

非水系電解質を用いた プロトン二次電池の開発

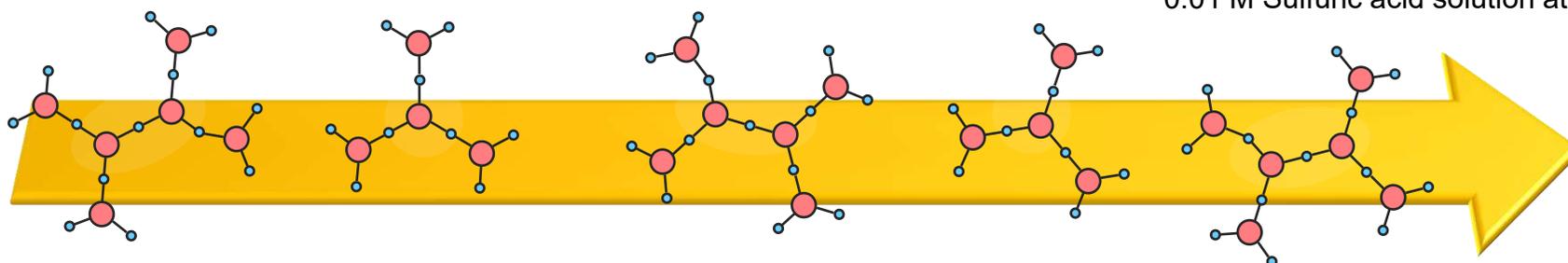
信州大学 工学部 物質化学科
准教授 清水 雅裕

2024年8月1日

プロトン(ヒドロニウムイオン)活用

	Abundance in Earth's crust / %	Cost	Ionic radius / pm	Potential / V vs SHE	Molar conductivity / 10^{-4} S m ² mol ⁻¹	Diffusion coefficient / 10^{-5} cm ² s ⁻¹
Li	0.002	High	76	-3.045	38.69	1.03
Na	2.3	Low	102	-2.710	50.11	1.33
K	2.1	Low	138	-2.930	73.48	1.96
Mg	2.3	Low	89	-2.370	106.12	0.71
H ₃ O ⁺	-	Low	100	0 (H ⁺ /H ₂)	349.65	9.31

0.01 M Sulfuric acid solution at 25 °C



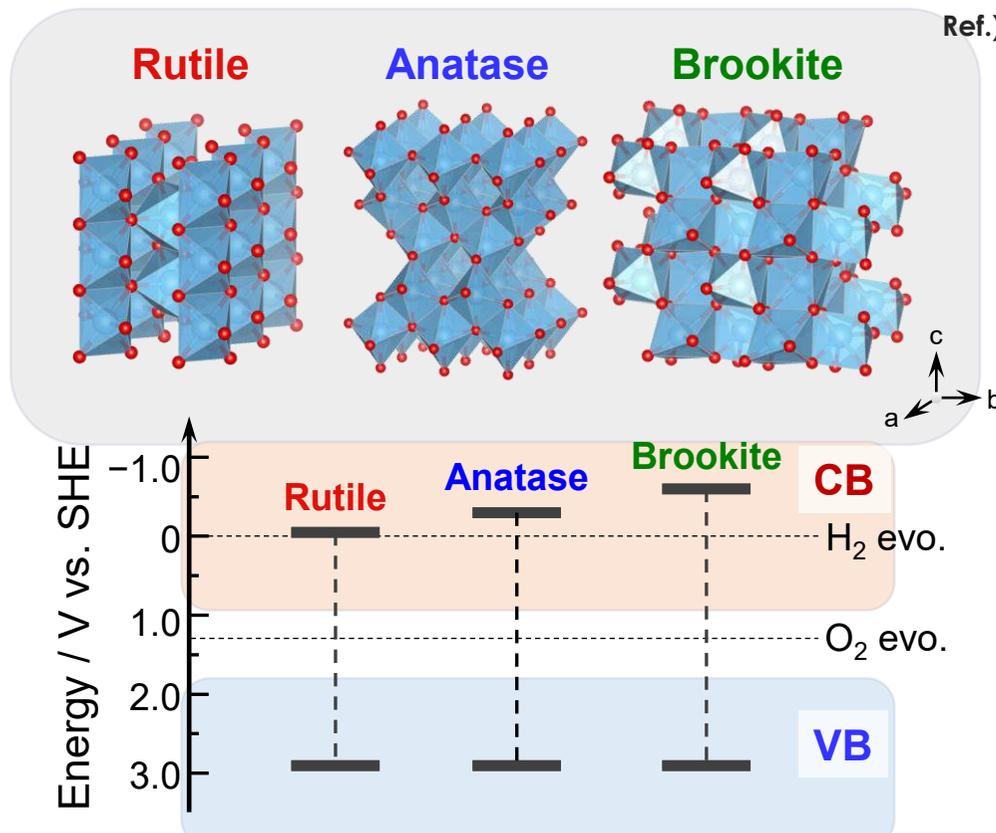
Grötthuss機構に基づく高速なH⁺伝導により、
電気二重層キャパシタに匹敵する高出力とそれを凌ぐ充放電容量が見込める。

正・負極活物質の候補

Active Material	Composition after full Protonation ($H_xM_yO_z$)	Reversible capacity / mA h g ⁻¹	Reaction potential / V vs. SHE	Electrolyte	Ref.
MoO ₃	H _{0.88} MoO ₃	152 (5C)	-0.15~+0.3	1 M H ₂ SO ₄	1,2,3,4
VO ₂	HVO ₂ (H ⁺ /Zn ²⁺)	272	-0.6~+0.54	1 M ZnSO ₄	5,6
WO ₃ (·nH ₂ O)	(H ₃ O ⁺) _{0.17} -WO ₃	90	-0.3~+0.3	0.1 M H ₂ SO ₄	7,8,9
MnO ₂	H _{1.57} Mn ₂ O ₄	281	+0.3~+1.0	2 M ZnSO ₄ /0.1 M MnSO ₄	10
ZnFe-PBA	-	78	+0.8~+1.3	1 M H ₃ PO ₄ /MeCN	11
PTCDA	(H ₃ O ⁺) ₂ -PTCDA	85	-0.35~-0.1	1 M H ₂ SO ₄	12
A-TiO ₂	H _{0.45} TiO ₂	150	-1.0~-0.76	1 M acetate buffer	13,14
H ₂ Ti ₃ O ₇	(H ⁺) _{0.8} H ₂ Ti ₃ O ₇	80	-0.8~-0.4	1 M H ₂ SO ₄	15
R-TiO ₂	H _{0.3} TiO ₂	100	-0.9~-0.42	Buffer solution	16 Our study
TiNb ₂ O ₇	H _{0.8} TiNb ₂ O ₇	80	-1.7~-1.25	Protic ionic liquids	17 Our study

1) C. Yan et al., *Angew.Chem. Int.Ed.*, 57 (2018) 11569.; 2) Guo et al., *Cell Rep.*, 1 (2020) 100225.; 3) A. Yamada et al., *Adv. Mater.*, 34 (2022) 2203335.; 4) X. Ji et al., *Angew.Chem. Int.Ed.*, 10 (2020) 2000968.; 5) M. Wagemaker et al., *Adv. Energy Mater.*, 9 (2019) 1900237.; 6) V. Balland et al., *Adv. Energy Mater.*, 10 (2020) 2000332.; 7) X. Ji et al., *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 11556.; 8) V. Augustyn et al., *Chem. Mater.*, 29 (2017) 3928.; 9) V. Augustyn et al., *ACS Nano*, 12 (2018) 6032.; 10) S. Dai et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, 3 (2020) 319.; 11) X. Ji et al., *Angew.Chem. Int.Ed.*, 59 (2020) 22007.; 12) X. Ji et al., *Angew.Chem. Int.Ed.*, 56 (2017) 2909.; 13) V. Balland et al., *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 10325.; 14) V. Balland et al., *Chem. Mater.*, 33 (2021) 3436.; 15) V. Augustyn et al., *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020) 412.; **16,17) J. Phys. Chem. C, 127 (2023) 17677.**

ルチル型TiO₂のプロトン二次電池特性



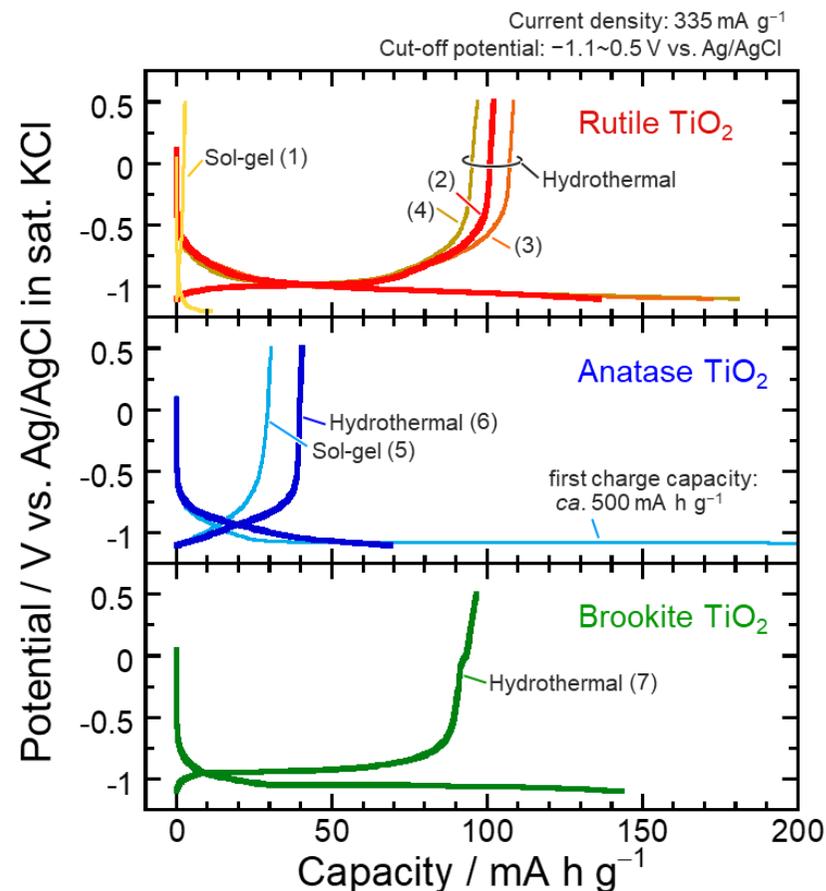
Refs.) J. Yu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 20382.

V. Balland et al., *Chem, Mater.*, 33 (2021) 3436.

これまでに伝導帯準位と関連する結晶構造に着目し、**Anatase**を含む、**Rutile**、**Brookite**型TiO₂のプロトン吸蔵-放出特性について検討してきた。

水熱合成により得られた種々TiO₂を作り分け、それらを用いた合剤電極により電極特性を評価した。

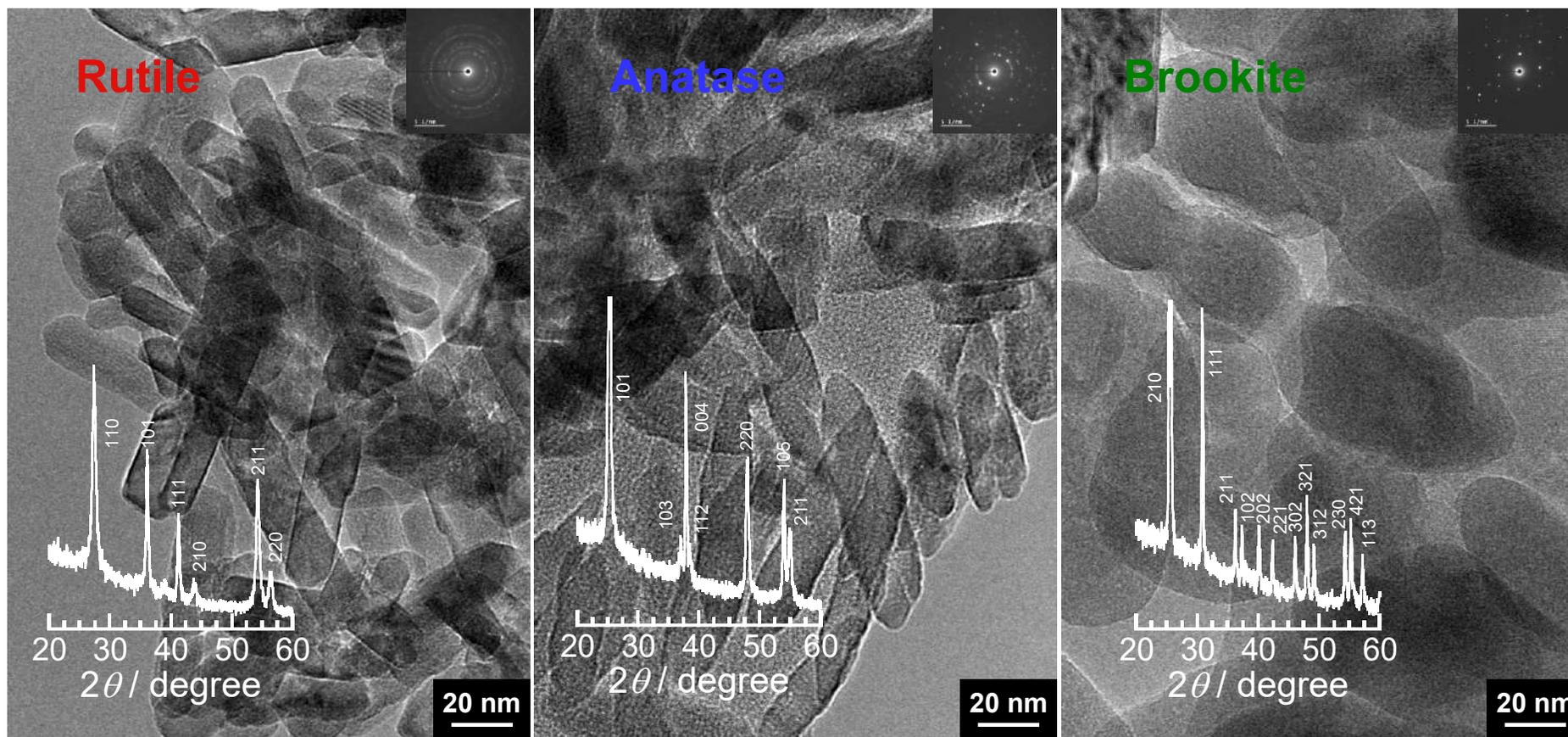
Ref.) M. Shimizu, D. Nishida et al., *J. Phys. Chem.*, 127 (2023) 17677.



