

# プロトン挿入脱離型電極を用いた 水溶液系二次電池

東京工業大学  
助教

物質理工学院  
池澤 篤憲

応用化学系

2024年9月3日

# 背景

## 深刻化する環境・エネルギー問題

→ 二酸化炭素排出・化石燃料利用を削減することが喫緊の課題  
⇒ エネルギーの高効率利用を可能とする蓄電デバイスの開発が課題解決に向けて重要

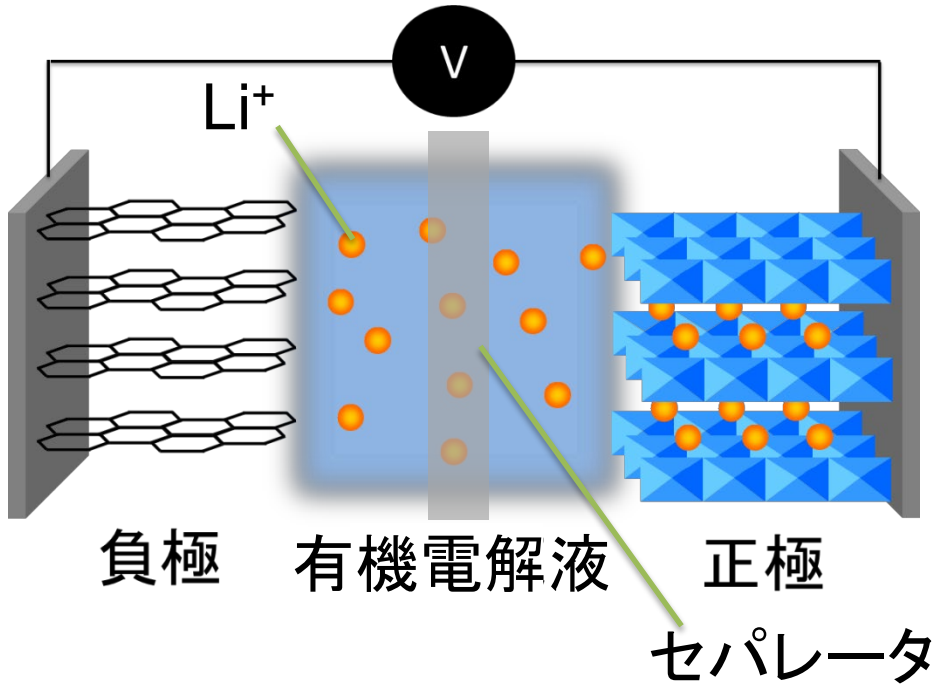
## 定置用中・大型蓄電デバイス

ピークカット、ピークシフトによる出力が不安定な再生可能エネルギー(太陽光、風力等)の高効率利用

## 車載用蓄電デバイス

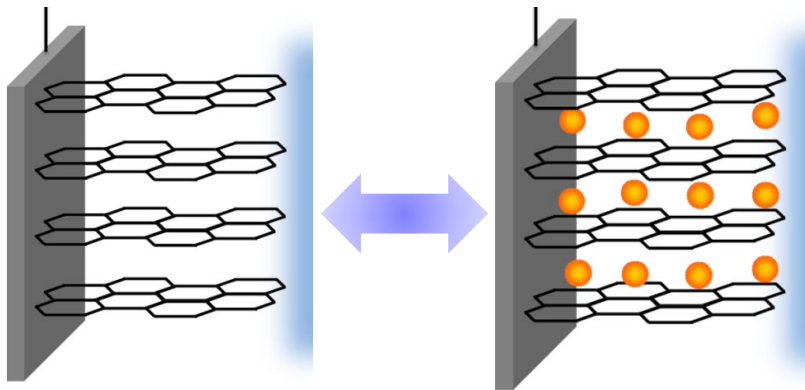
- ・再生可能由来の電力利用
- ・スケールメリットを活かした化石燃料の高効率利用
- ・マイクログリッドへの活用

# 従来技術(リチウムイオン電池)



リチウムイオン挿入脱離型電極とリチウム塩を含む有機電解液を組み合わせた電池系  
→ 充放電に伴い電極間をリチウムイオンが移動する

## リチウムイオン挿入脱離型電極



リチウムを受け入れる結晶構造に大きな変化が生じない  
(化学結合の切断や生成は生じない)  
⇒ 高い充放電可逆性

電子機器等に広く用いられている

# リチウムイオン電池の課題

## 1. 安全性

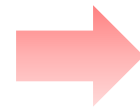
有機電解液(危険物第4類) ← 可燃性 発火のリスク

ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなど

## 2. コスト

電池内への水分の混入を防ぐ必要性

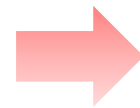
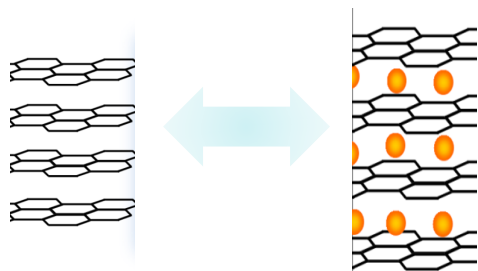
→ 製造時の乾燥工程および乾燥雰囲気維持



