

WHITEPAPER

次世代の電池技術における 水分活性の重要性

¹Aaron Gonzaga, ¹Desiree Prado, ¹Clemens Burda, ²Brady Carter*

¹Department of Chemistry,
Case Western Reserve University,
Cleveland, OH 44122.

²*Corresponding Author -
Novasina AG Morgan, UT

1. Executive Summary はじめに

2050年までに、世界のエネルギー消費量は約50%増加すると予測されており、現在の電池技術が持続可能かつ低コストで成長するには大きな課題があります。¹ リチウムイオン電池が市場を依然として支配しているものの、レドックスフロー電池、アルミニウム空気電池、水系（アクエス）電池といった新たな電池化学系が、コスト、安全性、環境面での課題に対応するために開発されています。²⁻⁴

しかし、水分による不安定性は依然として大きな問題です。微量の水分

でさえ、電解質の挙動を大きく変化させ、導電性を低下させたり腐食を引き起こしたりすることがあります。⁵⁻⁷

最近の研究では、「水分活性（水のエネルギー状態を表す指標）」が、単なる水分含有量よりも性能変動をより正確に予測できることが示されています。これは、たとえ少量でも高エネルギーの水が深共晶溶媒*（Deep Eutectic Solvent, DES）たとえばエタリン：1:2の比率で混合されたコリン塩化物とエチレングリコール）に加わることで、粘度、イオン輸送、酸化還元

特性が大きく変化するためです。¹¹⁻¹³水分活性を専用の測定器や高度な計測技術によって正確に管理することで、電解質の性能を安定的に維持することが可能になります。¹⁴⁻¹⁶こうした戦略は、水分による故障を防ぎ、バッテリーの寿命を延ばすとともに、次世代の電池化学系がもつ特有の利点を最大限に活かすことに貢献します。

*深共晶溶媒 DES; 2つ以上の物質（一般に塩 + 水素結合供与体）を混合すると、それぞれの融点よりもはるかに低い共晶点（深共晶）で液体になる混合物

2. Introduction and Background 次世代電池技術における「水分活性」の重要性

2.1. The Drive for Alternative Batteries 代替電池への動き

米国エネルギー情報局の予測によれば、2050年までに世界のエネルギー需要はほぼ倍増する可能性があり、大規模で信頼性の高い蓄電システムの必要性はますます高まっています。²⁻³

現在もリチウムイオン電池は重要な役割を果たしていますが、材料の制約や大規模化の課題を抱えており、これに

代わるアプローチ、特に水系（アクエス）システムへの関心が高まっています。

たとえば、レドックスフロー電池は、酸化還元反応を起こす電解液を電気化学セルに流すことで電流を生成します。³ アルミニウム空気電池は、高エネルギー密度のアルミニウム陽極と空気中の酸素を陰極として利用することで電力を生み出し、電

力とエネルギーの分離を可能にします。⁴⁻⁶

しかし残念ながら、これらの代替技術はいずれも「水分管理」が課題となっており、湿度の高い条件下では水分が制御できないことで性能が著しく低下する可能性があります。⁷

2.2. Deep Eutectic Solvents and Moisture Sensitivity 深共晶溶媒の湿気に対する脆弱性

近年DESは、低毒性、合成の容易さ、化学構造の調整しやすさなどから注目を集めています。⁸⁻¹⁰ 通常DESは、水素結合供与体（例：グリコール類）と受容体（例：コリン塩化物）から構成されており、多く

は非常に吸湿性が高く、周囲の空気中から容易に水分を吸収します。¹¹⁻¹³

しかし、この余分な水分が水素結合ネットワークを変化させ、電気化学的な安定性を損なう可能性があります。

真空乾燥や分子ふるいといった従来の乾燥手法では、全体的な水分量を減らすことは可能ですが、溶媒内部に化学的に結合している低エネルギーの水と、電気化学反応に直接関与する高エネルギーの自由水を区別することはできません。¹⁴

2.3. Water Activity as a Guiding Metric 指標としての水分活性

水分活性、すなわち水の熱力学的活性は、粘度・導電性・酸化還元電位の変化との相関において、単なる水分含有量よりも信頼性の高い指標であることが実証されています。¹⁵⁻¹⁸