結晶構造に関わらず、サブミクロン以下の粒子では、プロトン吸蔵-放出活性が得られた。

RutileTiO₂が**Brookite** および **Anatase**よりも高い充放電容量を示すことが明らかとなった。

ルチル型TiO₂の合成



比表面積: 69 m² g⁻¹

比表面積: 80 m² g⁻¹

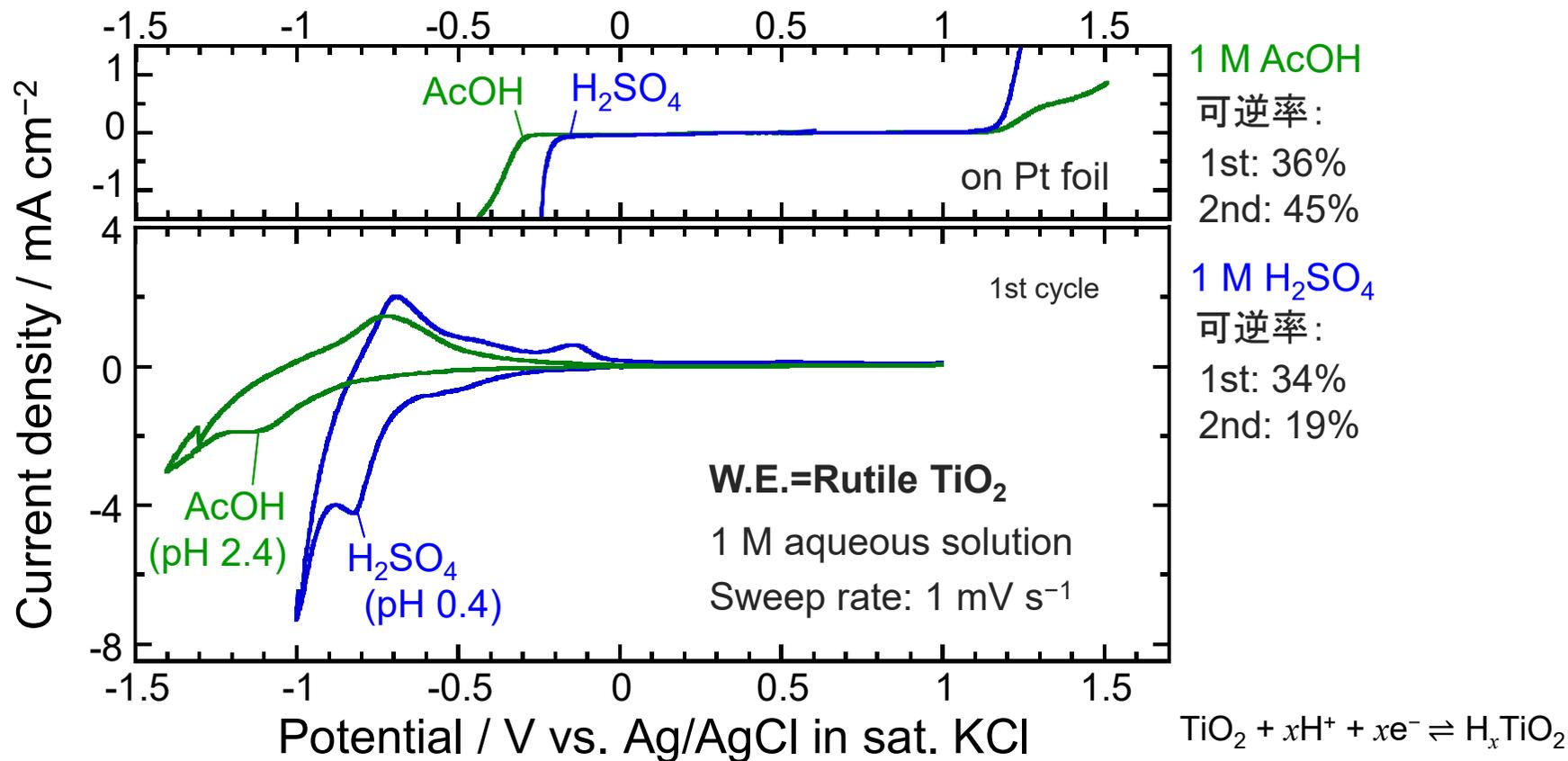
比表面積: 27 m² g⁻¹

いずれも不純物のない, 単相として Rutile, Anatase, Brookite TiO₂ を得た.

Rutile, Anatase : 単結晶・紡錘状TiO₂. いずれも 約 20 nm × 50 nm

Brookite : 丸みを帯びた楕円状粒子. 約 60 nm × 70 nm

不可逆的なH₂発生による可逆率の低下

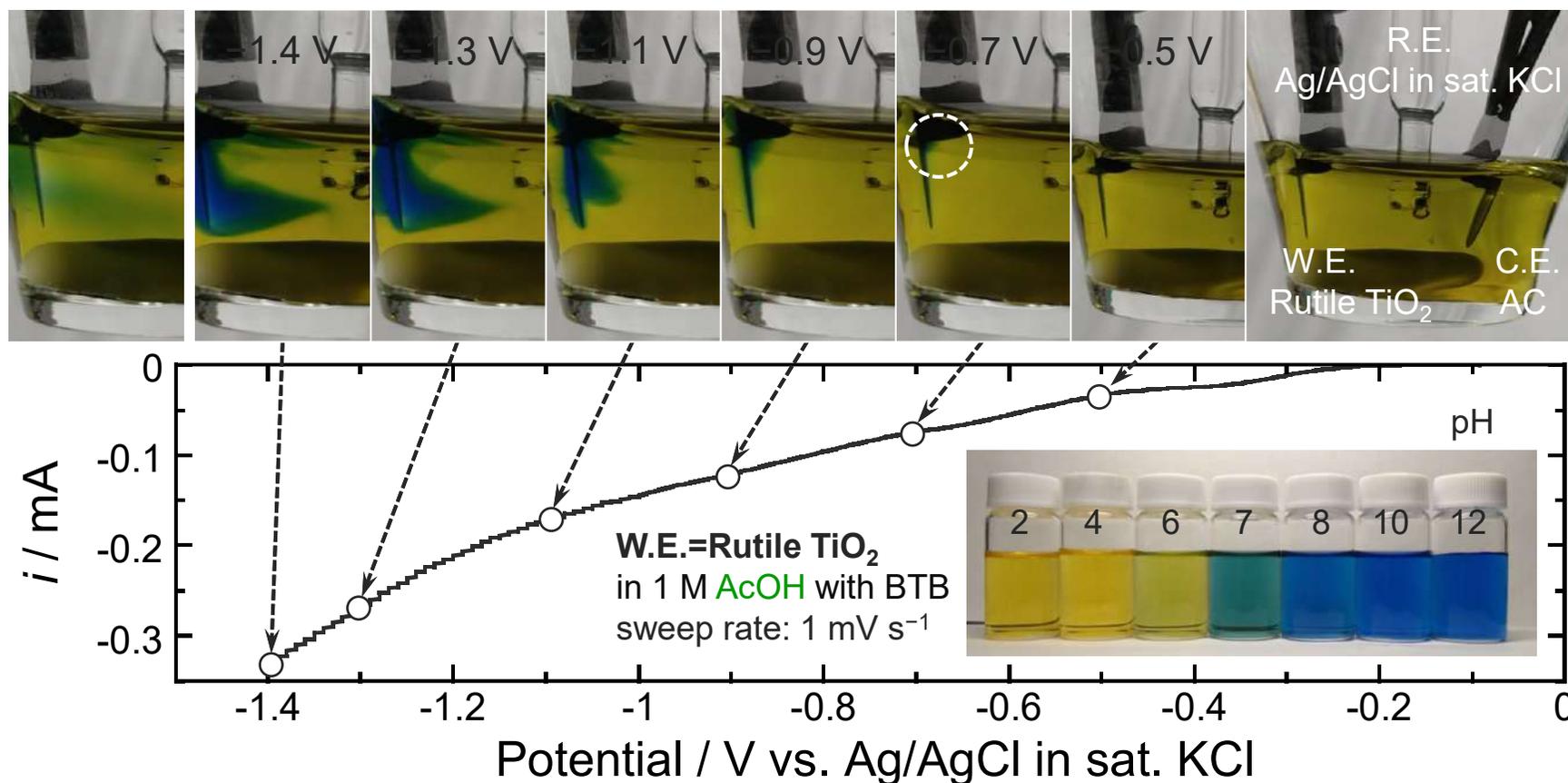


還元耐性: AcOH > H₂SO₄ (concentration: 1 mol dm⁻³)

1 M H₂SO₄ : 不可逆的なH₂発生が支配的であり、可逆率が極めて小さい。

1 M AcOH : 反応電位は負側であったものの、H₂SO₄よりも高い可逆性を示した。

非電気化学的に脱離するプロトン

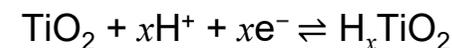
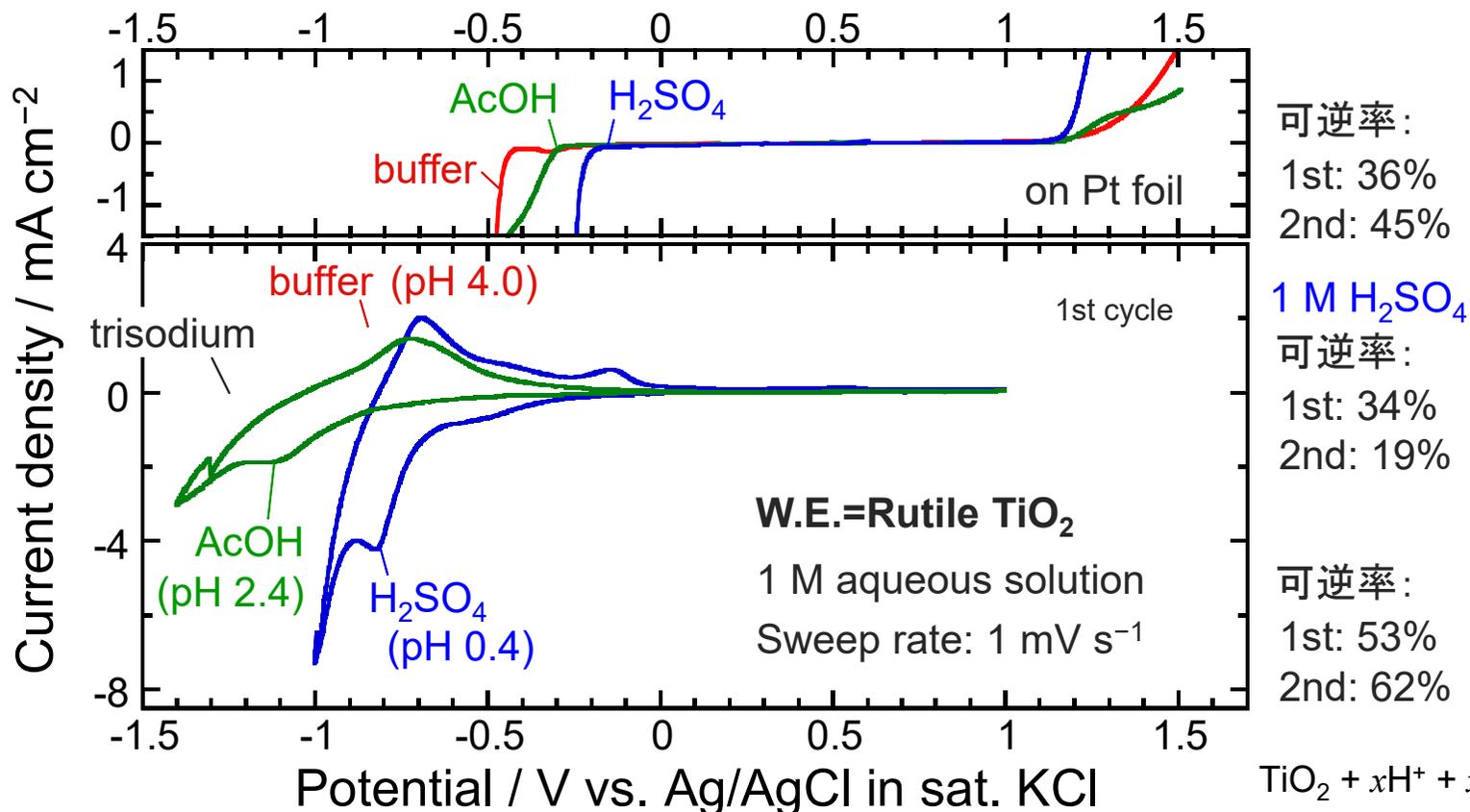


1 M AcOH : Rutile TiO₂へのH⁺挿入とともに、不可逆的なH₂発生が進行した。

-0.7 V vs. Ag/AgCl からH₂発生にともなう電極界面でのpHの局所の上昇を確認した。

$[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + 1/2e^- \rightarrow 1/2\text{H}_2 + (n+1)\text{H}_2\text{O}$ 広い領域でpHの上昇が見られた。

従来技術：緩衝液（電解液）



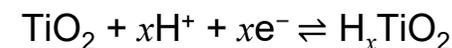
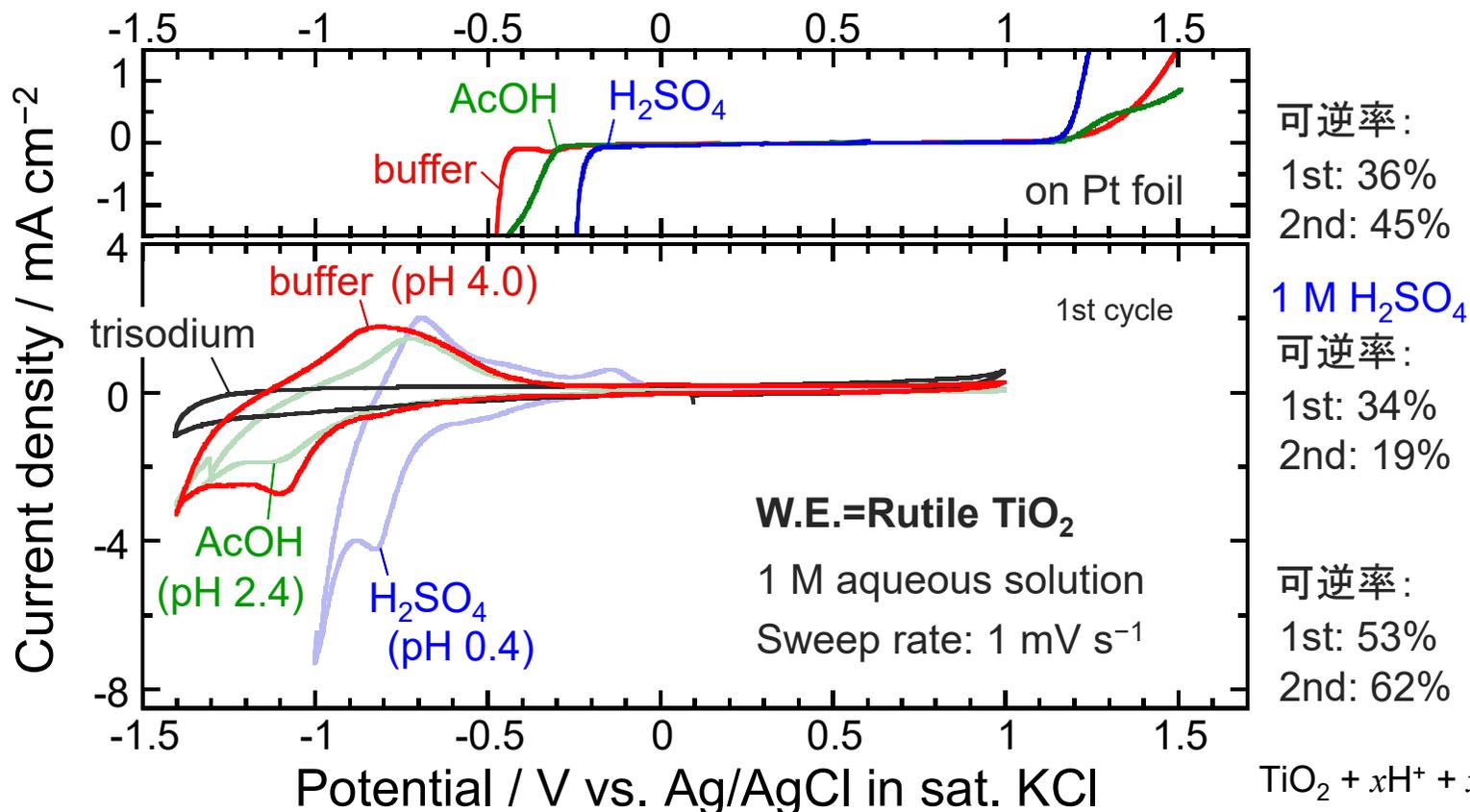
$$E = E^\circ + \frac{RT}{xF} \ln \frac{[\text{TiO}_2][\text{H}^+]^x}{[\text{H}_x\text{TiO}_2]}$$