大型化への課題

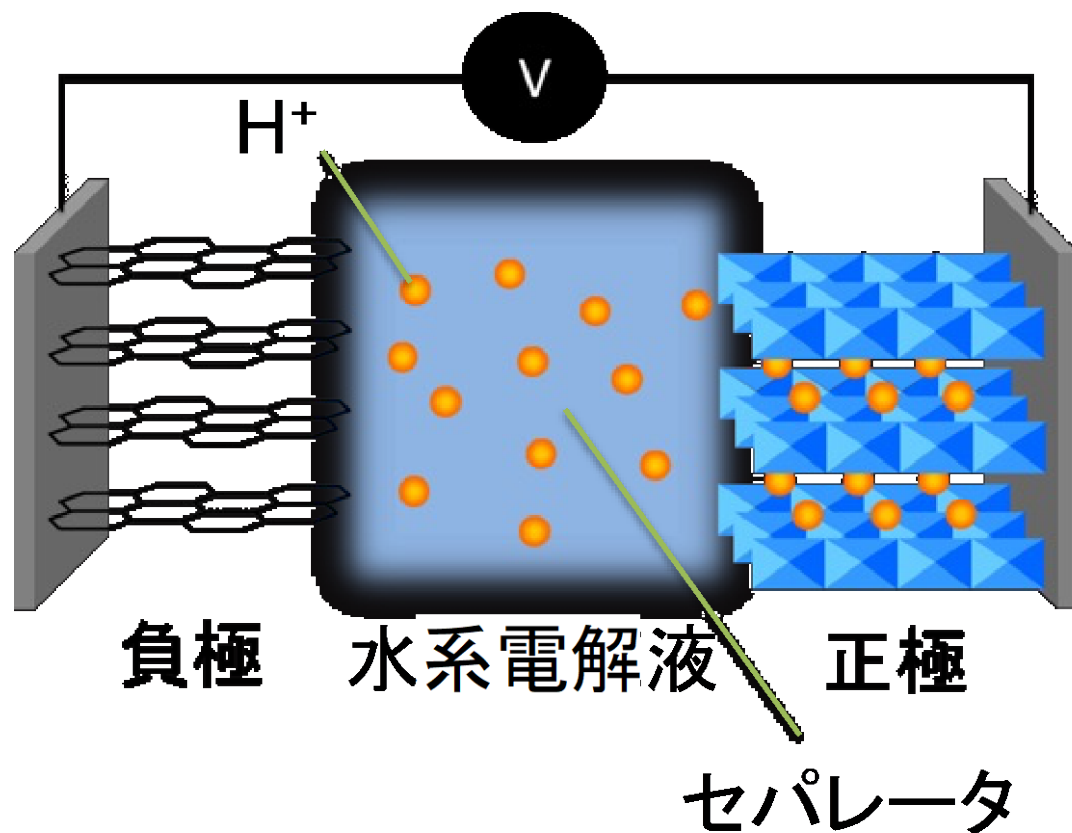
## 3. 充放電サイクル特性

リチウム挿入脱離に伴う体積変化によりクラックが形成



定置用・車載用ではより  
高い耐久性が必要

# 新技術（水系プロトン電池）



プロトン挿入脱離型電極と水系電解液を組み合わせた電池系  
→充放電に伴いプロトンが電極間を移動する

# 新技術の特徴①:水系電解液

- ・不燃性 → 安全性
- ・大気中で取り扱いが可能 → 低コスト
- ・高いイオン導電性 → 高出入力特性

2 mol dm<sup>-3</sup>のリチウム塩 (LiTFSA)を溶解させた有機系および水系電解液の物性[1]

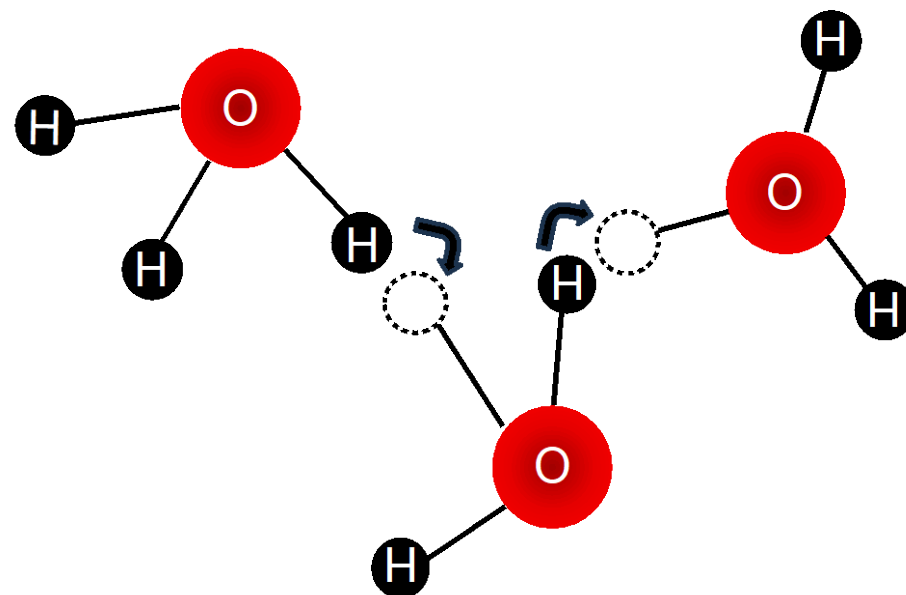
溶媒	粘度 / cP	導電率 / mS cm <sup>-1</sup>
有機系 (EC:DEC = 50:50 vol%)	37.42	3.07
水	3.84	39.6

[1] Quintans De Souza, Gabriel. "A comparison between aqueous and organic electrolytes for lithium ion batteries." (2021).

# 新技術の特徴②:プロトン

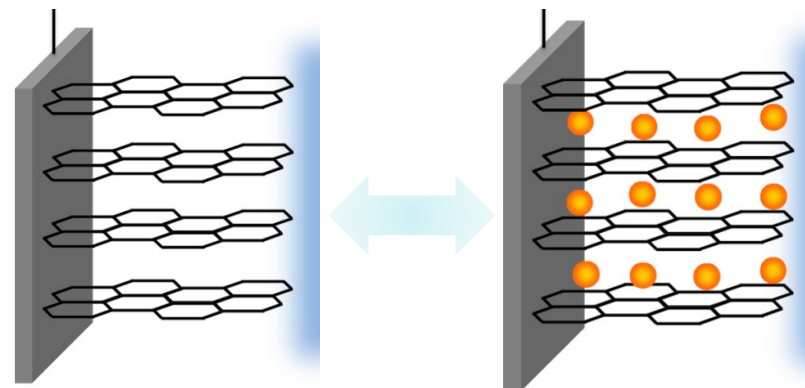
・高い移動度 → 高出入力特性

イオン	移動度 / $\text{cm}^2 \text{sec}^{-2} \text{V}^{-1}$
$\text{H}^+$	$36.3 \times 10^{-4}$
$\text{Li}^+$	$4.01 \times 10^{-4}$
$\text{Na}^+$	$5.19 \times 10^{-4}$
$\text{K}^+$	$7.62 \times 10^{-4}$



・小さなイオン半径 → 高い充放電可逆性

イオン	イオン半径 / pm [1]
$\text{H}^+$	-0.18
$\text{Li}^+$	0.59
$\text{Na}^+$	0.99
$\text{K}^+$	1.37



[1] R.D. Shannon et al., Acta Cryst. **32** (1976) 751.