安定な錯体中に化学的に結合している

水は比較的反応性が低い一方で、高エネルギーの自由な水は、たとえ微量でも腐食の加速、容量の低下、相分離の誘発などを引き起こす可能性があります。¹⁹⁻²²

その結果、産業界や学術界における研究は、単に溶媒を乾燥させるという従来のア

プローチから、水のエネルギーレベルそのものを正確に制御する方向へとシフトしており、これにより実験・実用の両面で、より精度が高く再現性のある結果が期待されています。

3. Description of the Problem 現状の課題

従来の乾燥手法（例：真空吸引や分子ふるい処理）では、全体の水分量を減らすことはできますが、どれだけの水が化学的に結合したまま残っているかまでは示すことができません。レドックスフロー電池やアルミニウム空気電池は、リチウムイオン電池よりも安全性が高く、スケラビリティに優れるとされていますが、水分活性を適切に制御しなければ、電解液の安定性が損なわれる可能性があります。³

たとえば、エタリン型のDESは、水分が少し増加しただけでも、理想的な状態から著しく逸脱することがあります。^{7,11}これは、新たに吸収された水分子が局所的な水素結合ネットワークを再構築するためであり、従来の「水分量」

測定では検出できない現象です。¹⁴さらに、一般的な乾燥法は水のエネルギーレベルの違いを識別できず、単に“かさ”としての水分を除去するにとどまります。^{16,23}水分が少ない条件では、わずかに残った高エネルギーの水が金属部品を腐食させたり、電気化学データを歪めたり、溶媒の安定性限界を誤認させたりする可能性があります。¹²⁻¹⁴

このような見落としは、コスト、安全性、拡張性でリチウムイオン電池を超えることを目指す次世代電池技術の経済的実現性を脅かす要因となります。

さらに、水分活性を正確にモニタリングできなければ、重要な電気化学データの誤解

釈、製造工程のバラツキ、装置寿命の短縮といったリスクにもつながります。^{24,25}

図1では、エチレングリコール（EG）とそのDES変異体であるエタリンについて、水分含有率0%から100%までの範囲での挙動を比較しています。図1aおよび1bでは、水分活性（ a_w ）と水のモル分率（ x_w ）をプロットしており、EGとエタリンのどちらも、水分が少ない領域で理想的な直線（破線）から大きく逸脱していることがわかります。これは、溶媒と水の相互作用が理想からかけ離れていることを示しています。一方で、水分量が増えるにつれて、これらの曲線は徐々に理想線に近づいており、一定濃度を超えると通常の溶液に近い挙動を示すことがわかります。

