

## 水系Naイオン電池の電解液濃度効果

中本, 康介

<https://doi.org/10.15017/1807081>

---

出版情報 : 九州大学, 2016, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 : 全文ファイル公表済

# 水系Naイオン電池の電解液濃度効果

中本 康介

九州大学大学院総合理工学府

量子プロセス理工学専攻

## 目次

### 第1章

#### 序論

<b>1.1. 緒言</b>	8
<b>1.2. 二次電池の種類</b>	9
鉛蓄電池	9
ニッケル水素電池	9
ナトリウム硫黄電池	10
リチウムイオン電池	11
<b>1.3. リチウムイオン電池用材料</b>	12
正極活物質	12
負極活物質	15
セパレータ	17
結着材・塗工	17
集電体	17
電解液	18

<b>1.4. ポストリチウムイオン電池</b>	18
ナトリウムイオン電池	18
水の電位窓	22
水系リチウムイオン電池	25
水系ナトリウムイオン電池	26
<b>1.5. 本研究の目的</b>	30
<b>参考文献</b>	33

## 第2章

### Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>//NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>水系Naイオン電池の電解液依存性

2.1. 緒言	39
2.2. 実験	43
Na <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の合成	43
NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> の合成	43
導電性改善処理	43
活物質粉末の同定	46
電気化学セルの作製	46
電気化学測定	47
2.3. 結果と考察	48
XRD測定およびICP-AES分析	48
NFPハーフセルの性能	50
NFP//NTPフルセルの性能	56
2.4. 結論	60
参考文献	61

## 第3章

### プルシアンブルー類似体正極を用いた水系Naイオン電池の高濃度電解液効果

<b>3.1. 緒言</b>	64
<b>3.2. 実験</b>	67
NMHCFの合成と電極の調製	67
NTPの合成と電極の調製	67
電気化学セルの作製	70
充放電試験中の電気化学セル特性の評価	70
<b>3.3. 結果と考察</b>	71
NMHCF粉末の特徴	71
サイクリックボルタンメトリー	73
充放電過程における正極の変化	77
充放電過程における電解液の変化	78
17 m電解液中におけるNMHCF正極動作確認	83
NMHCFハーフセル特性	85
NMHCF/17 m NaClO <sub>4</sub> aq./NTPフルセル特性	90

3.4. 結論	92
参考文献	93
第4章	
総括	97
謝辞	99

# 第1章

## 序論

## 1.1. 緒言

少資源国の我が国ではエネルギー安全保障の観点から、クリーンエネルギーの開発が盛んに進められ、太陽光、風力など発電時には石油を用いず二酸化炭素を排出しない発電方法が推奨されてきた。しかしながら、2011年の東日本大震災によってもたらされた東京電力福島第一原子力発電所事故をきっかけに、一時、国内の原子力発電所が全停止されるなど、国内の電力需給状況は大変厳しい局面を迎えている。そこで、エネルギー需給の逼迫を緩和するために注目されているのがピークシフト・ピークカット用途の電力貯蔵システムである。電力貯蔵システムは、発電したエネルギーを一旦溜める以上、エネルギーロスが発生するため、エネルギー効率は可能な限り高く、また、エネルギーコストを押し上げないためにも導入コストが安価である必要がある。現在このようなピークシフト・ピークカットの電力貯蔵システムは揚水発電所が担っているが、変換効率は70%程度であることに加え、大規模な発電所建設における立地の問題、発電所建設のリードタイムが約15~20年であることも、今後ますます需要が伸びる電力貯蔵システムの普及の足枷となっており、これに代わるシステムの開発が急務となっている。

その切り札として、ピークシフト・ピークカット用途に使用可能なエネルギー効率の高い大型「蓄電池」に社会の注目が集まっている。蓄電池は、そのサイズが大型化するにつれ、電池コストに占める材料費のウエイトが増大するため、EVやスマートフォン用電源として用いられるリチウムイオン電池に要求されるファクターがエネルギー密度なのに対し、耐用年数内での導入コスト償却の可否が導入可能性を左右する大型蓄電池には、むしろコストパフォーマンスが要求される。以下に、コストパフォーマンス指向の大型蓄電池の候補として、本研究で注目した水系ナトリウムイオン電池に至る二次電池の背景について順次概

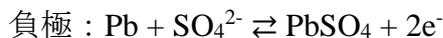
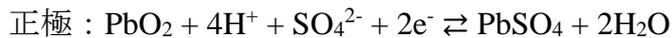
説する.