# 新技術の特徴・従来技術との比較

## 従来技術(リチウムイオン電池)

## 新技術(プロトン電池)

### 電極

イオン挿入脱離型電極  
→高い充放電可逆性

### 電解液

有機電解液  
→可燃性  
⇒×安全性  
→低イオン導電性  
⇒△出力特性

水系電解液  
→不燃性  
⇒○安全性  
→高イオン導電性  
⇒○出力特性

### 駆動イオン

リチウムイオン  $\text{Li}^+$   
→イオンサイズ大  
⇒△充放電可逆性  
→移動度低  
⇒△出力特性

プロトン  $\text{H}^+$   
→イオンサイズ小  
⇒○充放電可逆性  
→移動度大  
⇒○出力特性



# 新技術開発における課題と解決策

## 電極材料の開発

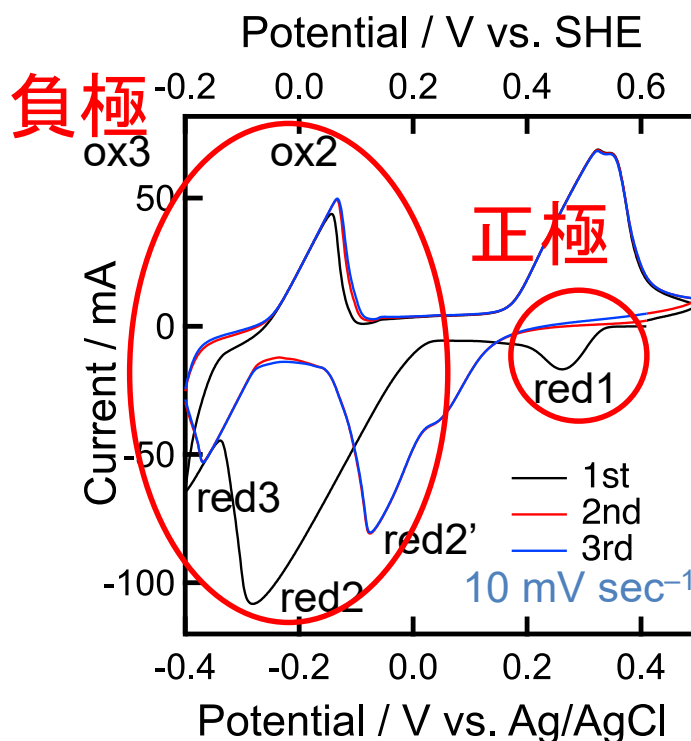
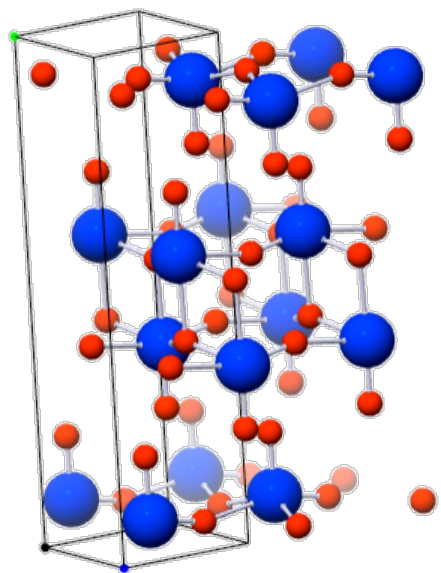
- ・可逆的なプロトン挿入脱離能
- ・高いプロトン導電性を有する酸性水溶液における安定性を両立する電極材料が必要



エレクトロクロミズム材料としてプロトン挿入脱離能が知られていた $\text{MoO}_3$ に着目  
⇒オペランドX線回折(XRD)測定と第一原理計算を組み合わせ、プロトン挿入脱離に伴う相転移挙動を詳細に解析

# MoO<sub>3</sub>へのプロトン挿入脱離挙動

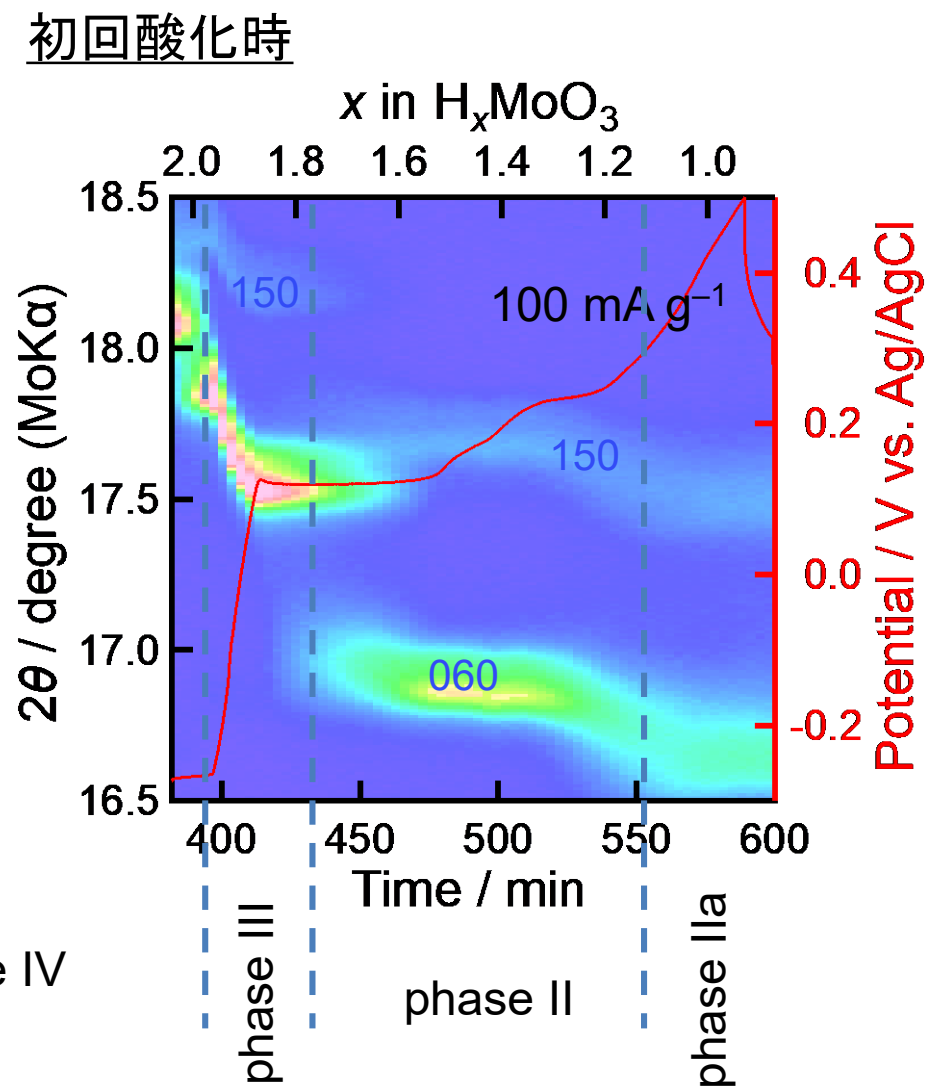
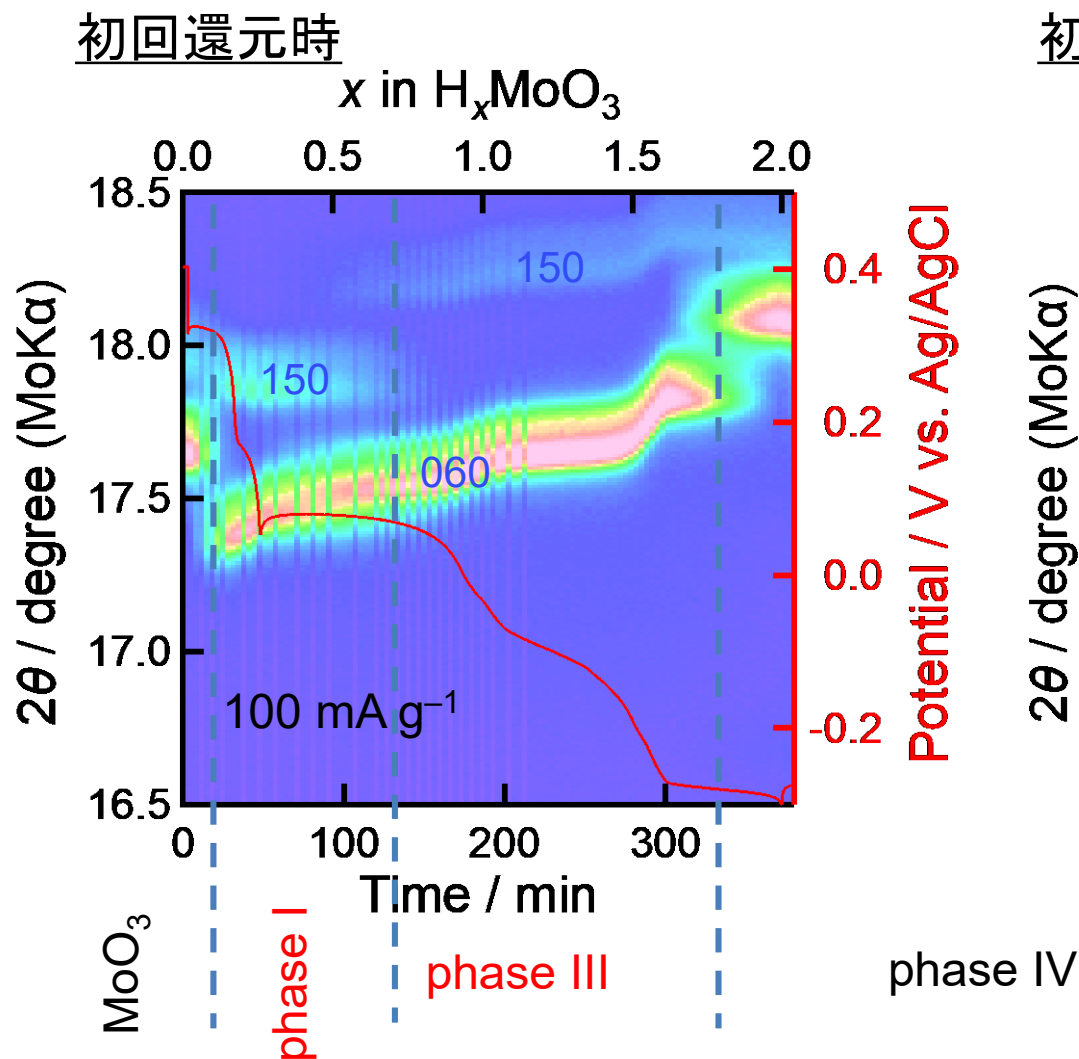
- ・電解液には50 wt % (約7 mol dm<sup>-3</sup>)硫酸を使用
- ・初回還元時に三段階の還元反応
- ・以降は二段階の酸化還元反応が可逆的に進行