1 M Buffer solution (citric acid / trisodium citrate) :

H⁺活量に依存してH₂SO₄と比較して反応電位は負側であったものの、H⁺挿入－脱離において最も高い可逆率が得られた。

電極界面において局所的なpH上昇は AcOH系 ほど大きくなかった。

従来技術：緩衝液（電解液）



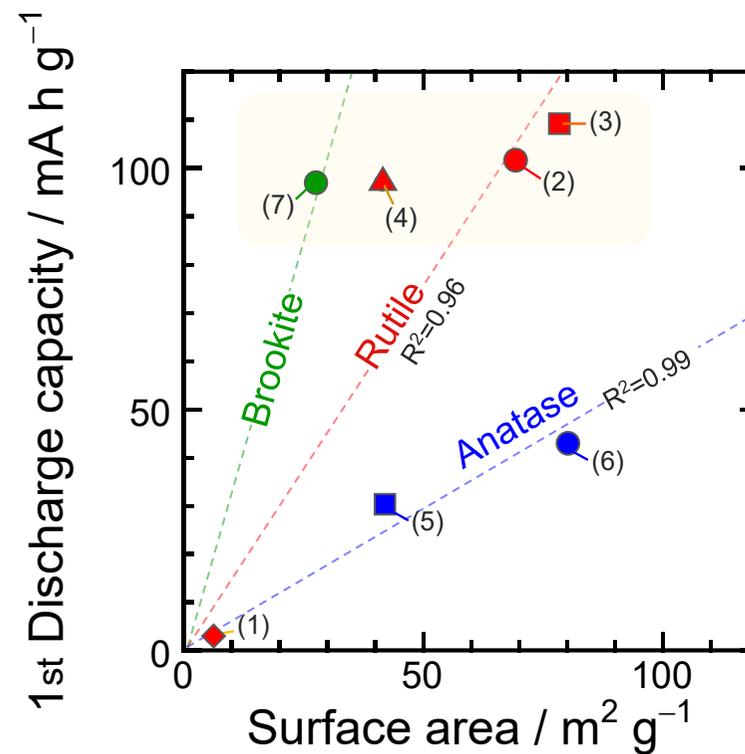
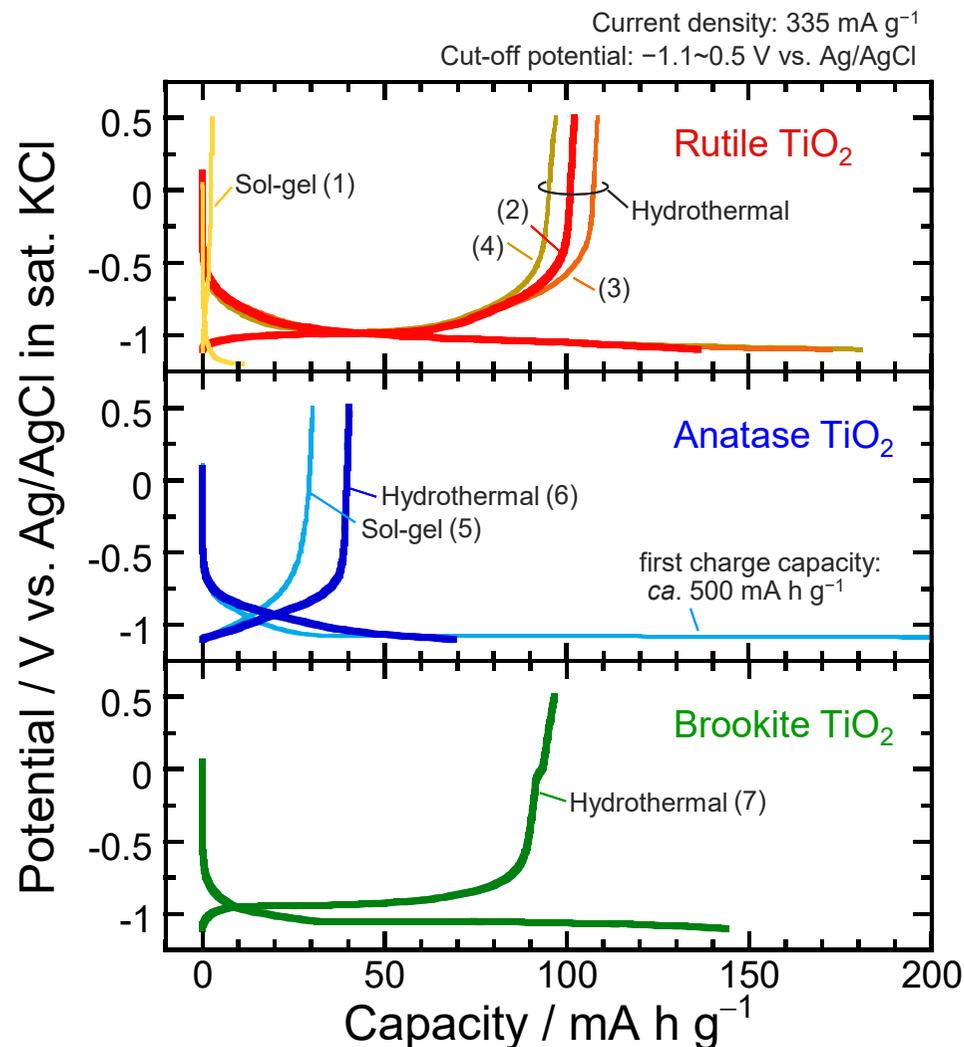
$$E = E^\circ + \frac{RT}{xF} \ln \frac{[\text{TiO}_2][\text{H}^+]^x}{[\text{H}_x\text{TiO}_2]}$$

1 M Buffer solution (citric acid / trisodium citrate) :

H⁺活量に依存してH₂SO₄と比較して反応電位は負側であったものの、H⁺挿入－脱離において最も高い可逆率が得られた。

電極界面において局所的なpH上昇は AcOH系 ほど大きくなかった。

TiO₂のプロトン二次電池負極特性



水熱合成により得られた微細なTiO₂粒子において, **Rutile**型TiO₂では比表面積に関わらず可逆容量が大きい.

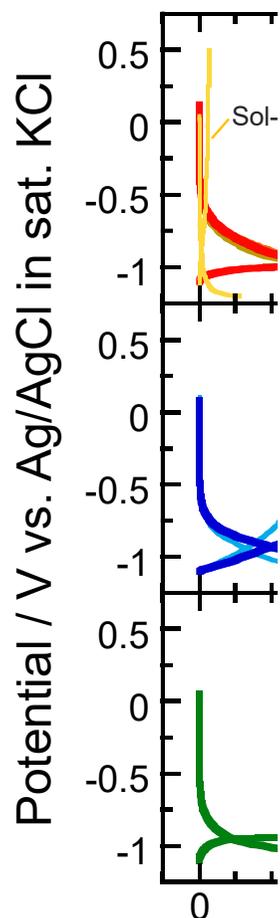
充電10 mA h g⁻¹ 到達電位: -0.80 V (**Rutile**) > -0.85 V (**Anatase**) > -0.96 V (**Brookite**)

Rutile型TiO₂: 100 mA h g⁻¹ の可逆(H⁺脱離)容量が得られた. H₂発生が低減した.

TiO₂

定電流充電中における不可逆的なH₂発生

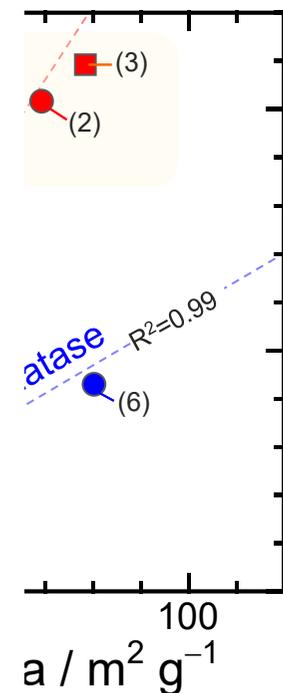
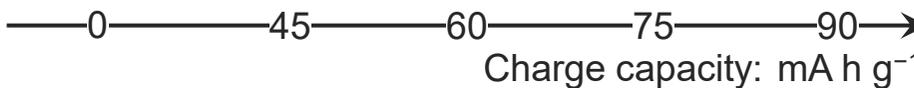
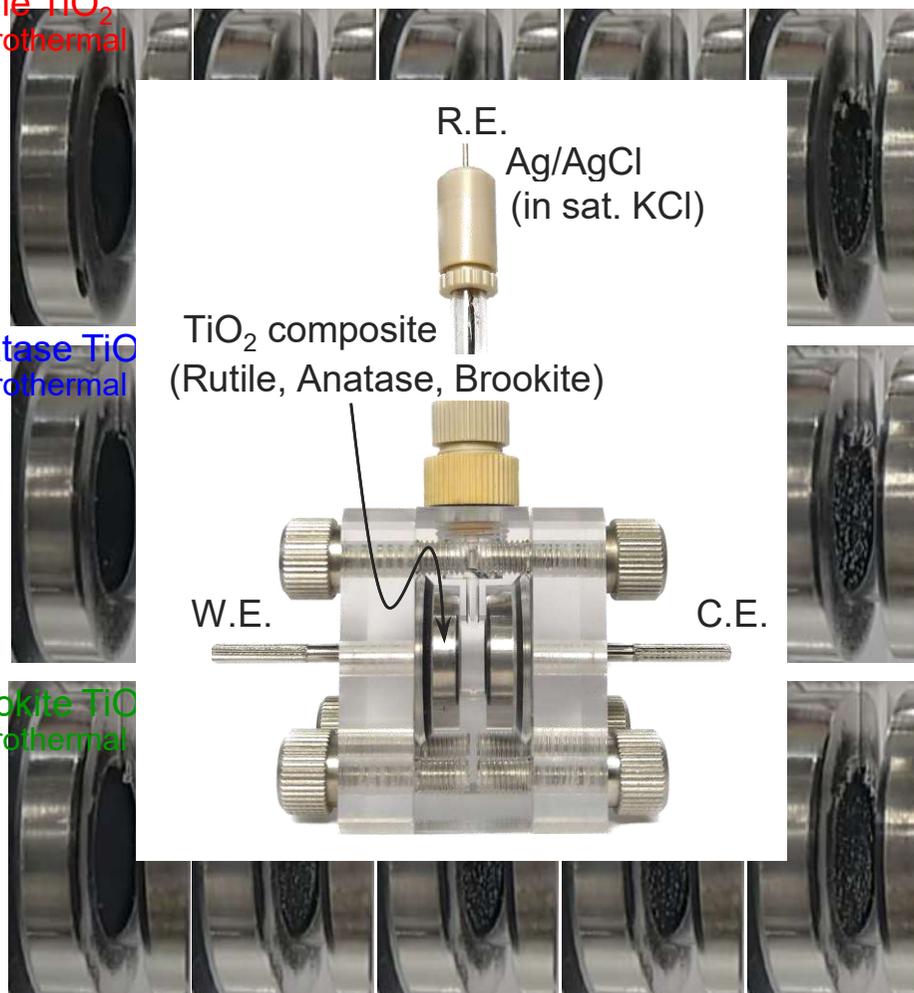
特性



Rutile TiO₂
Hydrothermal

Anatase TiO₂
Hydrothermal

Brookite TiO₂
Hydrothermal



いた微細なTiO₂
型TiO₂では比
容量が大きい。

Δ V (Brookite)