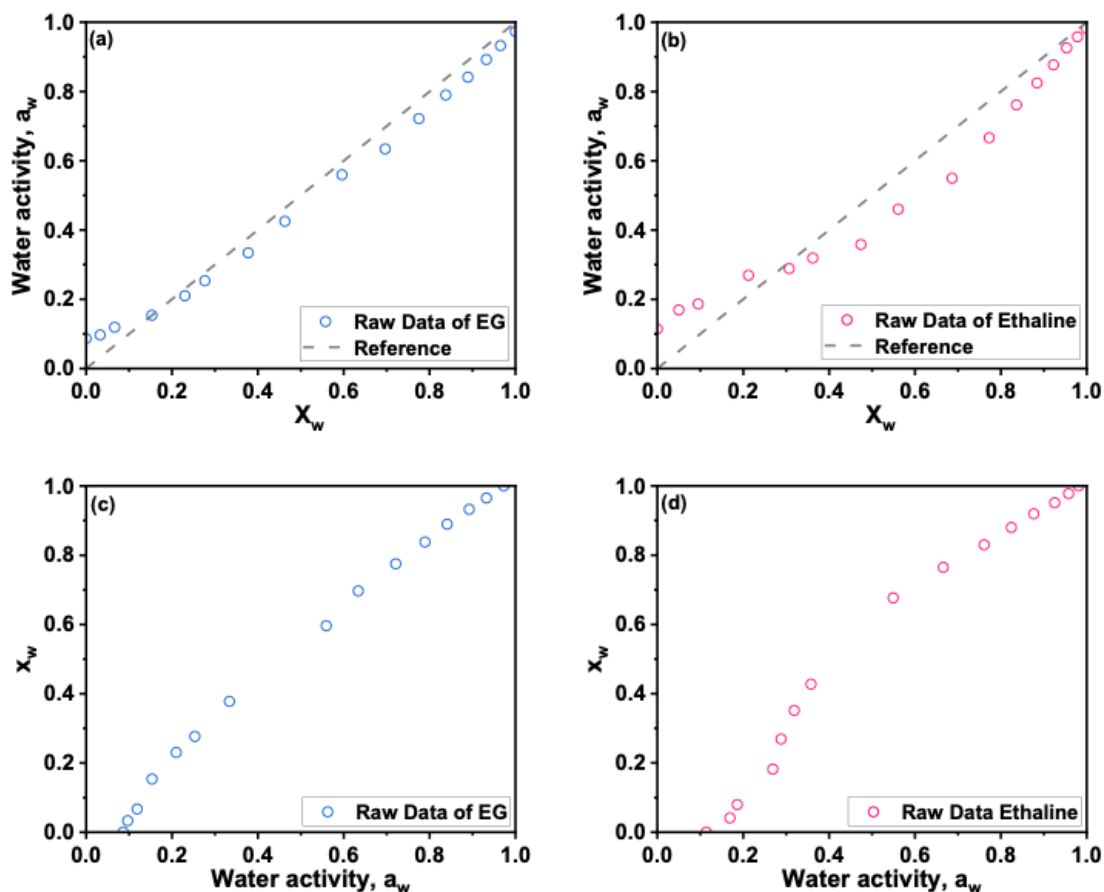


図1：(a) エチレングリコール（EG）、(b) エタリンにおける、水のモル分率を変化させた場合の水分活性（ a_w ）。(c) エチレングリコール（EG）、(d) エタリンの吸湿等温線。各グラフのプロットは、水分添加量（0wt.%～100wt.%）ごとに収集されたデータを示している。

図1cおよび1dには、系中の水分含有量（重量比）に基づく吸湿等温線が示されています。図1cによると、EG

は水を非常によく吸収し、高い親水性（親和性）を示しています。一方、エタリンは初期の吸収率が低く、水分がさらに添加されると明確な増加傾向が現れます。

これらの観察結果は、水分含有量の増加に伴って水のエネルギーがより急激に変化し始めるポイント特定するのに役立ちます。この変化は、水素発生や分解などの反応プロセスに影響を与える可能性があります。また、

各溶媒がどれほど水を取り込み・保持しやすいか、そしてそれに伴って水のエネルギーがどのように変化するかを示しており、産業用途における重要な知見となります。

こうした情報は、プロセス開発において極めて有用であり、水分管理や溶媒の安定性を理解・制御するうえで不可欠です。

4. Possible Solutions 水分活性と電池技術の未来

水分活性の正確な測定は、水分含有量の異なる条件下での従来の乾燥度解析よりも、水のエネルギー変化に対して高感度であるため、水分に起因する問題に対して的確な対応をとることが出来ます。^{14,15} セルの製造、保管、混合物の調製時に溶媒の水分活性を効果的にモニタリングすることで、より精密な湿度管理が可能になります。例えば、グローブボックス内で重要な工程を行うことで、乾燥処理後に起こりがちな水分の再吸収を防ぐことができます。さらに、水分活性の変動を早期に検知することで、真空乾燥や分子ふるい処理のリアルタイム調整が可能となり、残留水分の最

小化に役立ちます。水のエネルギーを一定の閾値以下に保つことは、溶媒内のイオン経路やレドックスウィンドウ（酸化還元の安定範囲）を維持し、様々な動作条件下でも安定したデバイス性能を促進します。

厳密な湿度管理に加えて、DESの性能は「電解質の最適化（エレクトロライト・テイルリング）」によっても向上させることができます。水と競合して水のエネルギーに悪影響を及ぼす微量水分の影響を緩和するために、イオン相互作用を持つ共添加剤を導入する方法があります。^{28,29} または、コリン塩化物やエチレングリコールの官能基を修