## 充放電メカニズムの解析

- 高電位における不可逆的還元反応(red1)の可逆化
- プロトン電池正極反応としての利用

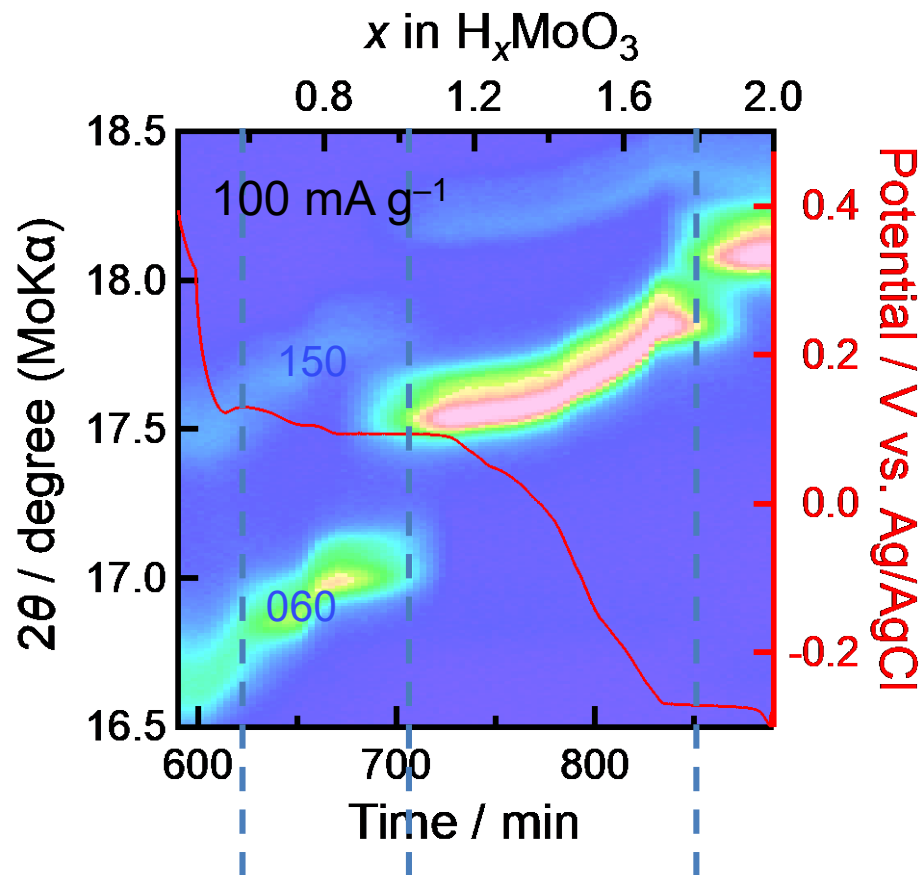
# オペランドXRD測定



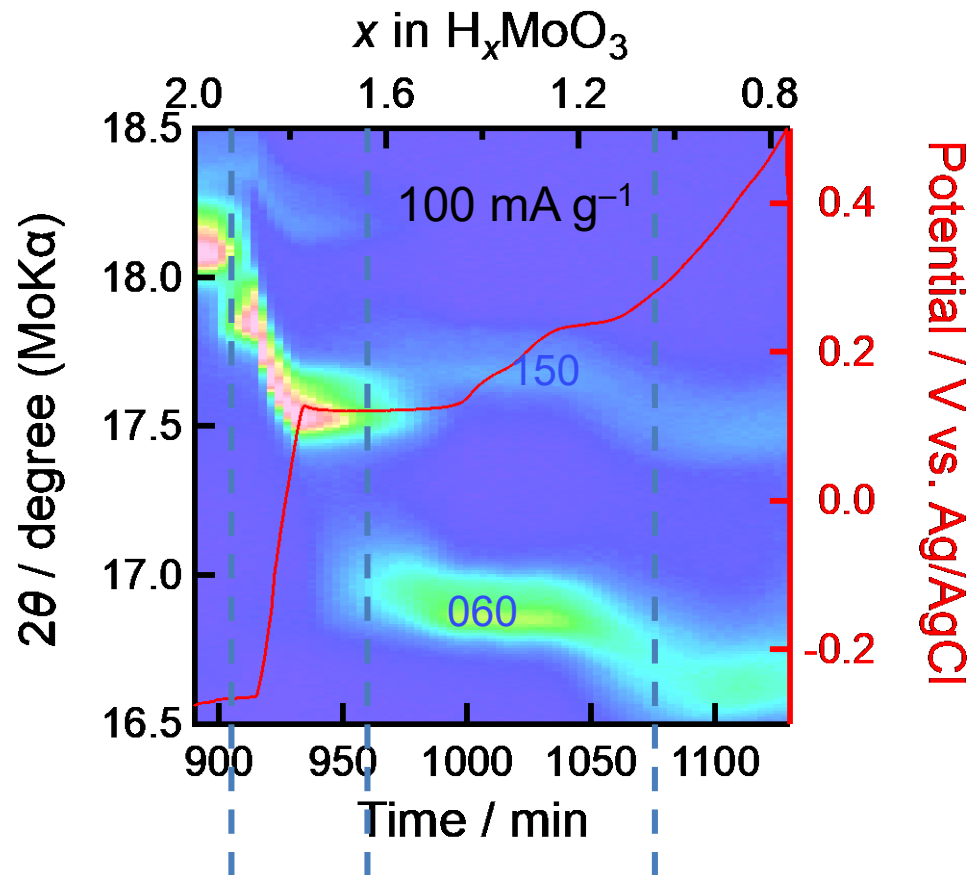
- ・充放電に伴い複数の相転移が認められた。
- ・0.05 V付近で進行するphase Iからphase IIIへの相転移が不可逆過程であった。

