

2023 年度年次報告書

未踏探索空間における革新的物質の開発

2021 年度採択研究代表者

山田 淳夫

東京大学 大学院工学系研究科
教授

水を基軸とする未踏蓄電機能材料の開拓

主たる共同研究者:

大久保 将史 (早稲田大学 先進理工学部 教授)

駒場 慎一 (東京理科大学 理学部第一部 教授)

中山 将伸 (名古屋工業大学 大学院工学研究科 教授)

藪内 直明 (横浜国立大学 大学院工学研究院 教授)

研究成果の概要

電解液依存の電極電位シフト現象に定量性を初めて付与した新概念「液相マーデルングポテンシャル」を、亜鉛メッキ技術に適用した。平衡電位のアップシフト、亜鉛の析出過電圧、および水素過電圧の3要素を総合的かつ定量的に追い込むことで、亜鉛の電極電位を電解液の安定電位窓の範囲に入れ、水素発生副反応を抑制し電流効率とメッキ品質を大幅に向上した。「電気化学システムの定量設計」のロールモデルとして、広く波及効果が期待される。

Brønsted 酸とアミンを混合した液体はアミンがプロトン受容体となることで Brønsted 酸の共役塩基を生成してプロトン伝導性を発現する。Umebayashi らが報告した、酢酸と 1-メチルイミダゾール (C1Im) から成る液体も酢酸が Brønsted 酸、C1Im がプロトン受容体として働くことでプロトン伝導性を示す。組成に依存してイオン化度は変化し、ほぼ中性分子しか存在しないとされる領域もあるため、擬プロトン性イオン液体とも呼ばれる。これを電解質として用い、酸性溶液中では分解してしまう固体電極活物質としてバナジウム酸化物、特にブロンズ型 $\text{VO}_2(\text{VO}_2(\text{B}))$ について電気化学的プロトン挿入反応を試行した。 $\text{VO}_2(\text{B})$ は鉬物酸水溶液などの典型的な酸性環境で分解するが、上記のプロトン性イオン液体を電解質とした場合には可逆的なプロトン挿入反応が可能であることが実証された。これにより、これまで耐酸性の点から利用が制限されてきた電極材料についてもプロトン挿入が可能になり、電気化学応用におけるプロトンの役割が飛躍的に拡張された。このような反応系を更に広げるため、より電気化学的安定性にすぐれるとともに高いプロトン輸送特性を持つ電解質を探索するとともに、新たなプロトンホスト電極となる物質の開拓を行なっている。

【代表的な原著論文情報】

- 1) S. Park, S. Nishimura, A. Kitada, A. Yamada, Electrochemical Proton Intercalation Properties of Bronze-Type Vanadium Dioxide in Nonaqueous Protic Electrolyte, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2024
- 2) Z. T. Gossage, N. Ito, T. Hosaka, R. Tatara, S. Komaba, In situ Observation of Evolving H_2 and Solid Electrolyte Interphase Development at Potassium Insertion Materials within Highly Concentrated Aqueous Electrolytes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 135, e202307446
- 3) K. Kawai, Y. Ando, M. Okubo, Machine learning-assisted survey on charge storage of MXenes in aqueous electrolytes, *Small Methods* 2024, 2400062.
- 4) Z. Ma, X. Lu, S. Park, T. Shinagawa, M. Okubo, K. Takanabe, A. Yamada, High-rate decoupled water electrolysis system integrated with $\alpha\text{-MoO}_3$ as a redox mediator with fast anhydrous proton kinetics, *Adv. Funct. Mater.* 2023, 2214466.