飾し、水分が加わった際の水素結合や粘度の変化を抑制する方法もあります。^{30,31} さらに、DESと適切な共溶媒を組み合わせることでハイブリッド混合物を作ること、電解質の安定動作範囲を拡張する戦略もあります。³² これらの改良と正確な水分活性制御を組み合わせることで、大規模バッテリーシステムにおけるDESベース電解質の利点を維持できます。

5. Conclusion まとめ

水分活性の測定は、DESやイオン液体といった電池用電解質として有望な溶媒を調べるのに非常に適しています。こうした溶媒系における水分活性を把握することで、水

の有無によってそれらが電気化学システムとしてどのように機能するか、より深い理解が得られます。これは非常に重要なことで、水のエネルギー状態が変わると、溶液のあ

らゆる物理的性質が影響を受けるためです。特に、水分活性の変化は、電気化学的な性能や安定性に直接関わってきます。

参考文献

1. EIA projects nearly 50% increase in world energy usage by 2050. U.S. Energy Information Administration. <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=41433> (accessed 2025-01-09).
2. Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* 2011, 334 (6058), 928–935.
3. Alotto, P.; Guarnieri, M.; Moro, F. Redox Flow Batteries for the Storage of Renewable Energy: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014, 29, 325–335.
4. Ambroz, F.; Macdonald, T. J.; Nann, T. Trends in Aluminium-Based Intercalation Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1602093.
5. Pan, C.; Zhang, R.; Nuzzo, R. G.; Gewirth, A. A. Zn_{Nix}Mn_xCo₂–2xO₄ Spinel as a High-Voltage and High-Capacity Cathode Material for Nonaqueous Zn-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1800589.
6. Li, Q.; Bjerrum, N. J. Aluminum as Anode for Energy Storage and Conversion: A Review. *J. Power Sources* 2002, 110, 1–10.
7. Zhang, Q.; de Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 7108–7146.
8. Yang, Y.; Zhang, Y.; Wang, W.; Xu, J.; Li, X. A Review on the Critical Role of Water in Deep Eutectic Solvents: Structure, Properties, and Applications. *J. Phys. Chem. B* 2020, 124, 4827–4840.
9. Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* 2014, 114, 11060–11082.
10. Maneffa, A. J.; Stenner, R.; Matharu, A. S.; Clark, J. H.; Matubayasi, N.; Shimizu, S. Water Activity in Liquid Food Systems: A Molecular Scale Interpretation. *Food Chem.* 2017, 237, 1133–1138.
11. Caurie, M. Raoult's Law, Water Activity and Moisture Availability in Solutions. *J. Food Sci.* 1983, 48 (2), 648–649.
12. Wu, J.; Liang, Q.; Yu, X.; Lu, Q.; Ma, L.; Qin, X.; Chen, G.; Li, B. Deep Eutectic Solvents for Boosting Electrochemical Energy Storage and Conversion: A Review and Perspective. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2011102.
13. Alfurayj, I.; Frenza, C. C.; Pandian, R.; Greenbaum, S.; Burda, C. Solvation Dynamics of Choline Fluoride in Ethylene Glycol–Water Mixtures. *J. Mol. Liq.* 2023, 392, 123448.
14. Prado, D. M.; Shen, X.; Savinell, R.; Burda, C. Hydrodynamic Voltammetry of Fe^{2+/3+} in Aqueous Deep Eutectic Solvents towards Redox Flow Batteries. *Electrochim. Acta* 2023, 467, 143082.
15. Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126