# オペランドXRD測定

2nd還元時



2nd酸化時



phase IIa

phase II

phase III

phase IV

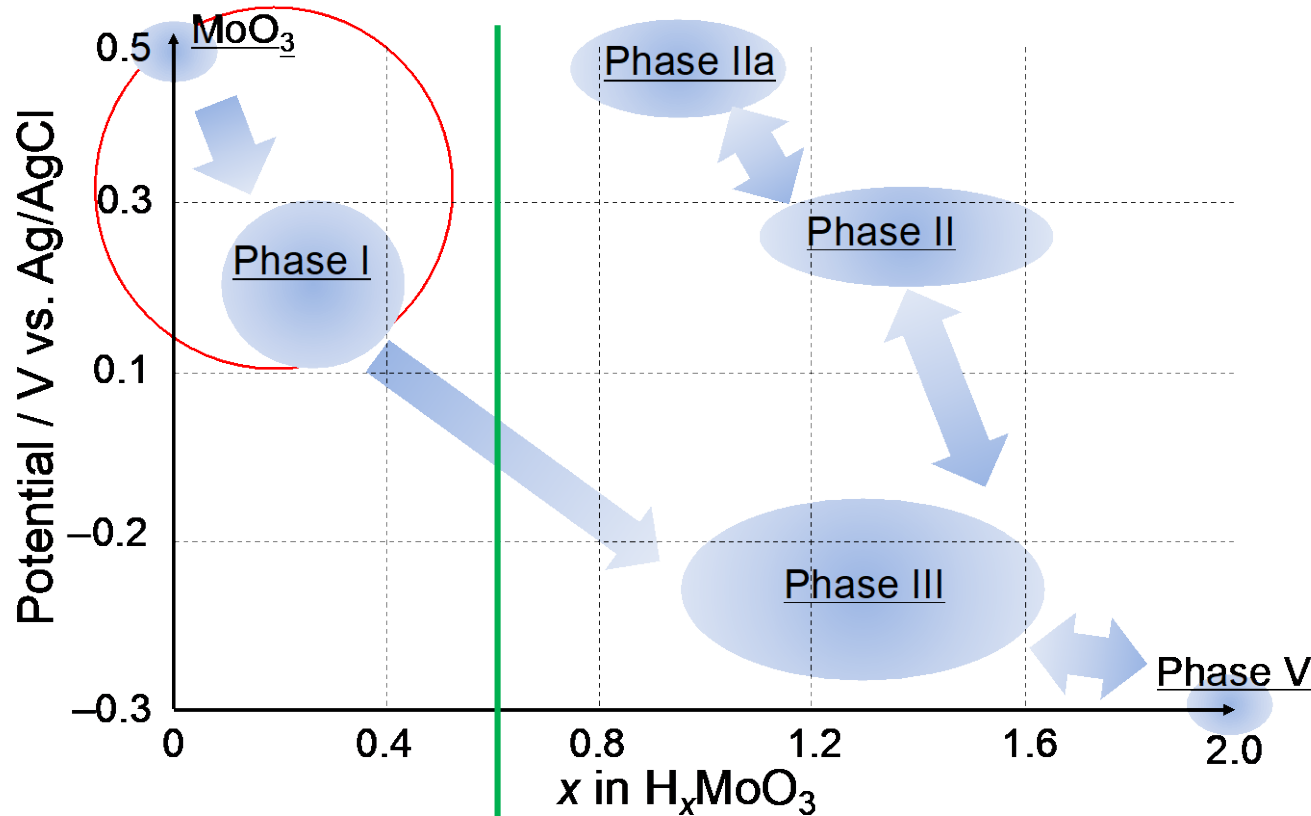
phase III

phase II

phase IIa

・2ndサイクルでは可逆的な構造変化が進行

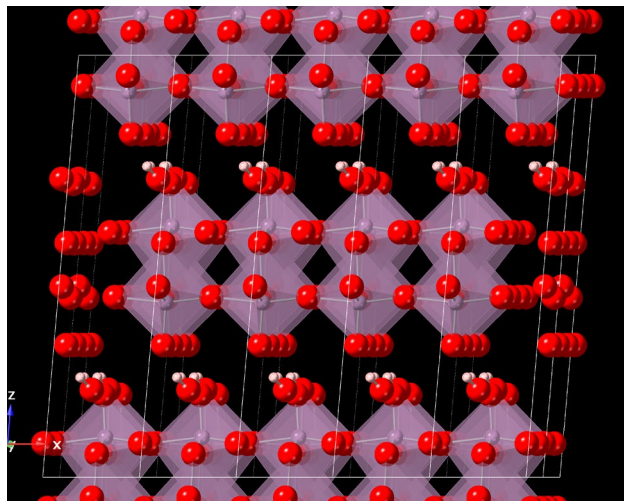
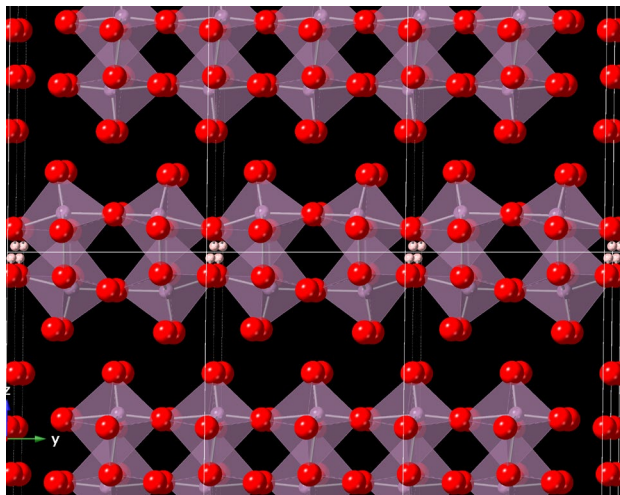
# 充放電に伴う相転移挙動



- ・プロトン挿入量が少ない場合は層内にプロトンが挿入
  - ・プロトン挿入量が多くなると層間にプロトンが挿入
- ↑ この過程で不可逆的な相転移が生じる (Phase I → Phase III)

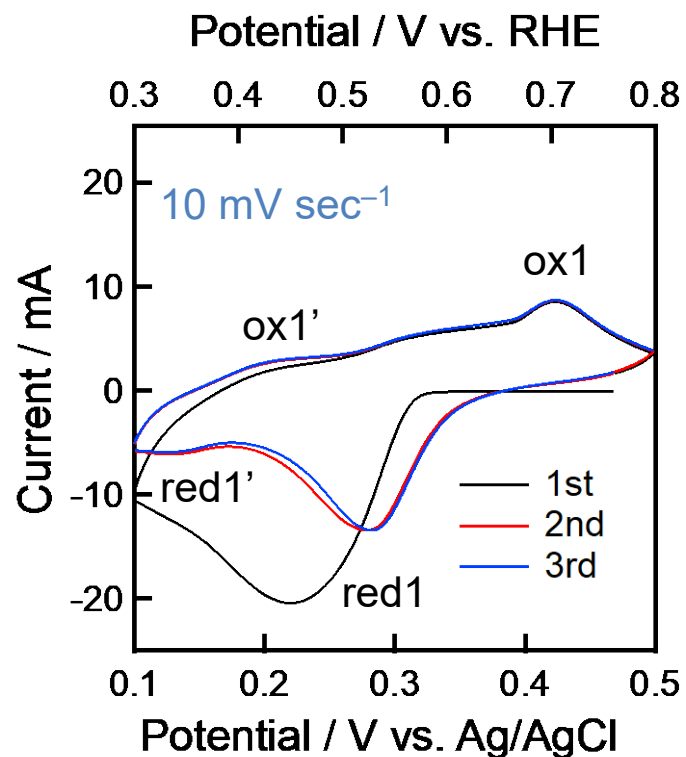
O2サイト(層内)