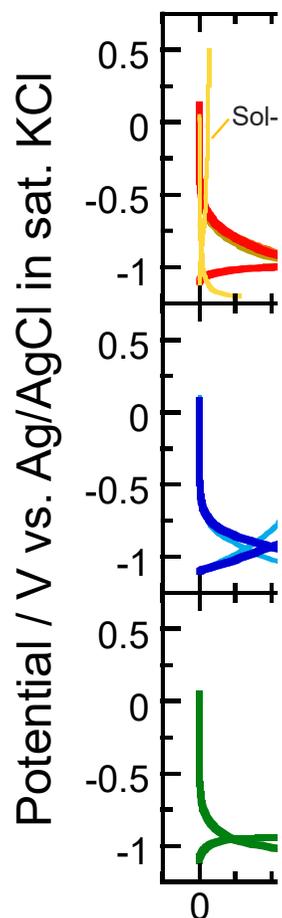
充電10 mA h g

Rutile型TiO₂: 100 mA h g⁻¹ の可逆(H⁺脱離)容量が得られた。H₂発生が低減した。

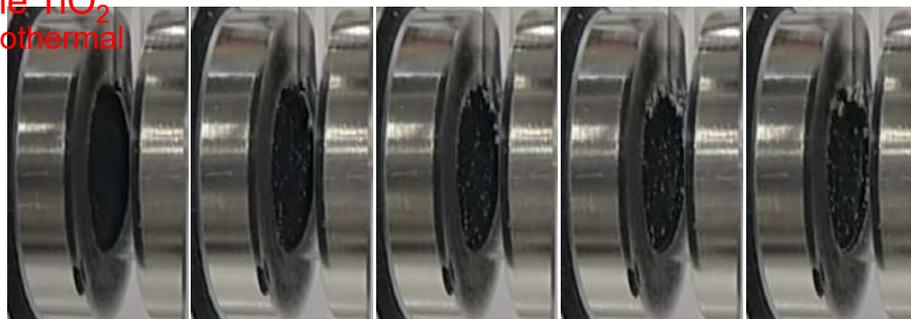
TiO₂

定電流充電中における不可逆的なH₂発生

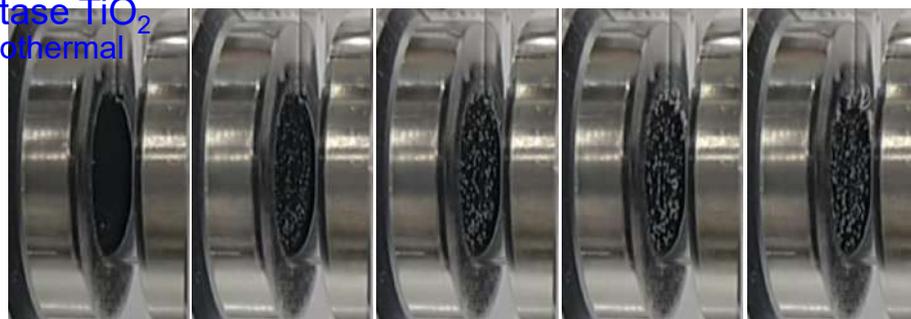
特性



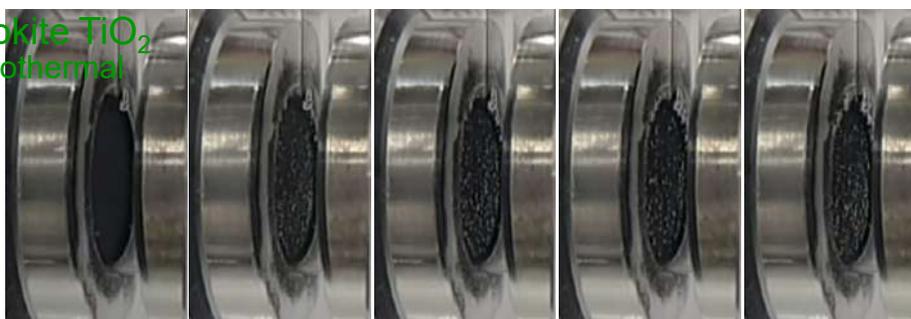
Rutile TiO₂
Hydrothermal



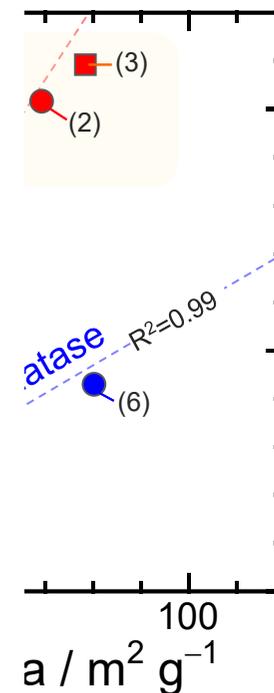
Anatase TiO₂
Hydrothermal



Brookite TiO₂
Hydrothermal



0 45 60 75 90
Charge capacity: mA h g⁻¹



いた微細なTiO₂
型TiO₂では比
逆容量が大きい。

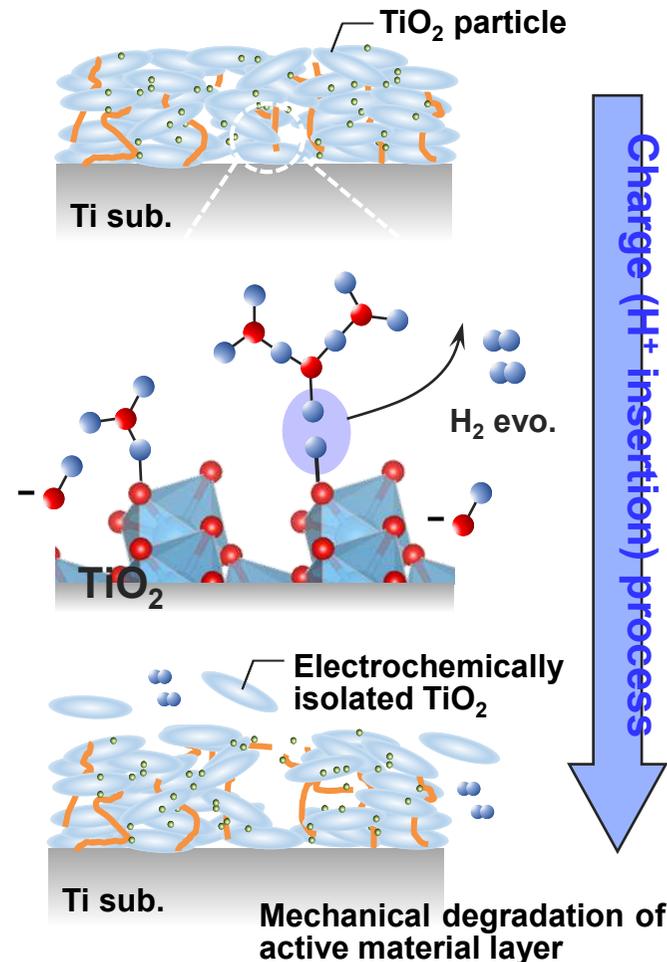
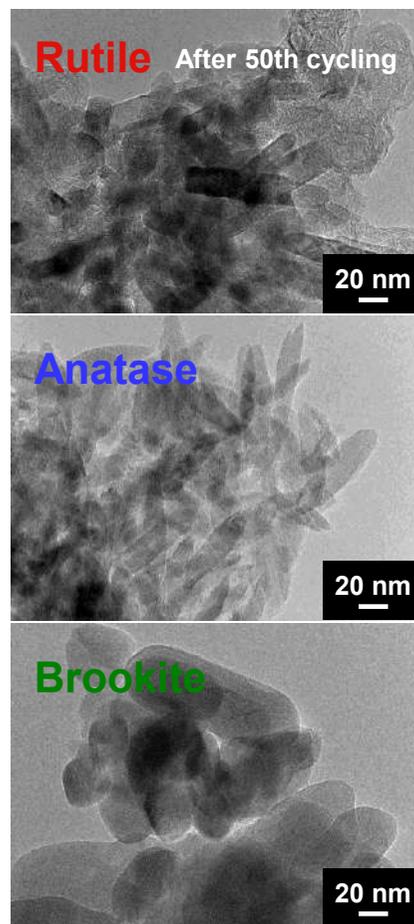
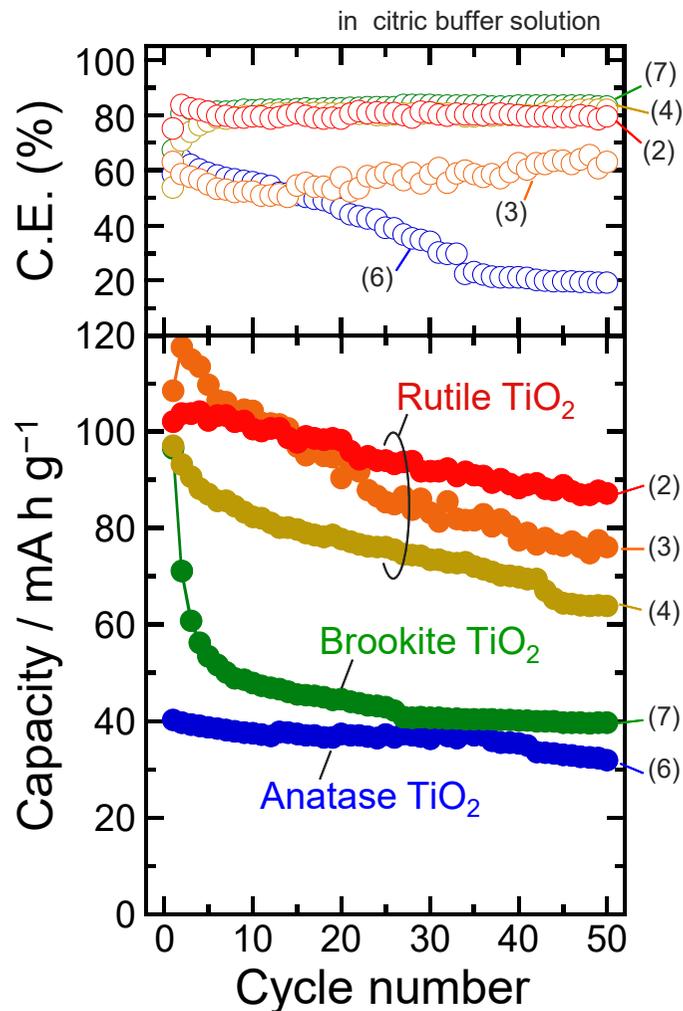
3 V (Brookite)

充電10 mA h g

Rutile型TiO₂: 100 mA h g⁻¹ の可逆(H⁺脱離)容量が得られた。H₂発生が低減した。

H₂発生による電極の機械的耐久性低下

Ref.) M. Shimizu, D. Nishida et al., *J. Phys. Chem.*, 127 (2023) 17677.



Rutile型TiO₂はAnatase, Brookiteよりも高い電極性能を示した(87 mA h g⁻¹ / 50th).
しかしながら, 競争的に生じるH₂ガスによって合剤電極の機械的耐久性が低下(容量劣化).

新技術：反応電位のアップシフトに向けて

非晶質TiO_xの合成

Ref.) M. Ota et al., Chem. Lett., 45 (2016) 1285.

Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (TTIP) 10 mL を
50 mLの THF と混合した。

Amorphous TiO_x (THF)

Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (TTIP) 10 mL を
50 mLの EtOH と混合した。

Amorphous TiO_x (EtOH)

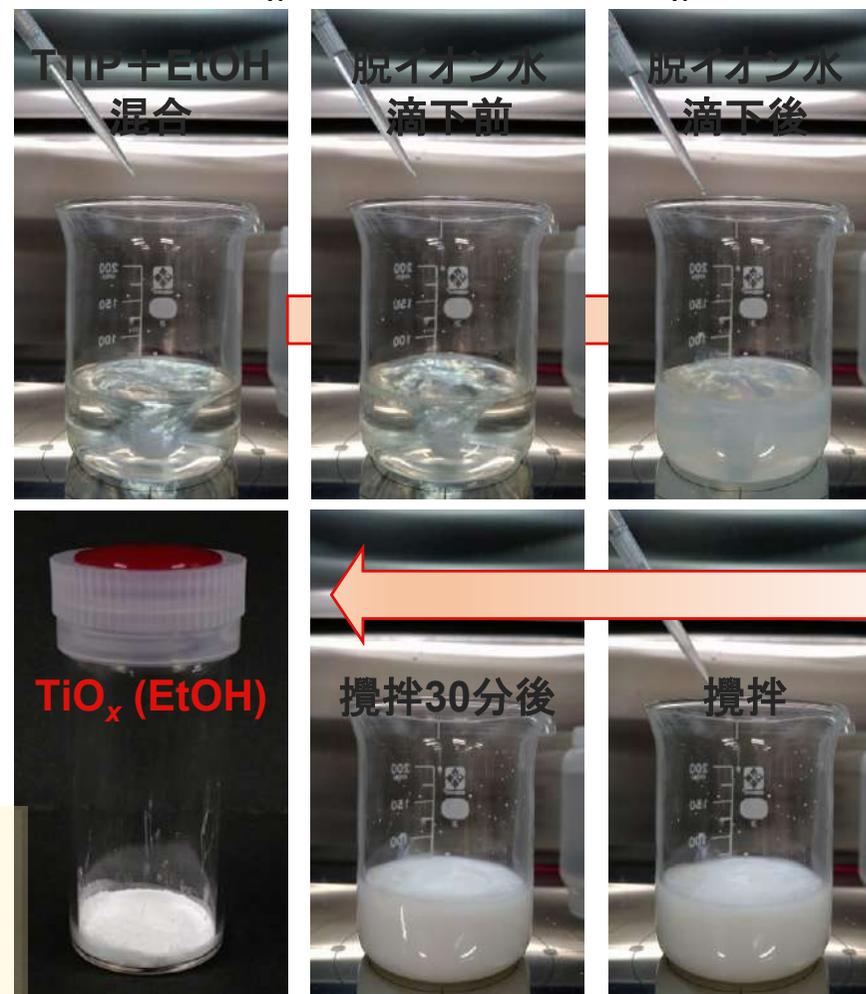
上記溶液を攪拌しながら、3 mLの脱イオン水を
滴下し、攪拌を30 min継続した。

沈殿物を遠心分離後、真空下 200 °Cにおい
て、4 hの乾燥処理を行い、吸着した溶媒
(EtOH)を除去した(THFは乾燥処理なし)。

本研究

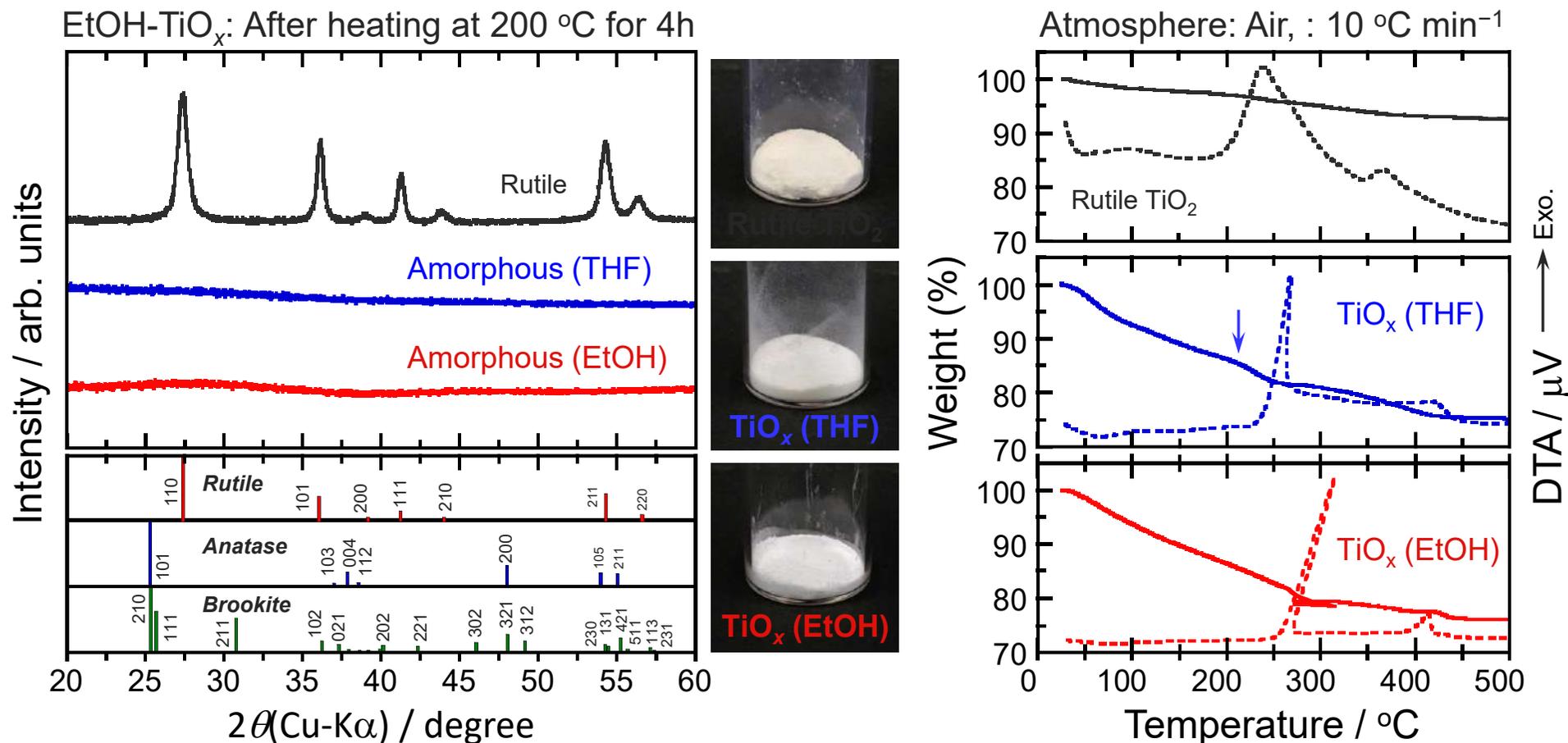
材料的側面から反応電位を正側にシフトさせ
る試みとして、TiO₂の非晶質化について検討
し、結晶性がH⁺挿入－脱離の電気化学的挙
動におよぼす効果を調査した。

非晶質TiO_x合成時の様子: TiO_x (EtOH)



脱イオン水の滴下量により、加水分解の速度を
調節し、TiO_xの粒子サイズを制御した。

非晶質TiO_x

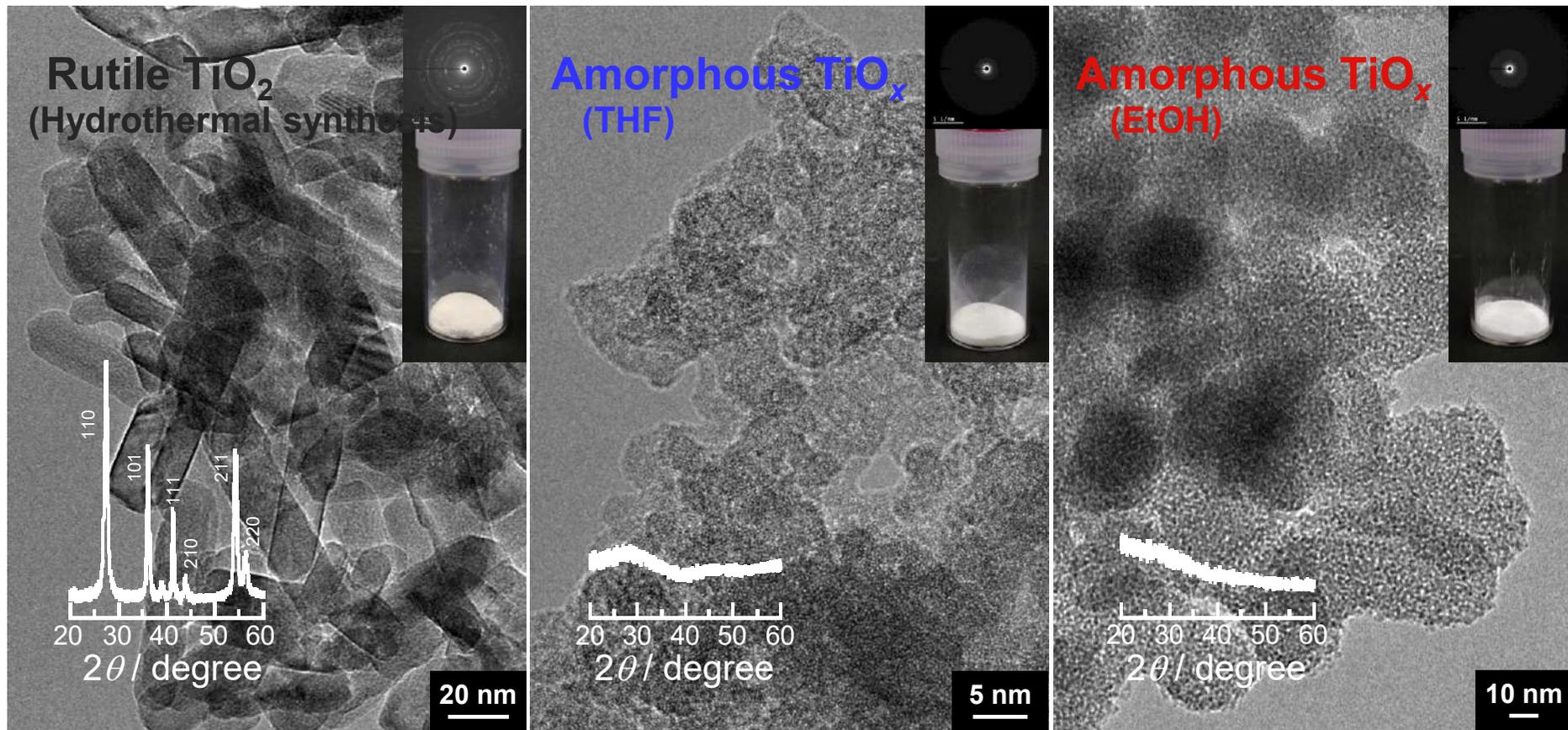


合成時の溶媒(THF, EtOH)に関わらず, 加水分解により得られた TiO_x に, 回折ピークが認められず, 非晶質な状態であることが分かる.

