

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

2022年度  
年次報告書

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

昨年度報告した亜鉛金属の高度可逆動作の起点となった、電解液既存の大きな電極電位シフト現象について、「液相マーデルングポテンシャル」を導入することで定量的な説明に成功した。

100年以上前に提唱された希薄系においてのみ成立する近似を基本とする Debye-Hückel 理論 (1923 年) に対し、溶液内静電相互作用のすべてを顕わに取り込んだ上位一般概念に相当し、古典物理化学の大幅改訂を促す重要な知見となりうる。

資源戦略と性能のバランスに最も優れるゲストイオンとしてのナトリウムを含有する熔融水和物について、その水和水下限の記録を大きく更新する常温熔融二水和物の作製に成功した(従来の記録は3水和物)。これにより、超汎用元素であるナトリウムと超汎用物質である水を主要構成物とし、 $\text{NaTiOPO}_4$  負極と  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  正極からなるモデル電池系の安定動作に成功し、起電力 2.8 V の高電圧水系 Na イオン電池の可能性が示された。

熔融水和物・電極界面における表面被膜 (SEI) 形成過程を走査型電気化学顕微鏡 (SECM) により In-situ 観察した。SECM は測定対象となる電池合材電極に対してマイクロ電極を接近させて、走査時の電解液中の微量メディエータの電流応答から表面の状態を知る手法であり、ex-situ 測定では得不可能なリアルタイム情報が得られる。SEI が平衡論的に不動態化するのに必要な電位走査条件が定量化され、オペランド質量分析 (OEMS) 法を用いて発生ガス分析でも対応する結果が得られた。

強固な三次元の骨格構造を有しつつ、熔融水和物中で阻害反応因子となりうるプロトンが安定に存在し得ない、高対称性・高エントロピー酸化物材料について検討し、2電子反応に相当する大容量を発生しつつ、イオン半径と占有サイト移動の効果が相殺して体積変化を起こさない特異的リチウム脱挿入を起こす正極材料  $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$  を新規に見いだした。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) A. Kitada, S. Ko, et al., **A. Yamada** “Na-Salt Eutectic Dihydrate Melt for High-Voltage Aqueous Batteries“, *J. Phys. Chem. C*, 127, 3432 (2023).
- 2) S. Ko, N. Takenaka, et al, **A. Yamada**, “Electrolyte Science: What’s next?” *Next Energy*, 100014 (2023)
- 3) **N. Yabuuchi** et al., “A near dimensionally invariable high-capacity positive electrode material“, *Nature Materials*, 22, 225, (2023)