O3サイト(層間)

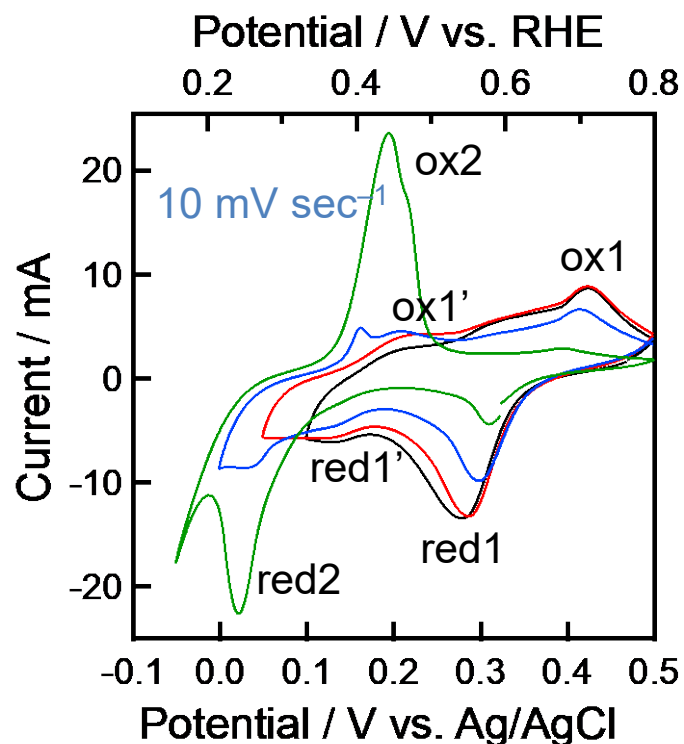


⇒ Phase IIIへの相転移を避ければ高電位の反応を利用できる可能性

# 高電位領域におけるプロトン挿入脱離挙動

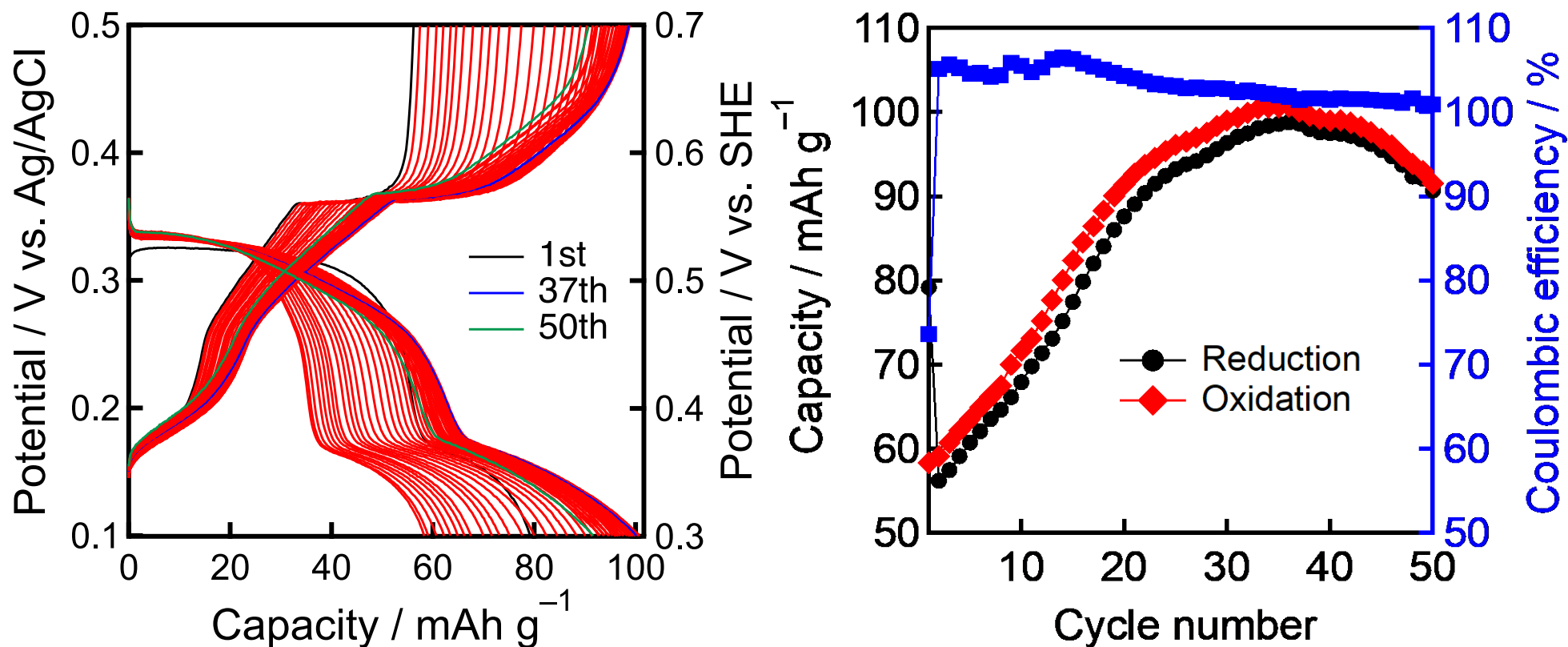


・可逆的な酸化還元対が認められた。



・0 Vまで走引した際にox1のピーク電流が減少した。

# 定電流充放電試験 ( $100 \text{ mA g}^{-1}$ )

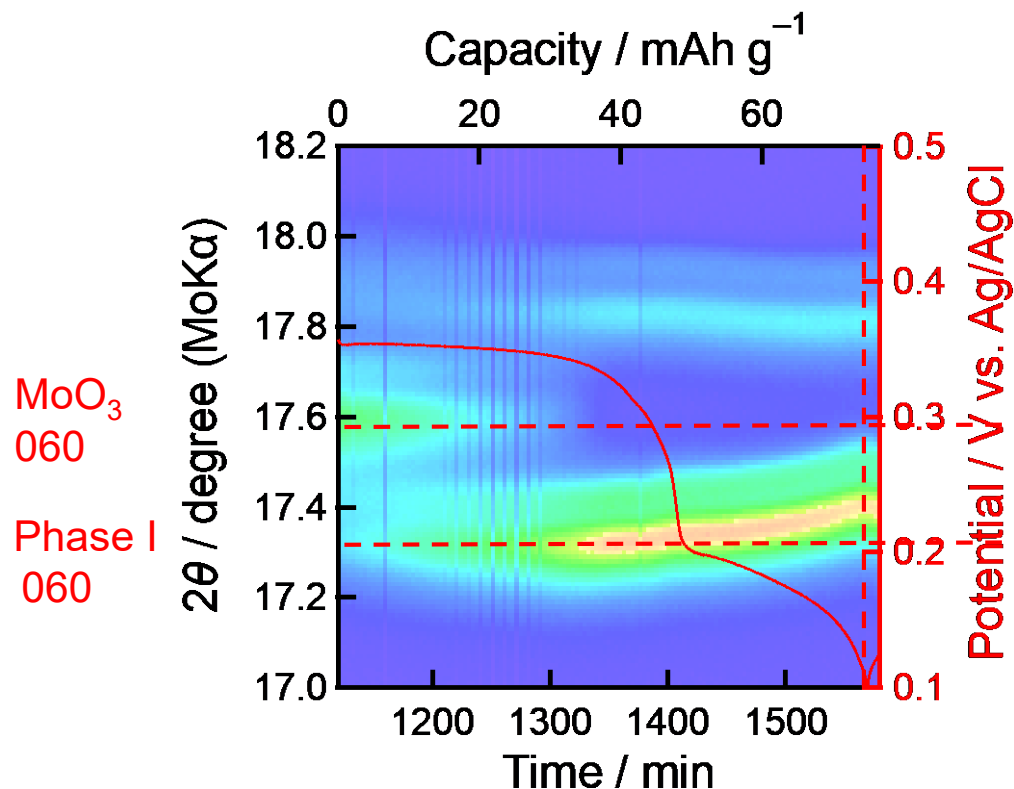


- ・50サイクルにわたって可逆的なプロトン挿入脱離が認められた。