200 °Cまでに TiO_x 試料粉末に吸着する溶媒が揮発した.

EtOH を用いて合成した TiO_x サンプルは 200 °C 加熱したものを活物質として使用した.

非晶質TiO_x



比表面積: 69 m² g⁻¹

比表面積: 587 m² g⁻¹

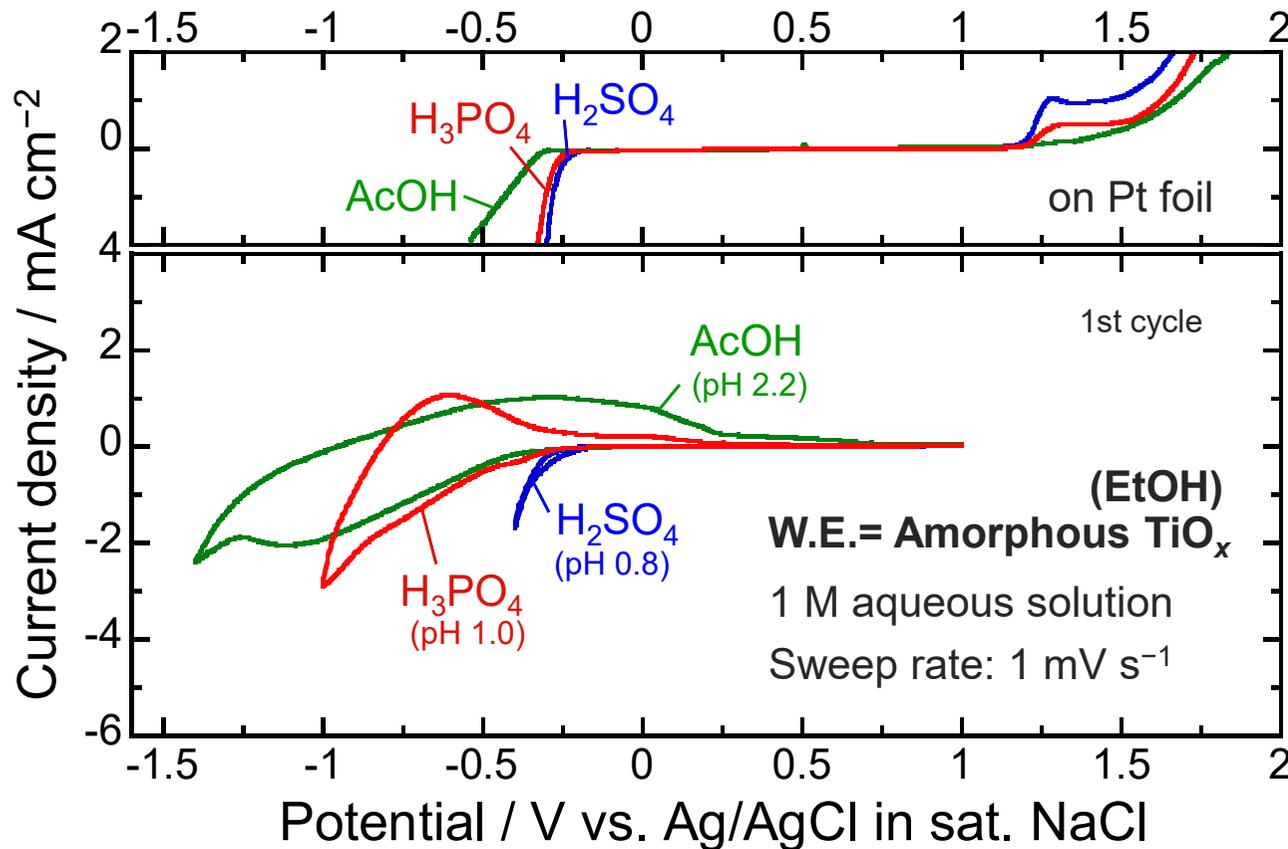
比表面積: 300 m² g⁻¹

いずれの粒子も不定形であり, 凝集した二次粒子として存在している.

TiO_x (THF) : 粒子表面に多数の凹凸があり, 高い比表面積を有する. 5 nm × 10 nm

TiO_x (EtOH) : 球状粒子も見られるが, 粒子間が連なった形態が多い. 30 nm × 70 nm

非晶質TiO_x × 汎用酸 (電解液)



1 M H₂SO₄

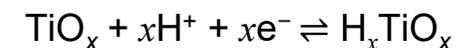
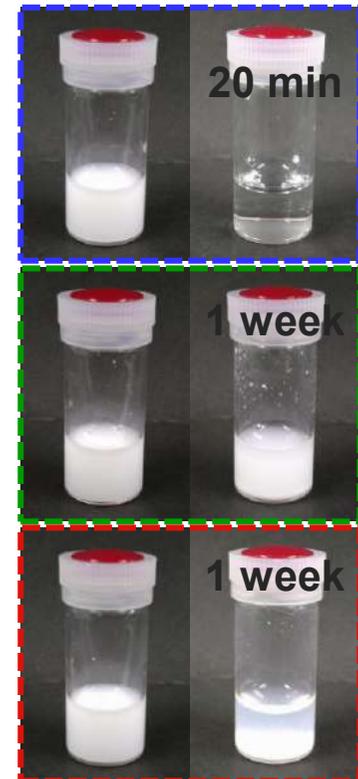
可逆率:
1st: 2%
2nd: 10%

1 M H₃PO₄

可逆率:
1st: 46%
2nd: 68%

1 M AcOH

可逆率:
1st: 51%
2nd: 47%



$$E = E^\circ + \frac{RT}{xF} \ln \frac{[\text{TiO}_x][\text{H}^+]^x}{[\text{H}_x\text{TiO}_x]}$$

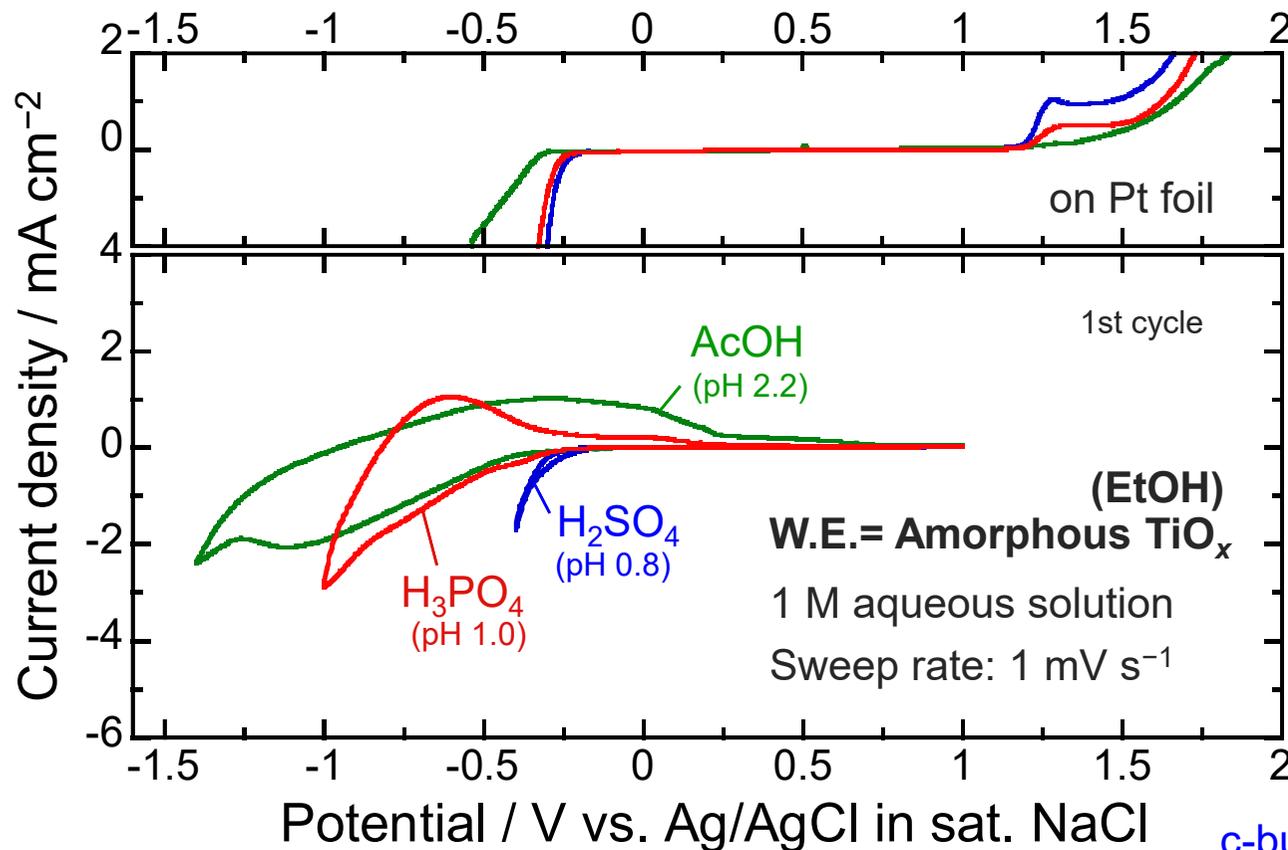
還元耐性: AcOH > H₂SO₄ (concentration: 1 mol dm⁻³)

1 M H₂SO₄ : 不可逆的なH₂発生が支配的であり, 可逆率が極めて小さい。

1 M H₃PO₄ : 反応電位は卑側であったものの, H₂SO₄よりも高い可逆性を示した。

1 M AcOH : 測定後に電極重量が減少しており, TiO_x の溶出が懸念される。

非晶質TiO_x × 緩衝液 (電解液)

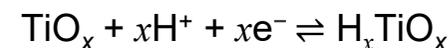
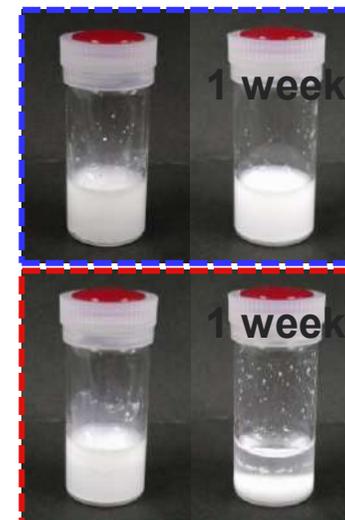


c-buffer

可逆率:
1st: 45%
2nd: 64%

p-buffer

可逆率:
1st: 75%
2nd: 86%



$$E = E^\circ + \frac{RT}{xF} \ln \frac{[\text{TiO}_x][\text{H}^+]^x}{[\text{H}_x\text{TiO}_x]}$$

c-buffer: citric acid/trisodium citrate

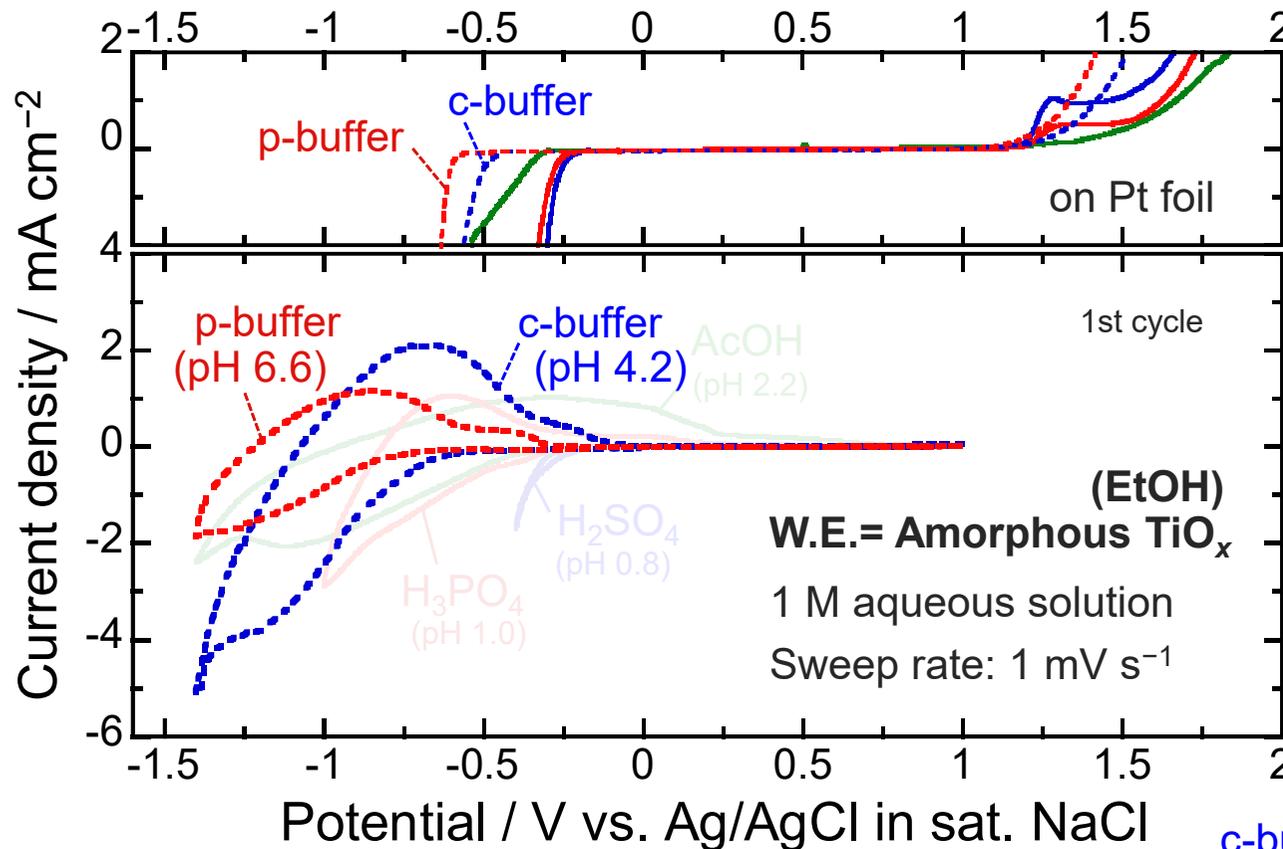
p-buffer: 1 M H₃PO₄/Na₃PO₄

還元耐性: p-buffer (pH 6.6) > c-buffer (pH 4.2)

充電(H⁺挿入)時の電極-電解質界面の局所的なpH変化および活物質の溶解を抑制することを目的として、クエン酸・リン酸緩衝液を電解液として使用した。

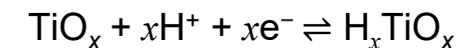
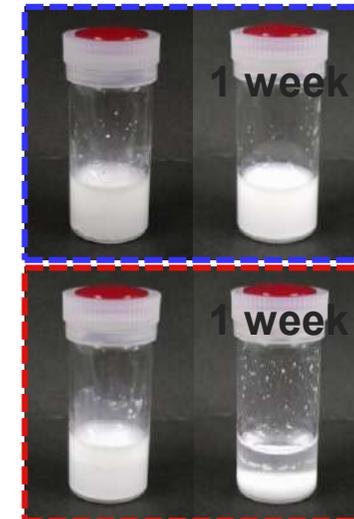
p-buffer (pH 6.6): 他の水系電解液と比較して高い可逆性を示した。

