機能開拓の対象として大きな可能性を秘めていることが示された³。

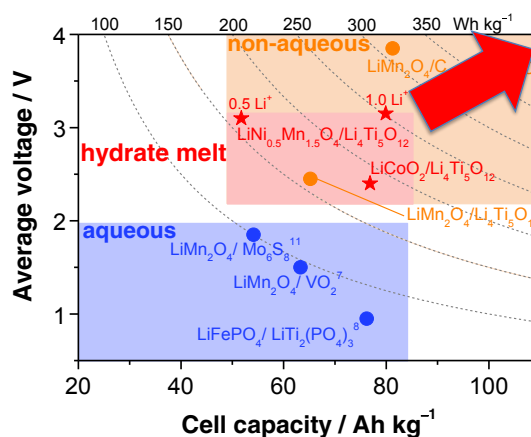


図 水和融体が実現する電池性能領域

[共著者(所属)]

山田裕貴(東京大学工学系研究科、京都大学 ESICB)

[関連プロジェクト]

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>触媒・電池材料拠点

[参考文献]

[1] Nature Energy, 1, 16129 (2016)

[2] Nature Energy, 4, 269 (2019)

[3] Angew. Chem. Int. Ed., 58, 14202 (2019)

[関連WEB]

[1] <http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/newsjp/1744/>

[2] <http://www.yamada-lab.t.u-tokyo.ac.jp/newsjp/2385/>