- ・最大放電容量  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  (平均放電電位:  $0.24 \text{ V}$ ) を示した。

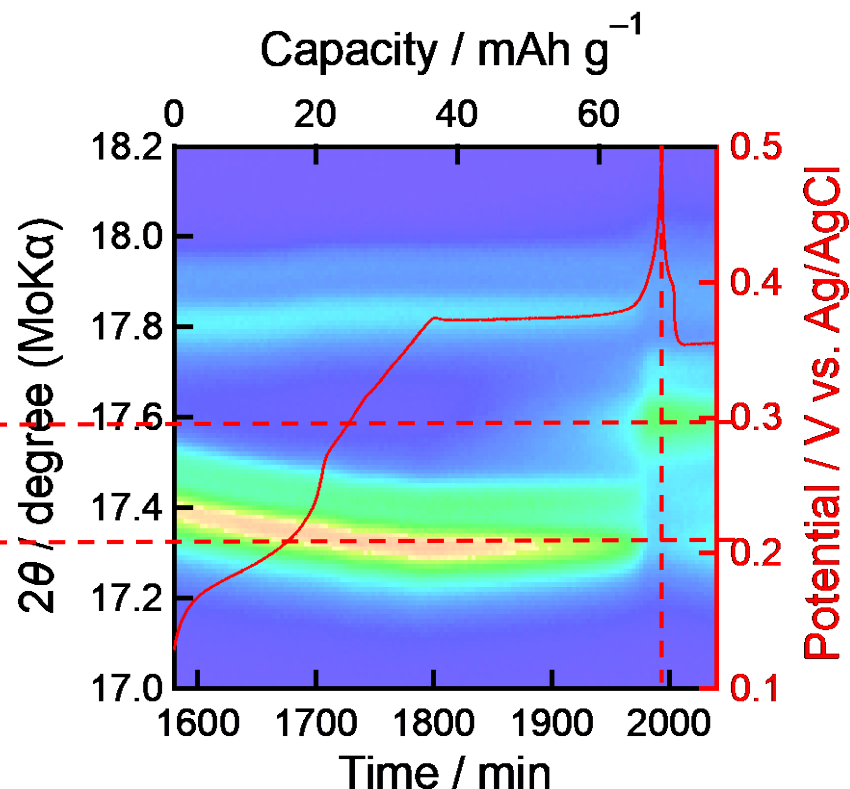


# オペランドXRD測定 (高電位のみ)

Reduction



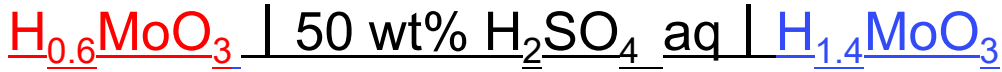
Oxidation



0.35 V付近の電位平坦部がPhase I  $H_x\text{MoO}_3$  /  $\text{MoO}_3$ の二相共存反応に、それ以下の電位領域での反応がPhase I  $H_x\text{MoO}_3$ の単相反応に帰属された。