非晶質TiO_x × 緩衝液 (電解液)



c-buffer
可逆率:
1st: 45%
2nd: 64%

p-buffer
可逆率:
1st: 75%
2nd: 86%



$$E = E^\circ + \frac{RT}{xF} \ln \frac{[\text{TiO}_x][\text{H}^+]^x}{[\text{H}_x\text{TiO}_x]}$$

c-buffer: citric acid/trisodium citrate

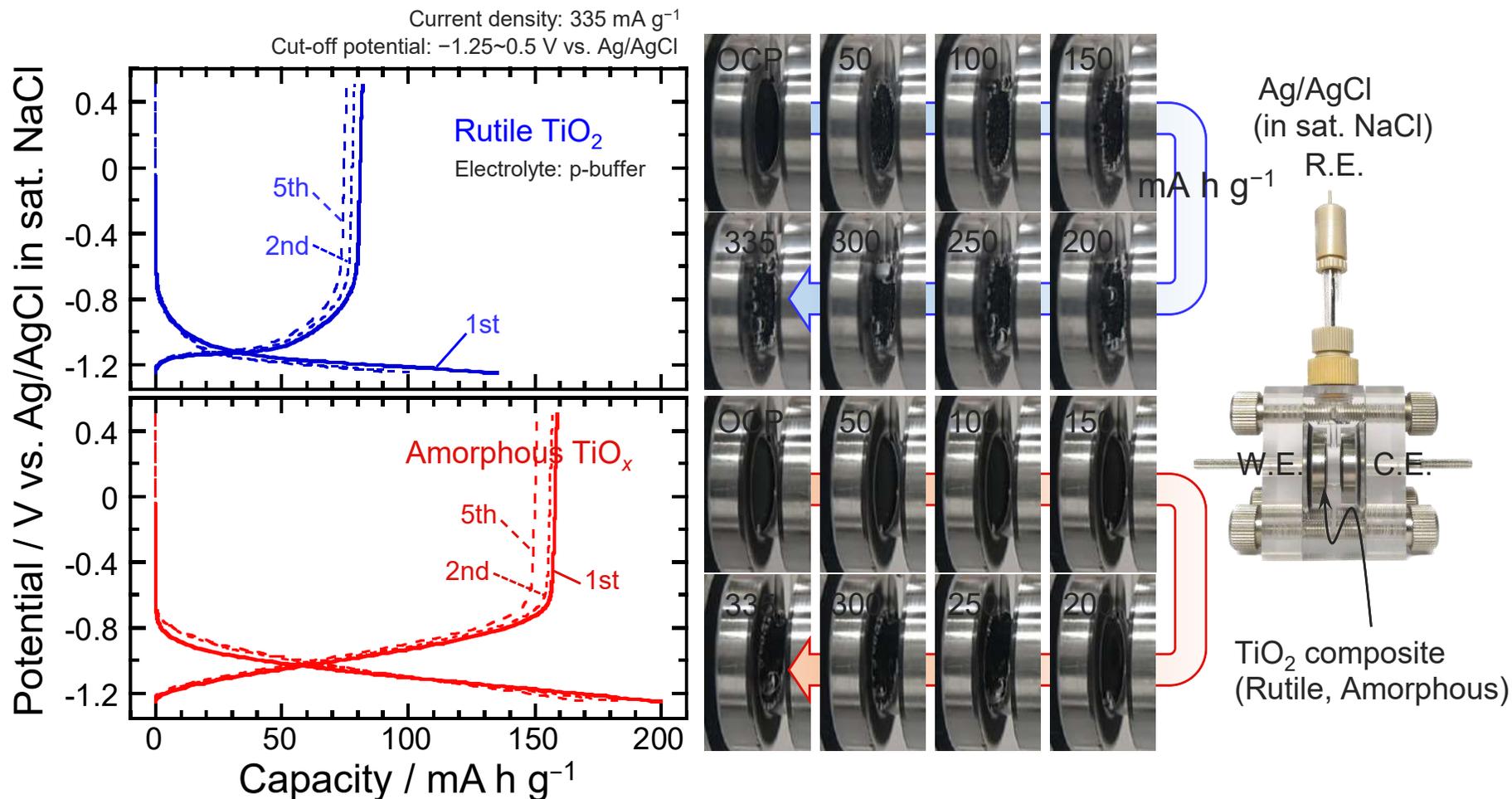
p-buffer: 1 M H₃PO₄/Na₃PO₄

還元耐性: p-buffer (pH 6.6) > c-buffer (pH 4.2)

充電(H⁺挿入)時の電極-電解質界面の局所的なpH変化および活物質の溶解を抑制することを目的として、クエン酸・リン酸緩衝液を電解液として使用した。

p-buffer (pH 6.6): 他の水系電解液と比較して高い可逆性を示した。

可逆率はわずかに改善されたものの

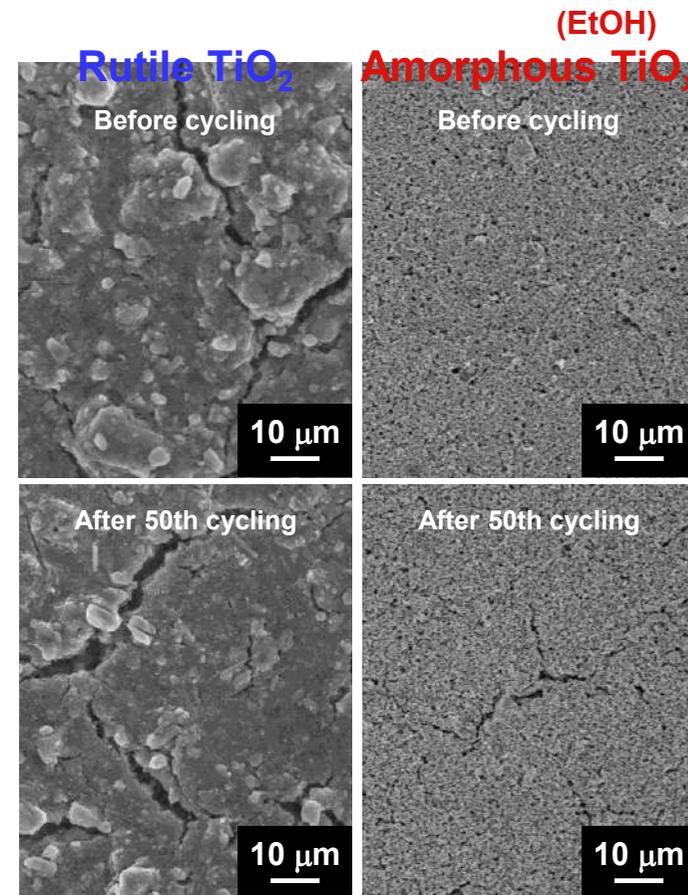
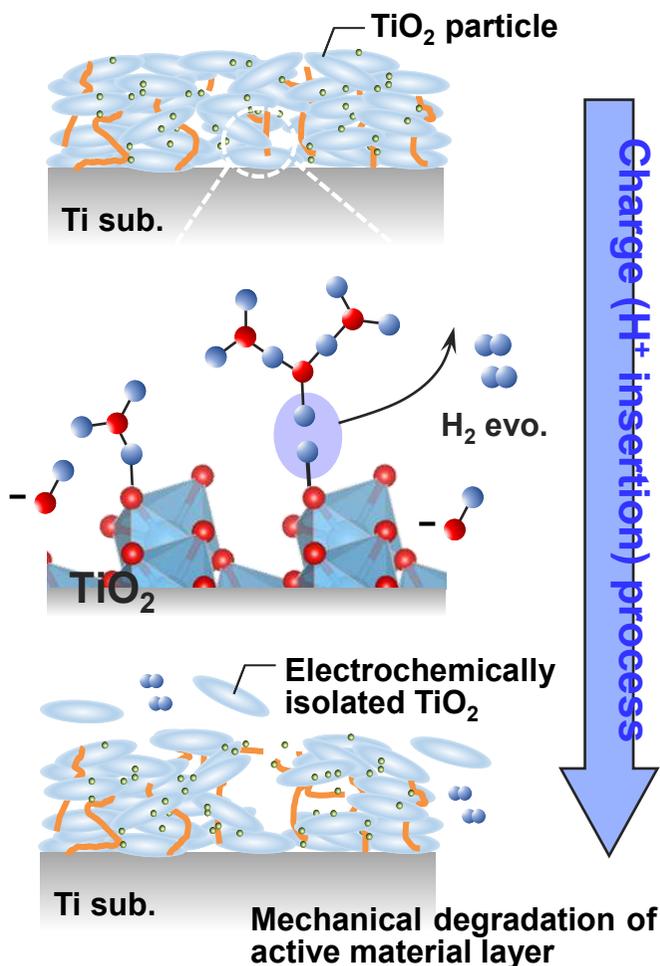
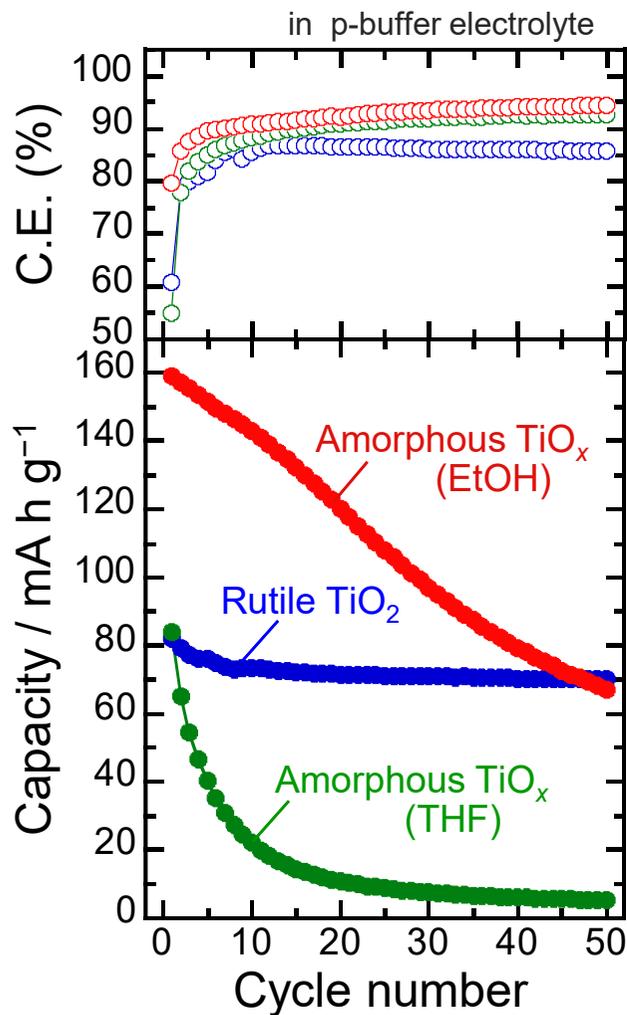


充電容量が 335 mA h g⁻¹ に到達するまで電流を流し、H₂発生挙動をモニタリングした。

Rutile: 充電初期から電極上に気泡が見られ、H⁺挿入反応と競争的にH₂発生が進行。

Amorphous: H⁺挿入反応がより貴側で進行することで、H₂発生が低減した(C.E.改善)。

課題：水素発生＋活物質の溶出



Amorphous TiO_x は Rutile TiO₂ よりも高い初回可逆容量を示した(160 mA h g⁻¹).

Amorphous TiO_x: 50サイクル後に至るまでに70 mA h g⁻¹以下まで容量が低下した.

従来技術とその問題点

非晶質TiO_xを活物質として使用した点は、
新技術であるが、

汎用的な酸性水溶液（電解液）では、

①活物質（TiO_x）の電解液への溶出に加え、

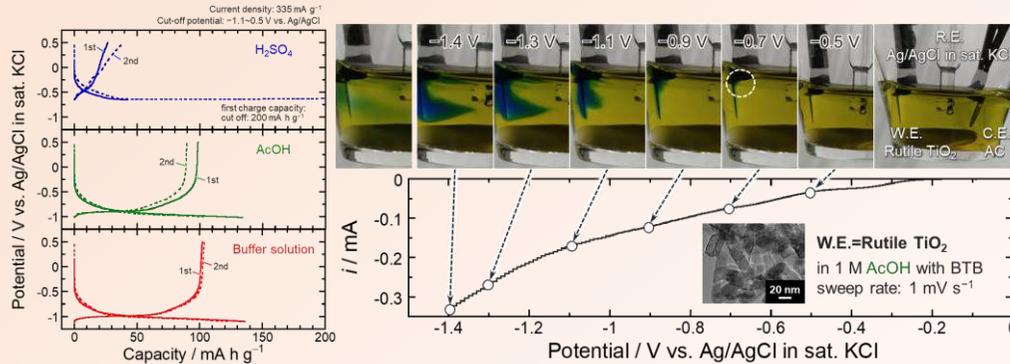
②不可逆的なH₂発生

を十分に抑制できず、

充放電可逆率が低いままであった。

課題解決に向けた方策

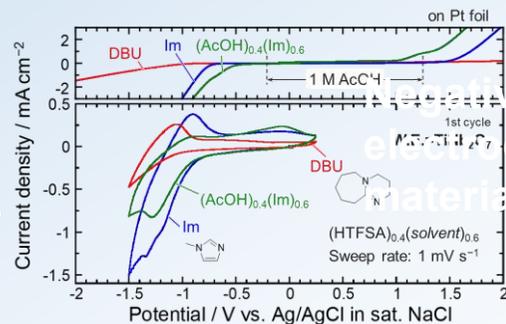
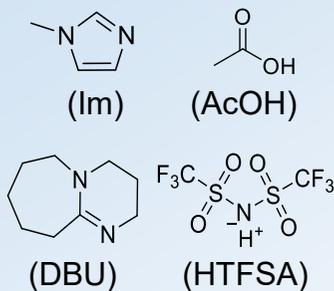
緩衝液



不可逆的なH₂発生の低減による電極性能改善.
電極-電解質界面における局所pH変化の抑制.
H⁺伝導媒体としてのNH₄⁺の活用など.

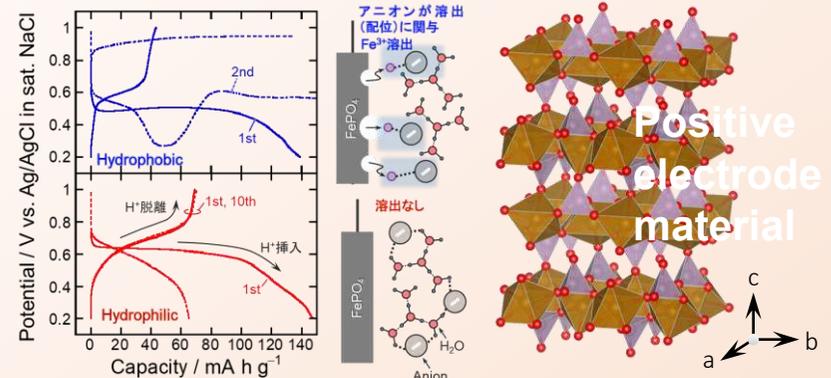
プロトン性イオン液体の活用

A. J. Walker *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 28133.
Y. Umebayashi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 124 (2020) 11157.