- (29), 9142–9147.
16. Hansen, B. B.; Spittle, S.; Chen, B.; Poe, D.; Zhang, Y.; Klein, J. M.; Horton, A.; Adhikari, L.; Zelovich, T.; Doherty, B. W.; Gurkan, B.; Maginn, E. J.; Ragauskas, A.; Dadmun, M.; Zawodzinski, T. A.; Baker, G. A.; Tuckerman, M. E.; Savinell, R. F.; Sangoro, J. R. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chem. Rev.* 2021, 121 (3), 1232–1285.
 17. Halder, A. K.; Ambure, P.; Perez-Castillo, Y.; Cordeiro, M. N. D. S. Turning Deep-Eutectic Solvents into Value-Added Products for CO₂ Capture: A Desirability-Based Virtual Screening Study. *J. CO₂ Util.* 2022, 58, 101926.
 18. Neutec Group. “Water Activity in Pharma: A Powerful and Under-Used Essential Quality Parameter.” Accessed November 24, 2024.
 19. Adam, D. How Far Will Global Population Rise? Researchers Can’t Agree. *Nature* 2021, 597 (7877), 462–465.
 20. Global Energy Trends: Insights From The 2023 Statistical Review Of World Energy. *Forbes*. <https://www.forbes.com/sites/rpapier/2023/08/06/global-energy-trends-insightsfrom-the-2023-statistical-review-of-world-energy/> (accessed 2025-01-09).
 21. Ambroz, F.; Macdonald, T. J.; Nann, T. Trends in Aluminium-Based Intercalation Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1602093.
 22. Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* 2011, 334 (6058), 928–935.
 23. Shen, X.; Sinclair, N.; Kellamis, C.; Gurkan, B.; Wainright, J.; Savinell, R. Effects of Alkyl Chain Length and Halide Anion on Hydrogen Bonding, Electrochemical Transport Properties and Double Layer Capacitance in Eutectic Solvents. *J. Mol. Liq.* 2023, 391, 123314.
 24. Cheng, X.; Xuan, T.; Wang, L. A Low-Cost All-Iron Hybrid Redox Flow Batteries Enabled by Deep Eutectic Solvents. *Chem. Eng. J.* 2024, 491, 151936.
 25. Alfurayj, I.; Prado, D. M.; Prado, R. C.; Samia, A. C.; Burda, C. Unusual Hydration Properties of Choline Fluoride-Based Deep Eutectic Solvents. *J. Phys. Chem. B* 2024, 128 (11), 2762–2772.
 26. Hammond, O. S.; Bowron, D. T.; Edler, K. J. The Effect of Water upon Deep Eutectic Solvent Nanostructure: An Unusual Transition from Ionic Mixture to Aqueous Solution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56 (33), 9782–9785.
 27. Du, C.; Zhao, B.; Chen, X. B.; Biribilis, N.; Yang, H. Effect of Water Presence on Choline Chloride–Urea Ionic Liquid and Coating Platings from the Hydrated Ionic Liquid. *Sci. Rep.* 2016, 6, 29225.
 28. Prado, D. M.; Robledo, A.; Hightower, K.; Jahng, A.; Doherty, B.; Poling, K.; Tuckerman, M.; Burda, C. Breakthrough Conductivity Enhancement in Deep Eutectic Solvents via Grotthuss-Type Proton Transport. *Adv. Mater. Interfaces* 2024. <https://doi.org/10.1002/admi.202400508>
 29. Sapir, L.; Harries, D. Restructuring a Deep Eutectic Solvent by Water: The Nanostructure of Hydrated Choline Chloride/Urea. *J. Chem. Theory Comput.* 2020, 16 (5), 3335–3342.
 30. Dai, Y.; Witkamp, G. J.; Verpoorte, R.; Choi, Y. H. Tailoring Properties of Natural Deep Eutectic Solvents with Water to Facilitate Their Applications. *Food Chem.* 2015, 187, 14–19.
 31. Xie, Y.; Dong, H.; Zhang, S.; Lu, X.; Ji, X. Effect of Water on the Density, Viscosity, and CO₂ Solubility in Choline Chloride/Urea. *J. Chem. Eng. Data* 2014, 59 (11), 3344–3352.
 32. Meng, X.; Ballerat-Busserolles, K.; Husson, P.; Andanson, J. M. Impact of Water on the Melting Temperature of Urea + Choline Chloride Deep Eutectic Solvent. *New J. Chem.* 2016, 40 (5), 4492–4499.

DKSHマーケットエクспанションサービスジャパン株式会社
テクノロジー事業部門 科学機器部

本社
〒108-8360 東京都港区三田3-4-19
Phone 03-5730-7610 FAX 03-5730-7605

大阪サービスセンター
〒564-0052 大阪府吹田市広芝町2-3
Phone 06-6170-3607 FAX 06-6170-3608

e-mail tp.labtyo@dksh.com
URL www.dksh.jp