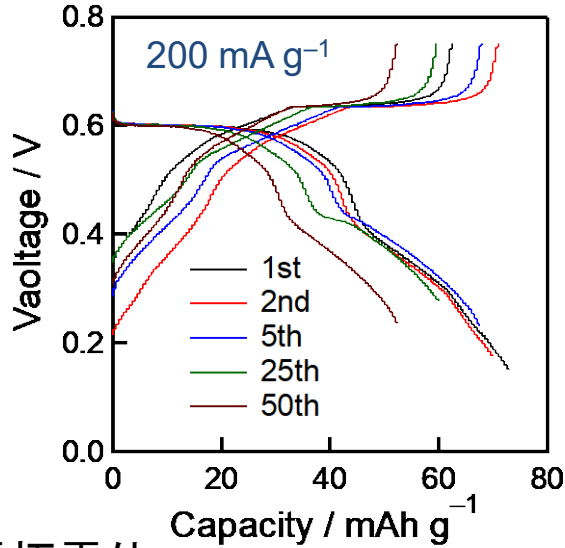


# 水系プロトン電池フルセルの構築

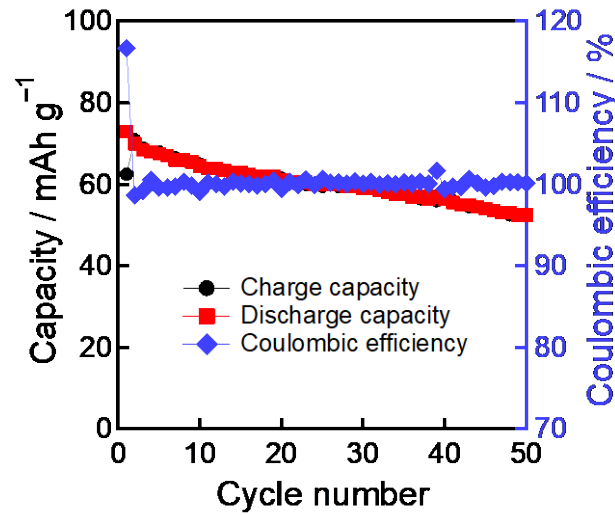


$MoO_3 : H_2MoO_3 = 1 : 1$  wt%

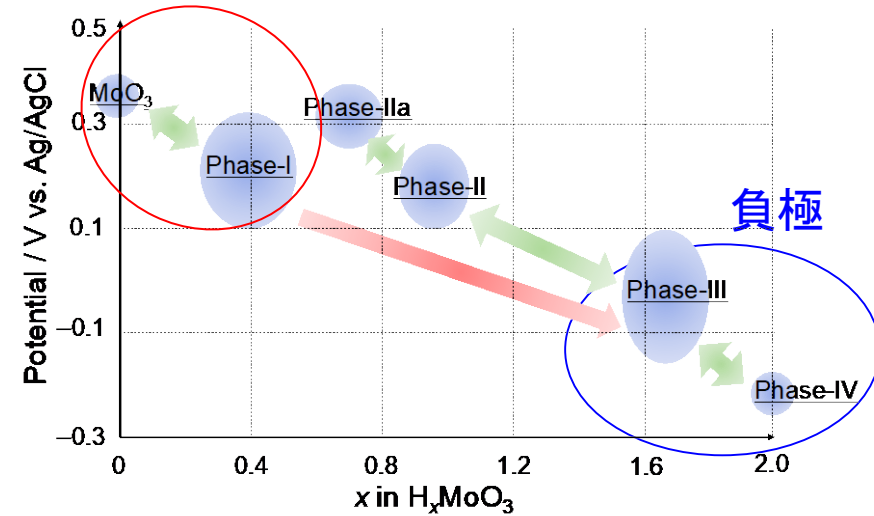
セル電圧



充放電容量、クーロン効率

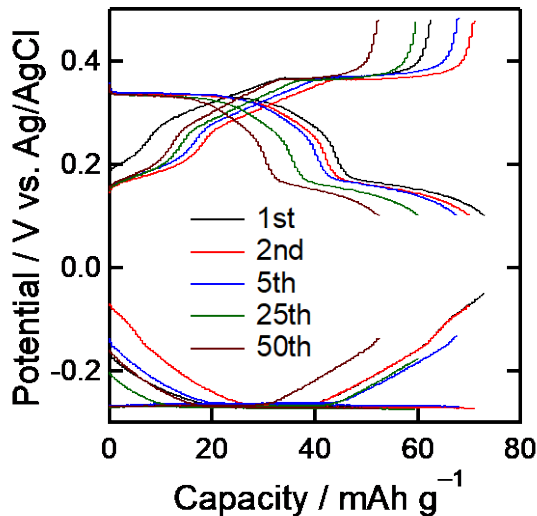


正極

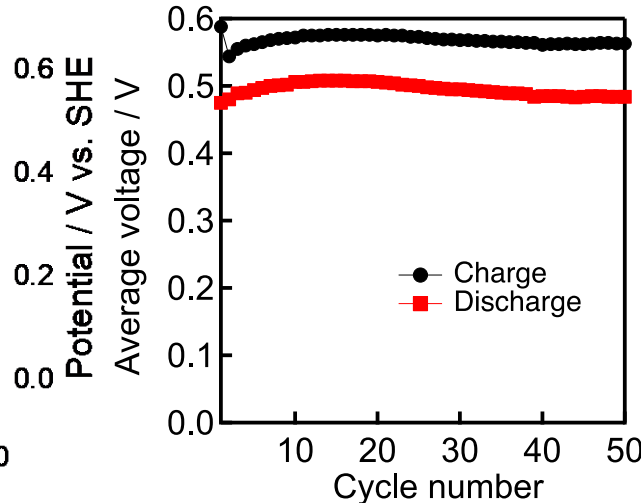


負極

電極電位



平均作動電圧



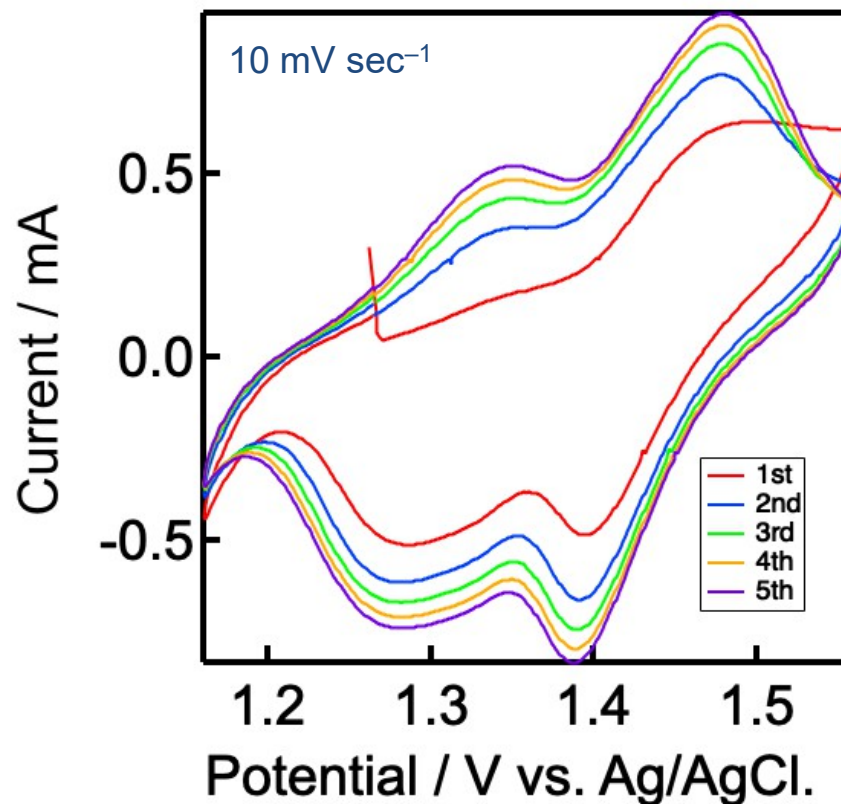
- ・正極に $H_{0.6}MoO_3$ 、負極に $H_{1.4}MoO_3$ を用いたプロトン電池フルセルを構築した。セル構築前に、各電極へ電気化学的にプロトン挿入を行った。
  - ・平均放電電圧(約0.5 V)は比較的低いものの、50サイクルにわたって60 mAh  $g^{-1}$ の充放電容量を維持した。
- ⇒プロトン電池の構築を実証した。

## バナジウム系正極

10 mA g<sup>-1</sup>

・MoO<sub>3</sub>正極と比較して高い放電電圧(約1.0 V vs. Ag/AgCl)で、80 mAh g<sup>-1</sup>以上の可逆容量を示した。

## マンガン系正極



・バナジウム正極よりもさらに高い電位(約1.35 V vs. Ag/AgCl)で反応が進行した。

## 想定される用途

- 本技術は、高い安全性と低コストに着目すると、車載用や定置用蓄電デバイスに展開することが可能と思われる。
- また、ハイブリッド車用電源、重機用電源等の高出力用途への展開も期待できる。
- 同じく酸性水溶液を用いる鉛蓄電池の代替用途も期待できる。

# 実用化に向けた課題

- 電解液の分解（酸素発生、水素発生）および活物質の溶出に伴う充放電可逆性の低下を改善する必要性がある。
- 電極材料の更なる開発やセル設計の更なる改善により、高電圧化、高容量化を行う余地がある。

# 企業への期待

- 無機材料の合成および表面修飾の技術を持つ企業や、電極およびセル設計の技術を持つ企業との共同研究を希望。
- 定置用蓄電池、車載用蓄電池への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 :  
水溶液系二次電池用電極、及び水溶液系二次電池
- 出願番号 : PCT/JP2022/031338
- 公開番号 : WO 2023/026972
- 出願人 : 国立大学法人東京工業大学
- 発明者 : 荒井 創、池澤 篤憲

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 :  
水溶液系二次電池用電極、及び水溶液系二次電池
- 出願番号 : 特願2020-184288
- 出願人 : 国立大学法人東京工業大学
- 発明者 : 荒井 創、池澤 篤憲

# お問い合わせ先

東京工業大学  
研究・産学連携本部

T E L    03-5734-2445

F A X    03-5734-2482

e-mail    [sangaku@sangaku.titech.ac.jp](mailto:sangaku@sangaku.titech.ac.jp)