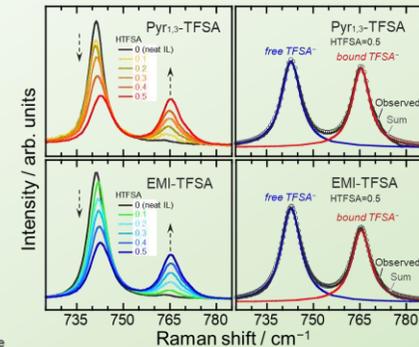
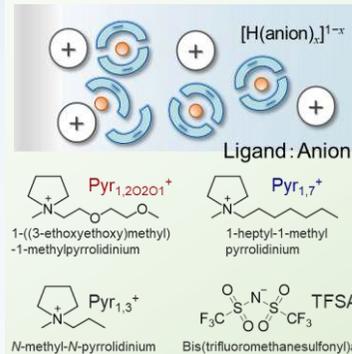
非水溶媒中におけるH⁺伝導とその活用.

対アニオンによる水和構造チューニング



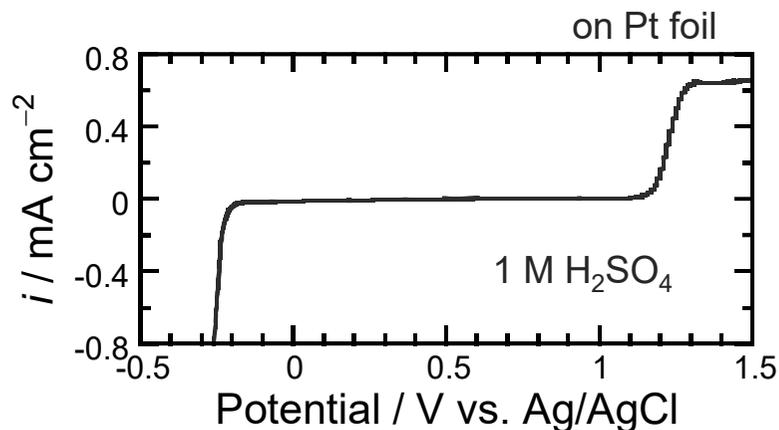
アニオンの親水性・疎水性に着目し, 活物質の電解液への溶出を抑制することでH⁺挿入に挑戦.

非プロトン性イオン液体の活用

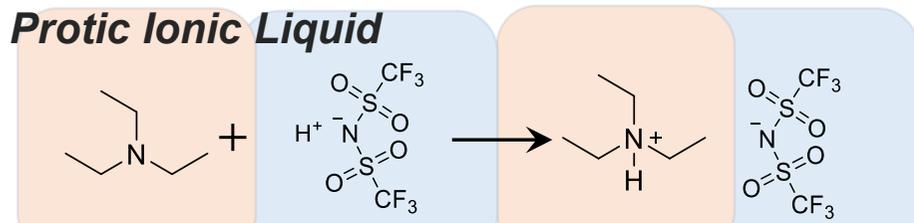


[H(Anion)]_x^{1-x} のキャリアイオンとしての検討.
カチオン・アニオン構造修飾による溶存状態の制御.

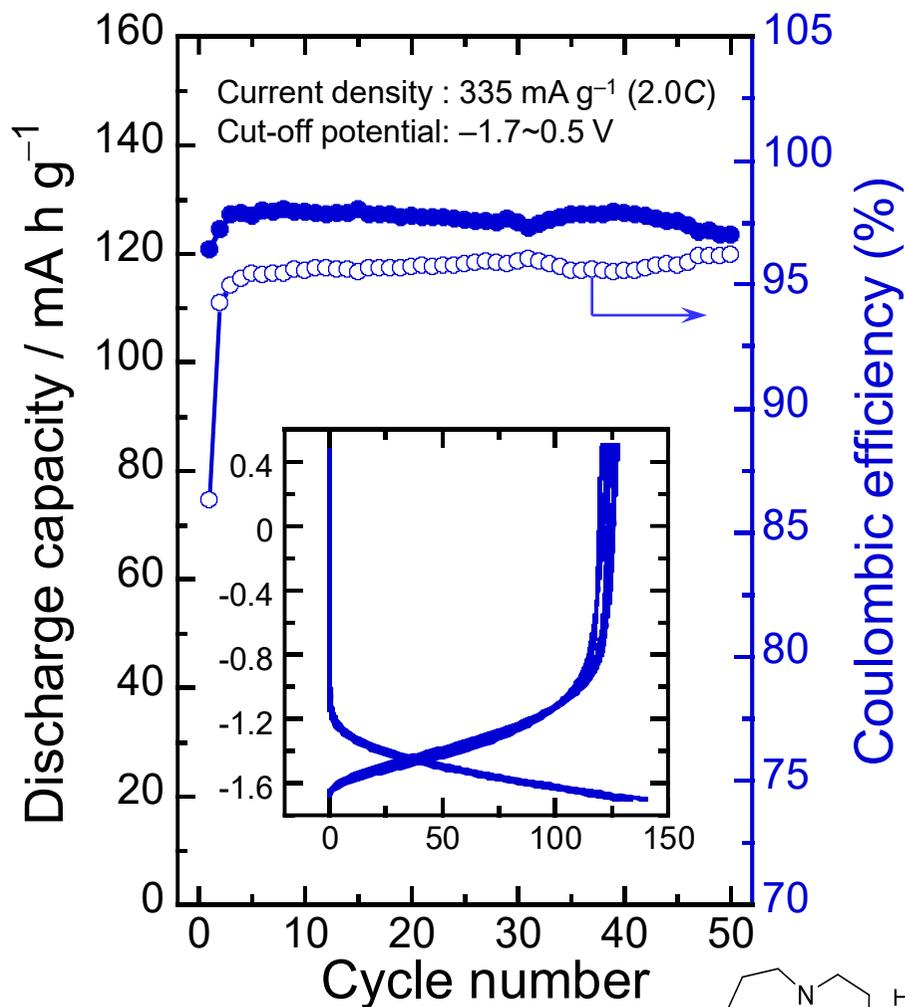
新技術：プロトン性イオン液体の活用



Grötthuss機構に基づく高速なH⁺伝導により、高い急速充放電性能が期待できるが、電気化学的安定性が低く、卑側で反応する材料に適用できない。

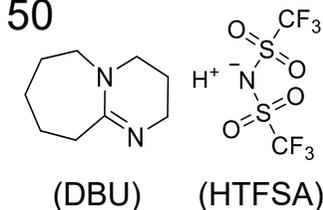


Refs.) M. Waanabe et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 5178.
A. J. Walker et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 28133.
Y. Umebayashi et al., *J. Phys. Chem. B*, 124 (2020) 11157.

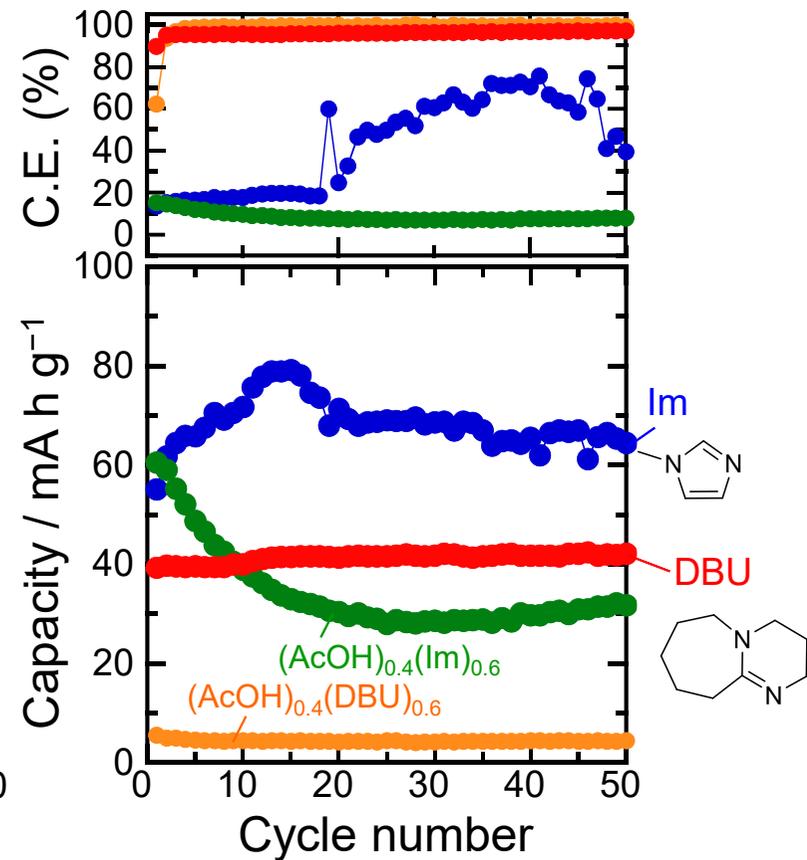
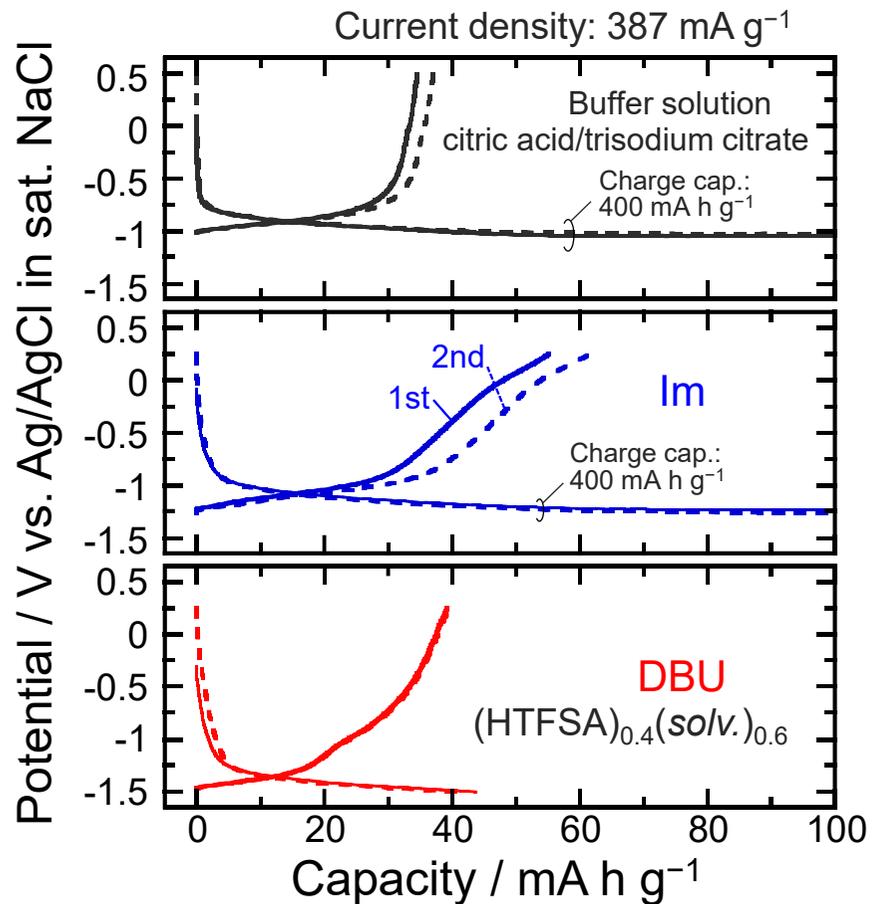
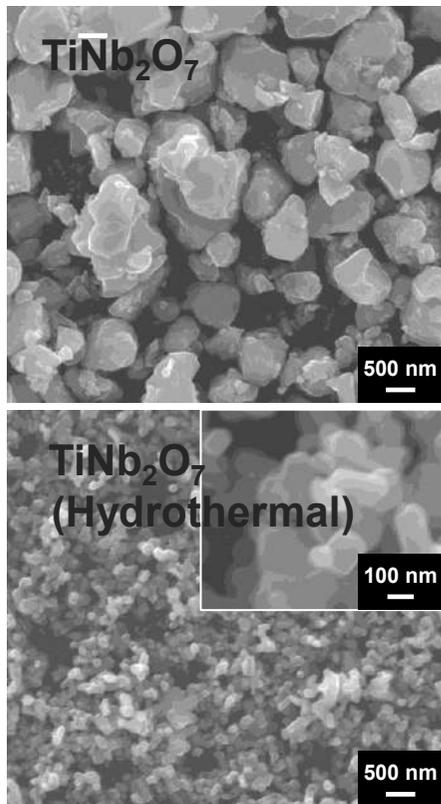


(HTFSA)_{0.4}(DBU)_{0.6} : を適用することで、可逆率が96%にまで改善された。

50サイクルまで容量衰退なし;カットオフ電位の変更により、可逆率の改善が期待できる。



TiNb₂O₇負極 + プロトン性イオン液体



1 M Buffer solution (citric acid / trisodium citrate) :

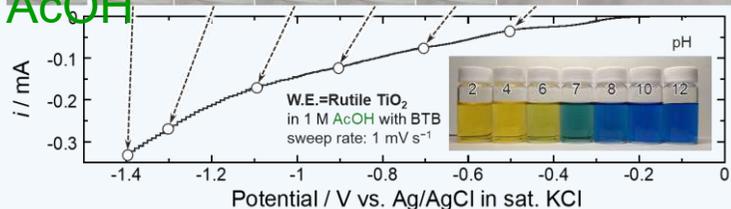
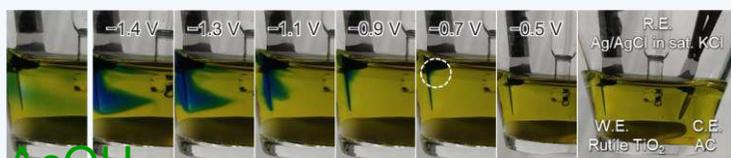
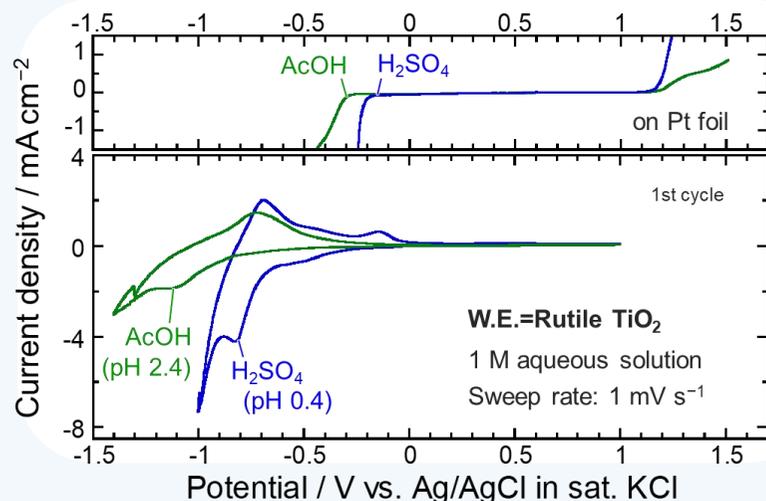
充電時において、H₂発生が支配的であり、初回可逆容量は40 mA h g⁻¹を下回った。

(HTFSA)_{0.4}(DBU)_{0.6}と比較すると、初回放電容量が同程度にも関わらず、反応可逆率は緩衝液(水系電解質)よりも大きく改善されていることが分かる。

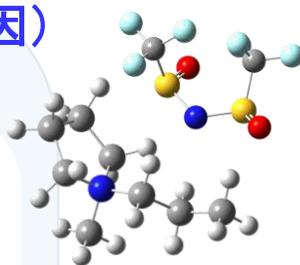
新技術：イオン液体の活用

不可逆的なH₂発生(クーロン効率低下の原因)

M. Shimizu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 127 (2024) 17677.



負極活物質へのH⁺挿入が水系電解液の還元側電位窓以下で進行することに加え、H⁺活量を増大させると、H₂発生も正側にシフトする。



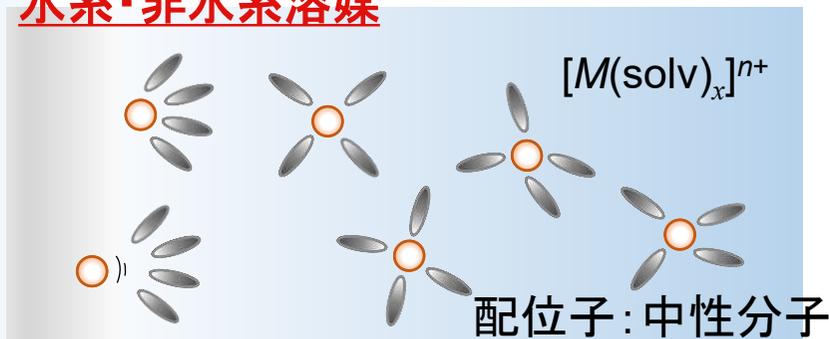
室温溶融塩(イオン液体)

- ✓ 難揮発性・不揮発性
- ✓ 広い電位窓(電気化学的安定性)
- ✓ 高い熱的安定性

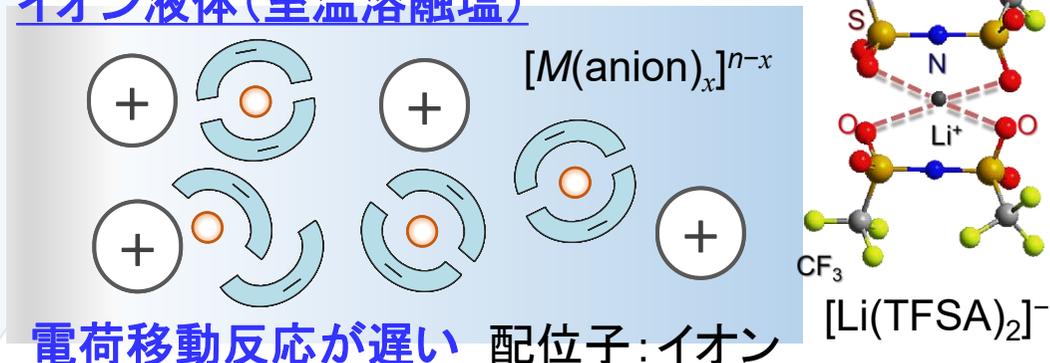
R. Hagiwara *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 7648–7655.

R. Hagiwara *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (7) (2015) A1409–1414.

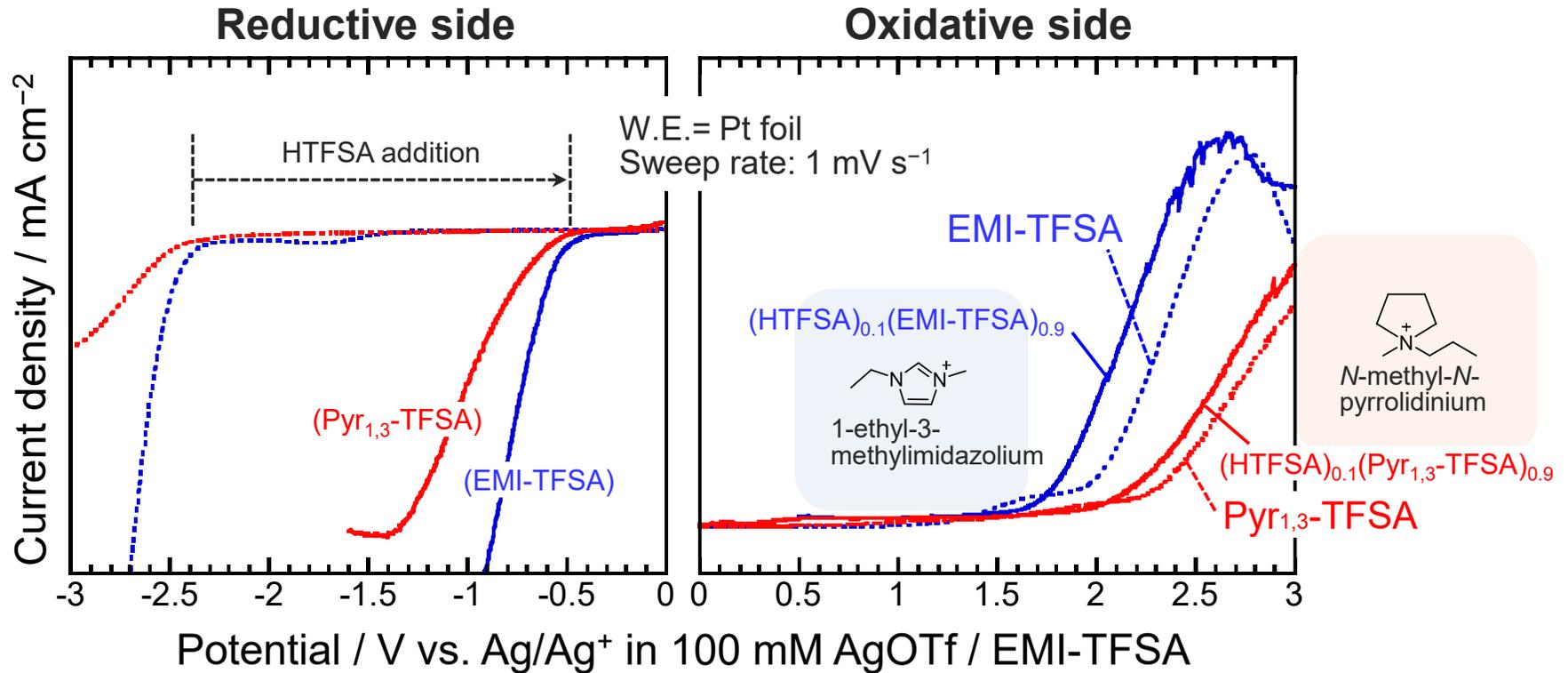
水系・非水系溶媒



イオン液体(室温溶融塩)



高い電気化学的安定性

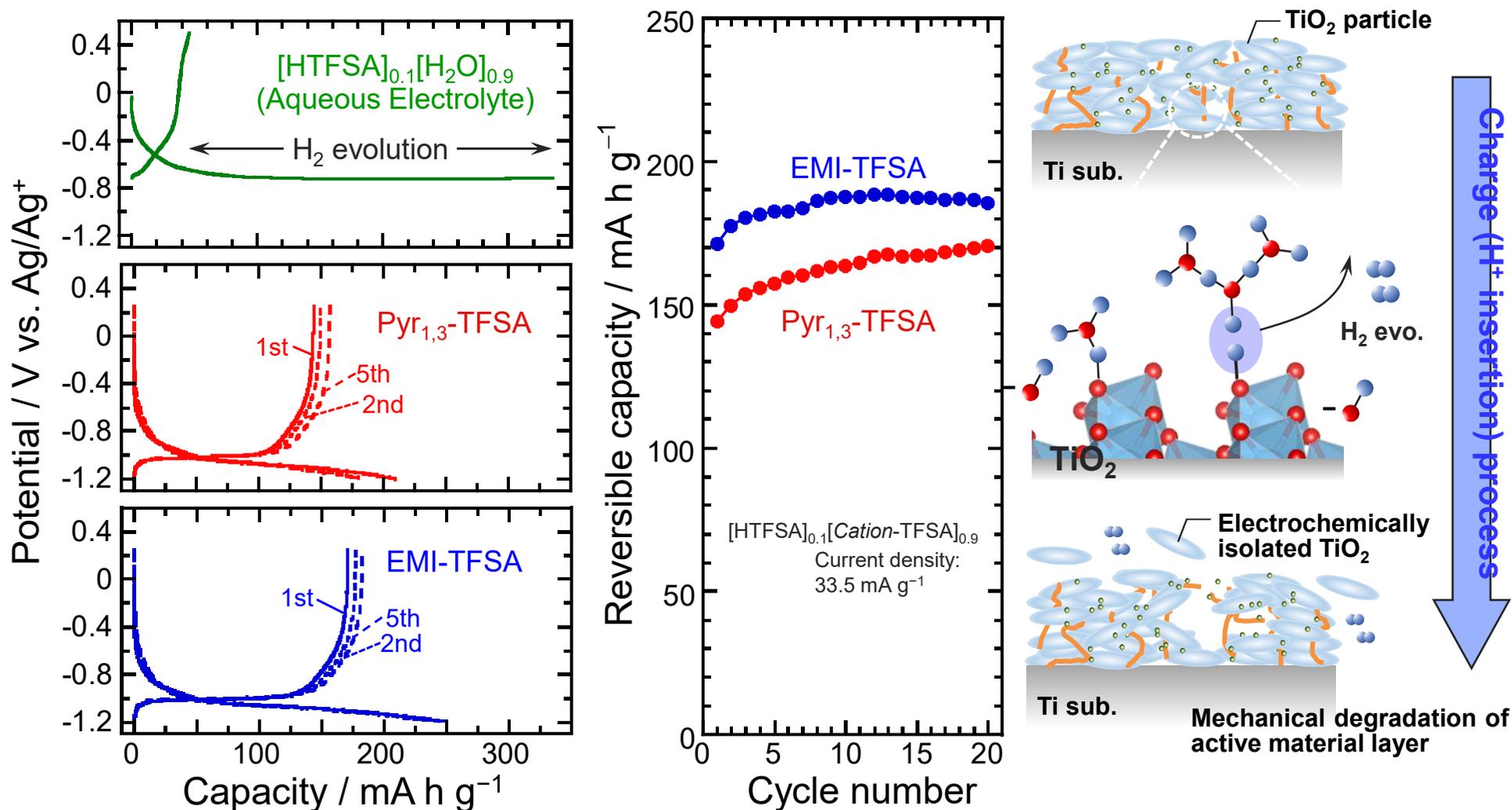


いずれの系においても、HTFSA を溶解することで還元側安定性が低下したが、全体として、水系電解液 (1.23 V) よりも 2 V 以上の広い電位窓を示した。

電位窓 (電気化学的安定性): **Pyr_{1,3}-TFSA** / -0.5 ~ 2.0 V, **EMI-TFSA** / -0.4 ~ 1.7 V

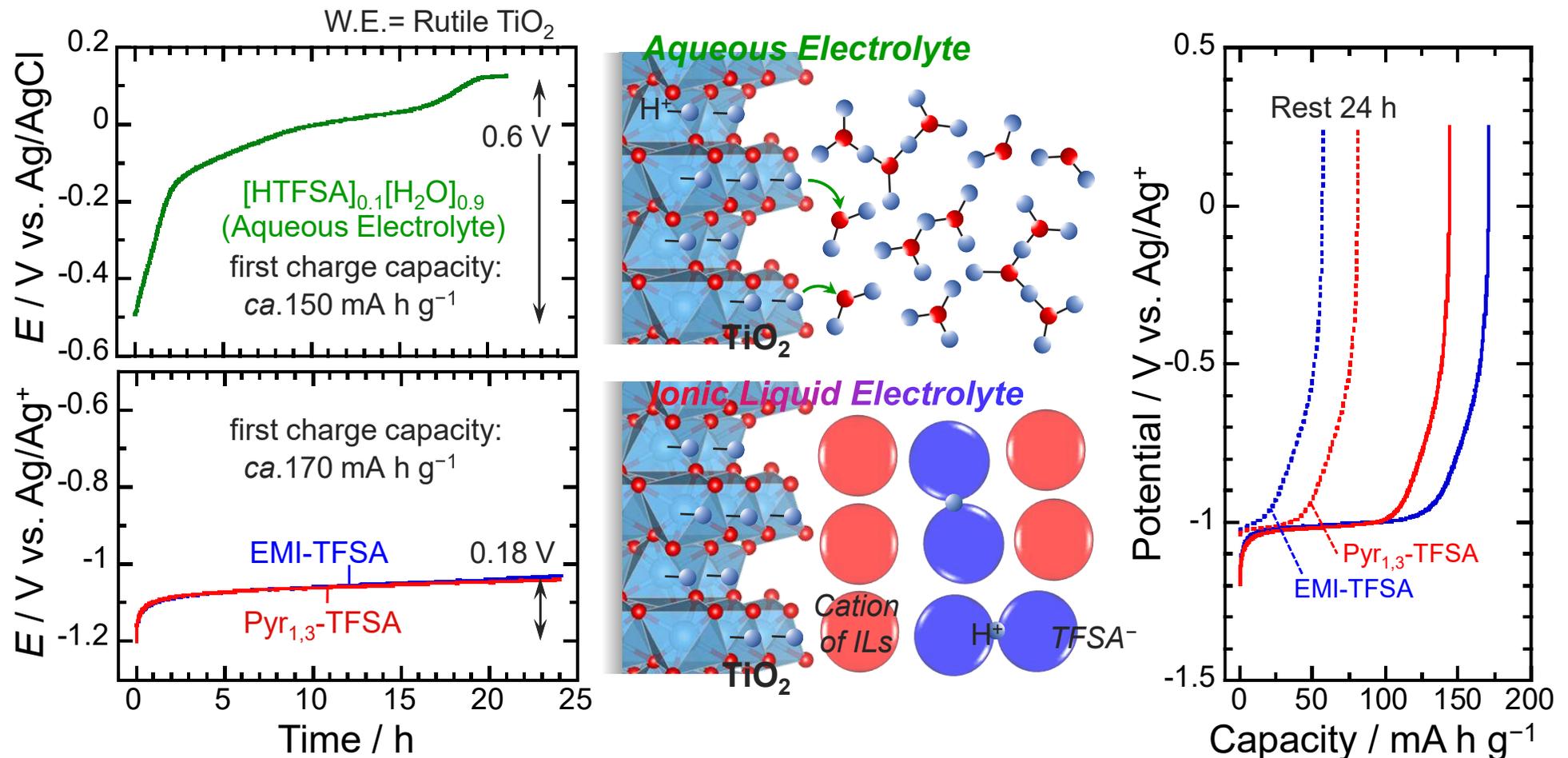
還元側では, **Pyr_{1,3}⁺**, **EMI⁺** よりも $[H(TFSA)_x]^{1-x}$ の分解が優先的に生じる。
HTFSAの添加に関わらず、酸化側では TFSA⁻ の分解が電位窓を決定する。

R-TiO₂負極+イオン液体



反応可逆率に改善の余地はあるものの、水系電解液 (HTFSA/H₂O) と比較して、副反応 (H₂発生) が低減し、150 mA h g⁻¹ を超える高い可逆量が得られた。

自己放電挙動の改善



水系電解質とは異なり、イオン液体電解液では充電停止後に電位変化が小さかった。
 水系電解質では、 TiO_2 から非電気化学的に H^+ が OH^- や H_2O によって抜き取られた。
 イオン液体中では、 TiO_2 表面に存在するイオン液体のカチオン ($\text{Pyr}_{1,3}^+$, EMI^+) によって、 H^+ の脱離が抑制された結果として、自己放電が小さかったものと推察される。

新技術の特徴・従来技術との比較

従来技術の問題点である，不可逆的な H_2 発生による可逆率および可逆容量の低下を下記アプローチから改善することができた

- ① 非晶質化による反応電位の**高電位シフト**
- ② **プロトン性イオン液体の活用**
- ③ **イオン液体の活用**

本技術の適用により，水系電解質では動作しなかった活物質の性質を見極め，1.23 V以上の動作電圧を達成することが見込める。

想定される用途

➤ プロトン二次電池用電解液・活物質

水系電解質では不可逆的な水素発生が支配的であった活物質系においても、その動作が可能となる。非電気化学的なプロトン脱離を低減し、充放電容量の増大が見込める。

➤ エレクトロクロミズムへの展開

電気による色調を変化させるデバイス

実用化に向けた課題

- 材料探索・選択肢の拡張
- 充放電容量のさらなる増大
- 動作電圧の向上
- イオン伝導性の確保

- セル部材を腐食しないような電解液
- ニッケル水素電池以上のエネルギー密度

企業への期待

- 粉末材料（半導体・セラミック）に強い企業と協働したい。試してみたい材料は幾つかあるものの、形状・形態制御が困難で取り掛かれない状態。
- プロトンや水素に関する分析技術を有する企業との共同研究を希望。
- エレクトロクロミズムに関するデバイスを扱う企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 二次電池
- 出願番号 : 特願2023-179660
- 出願人 : 信州大学
- 発明者 : 清水雅裕、西田大亮

お問い合わせ先

株式会社信州TLO 

T E L 0268 – 25 – 5181

F A X 0268 – 25 – 5188

e-mail info@shinshu-tlo.co.jp