## 1.2. 二次電池の種類

2017年現在, 広く普及している二次電池は鉛蓄電池, ニッケル水素電池, ナトリウム硫黄電池, リチウムイオン電池などである[1-3].

### 鉛蓄電池

鉛蓄電池は, 自動車用のいわゆる「カーバッテリー」に利用されており, 正極に酸化鉛( $\text{PbO}_2$ ), 負極に鉛( $\text{Pb}$ ), 電解液に希硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq.}$ )を用いた蓄電池の事である. 反応式を以下に示す.

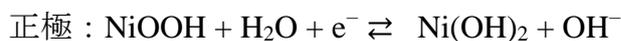


全反応式より, 正極, 負極および電解液の重量・体積に電池容量が規制されるリザーブ型であるため, 電極は比重の大きい鉛化合物である一方で, 比重の小さい電解液量を多く使用しなければならず, 体積エネルギー密度( $\text{Wh L}^{-1}$ )を大きく犠牲にしてしまうため, 大型蓄電池には不向きである. また, 正極や負極はその活物質が形態を大きく変えるコンバージョン反応であるため, サイクル寿命に与える影響も大きい. しかし, 価格が安価なため, 産業用の無停電電源装置等に利用されている.

### ニッケル水素電池

ニッケル水素電池は, ハイブリッドカー(HEV)や電動工具などに利用され, 正

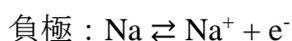
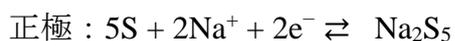
極にオキシ水酸化ニッケル(NiOOH), 負極に(ミッシュ)メタルハイドライド(MH), 電解液に水酸化カリウム水溶液(KOH aq.)を用いた蓄電池のことである. 1990年, 三洋電機より実用化された. 反応式を以下に示す.



全反応式より, 正極および負極の重量・体積にのみ電池容量が規制され, 同じ水溶液系の鉛蓄電池よりもエネルギー密度を向上させることができる. さらに, 比重の大きいNi化合物を正負極に用いているため, 体積エネルギー密度が高い. 電解液が水溶液であるため安全性が高く, 起電力が約1.2 Vであるため, 市販のアルカリマンガン乾電池との互換性もある. しかし, メモリー効果や自己放電などの蓄電池としての短所に加え, 高価なニッケルやミッシュメタルが, 大型蓄電池導入に対する費用対効果を下げてしまう課題がある.

#### ナトリウム硫黄電池

ナトリウム硫黄電池は, 産業用大型蓄電池に利用され, 正極に硫黄(S), 負極にナトリウム(Na), 電解質にベータアルミナ( $\beta$ -alumina)を用いた蓄電池の事である. 2001年, 日本ガイシより実用化された. 反応式を以下に示す.



全反応式より, 正極および負極は, 資源量豊富な元素から成り, 正負極のどち

らも分子量が小さいため、イニシャルコストが非常に安価であり、エネルギー密度が高い。しかし、室温付近でのイオン伝導度の低い固体電解質を用いているため、室温ではこの電池反応は進行せず、300℃もの高温でなければ電池の作動維持ができないため、その分ランニングコストがかかってしまう。ただ、変換効率は70%程度と、揚水発電所と比べた時と大差なく、大規模な揚水発電所建設における立地の問題、揚水発電所建設のリードタイムが約15~20年であることに比べれば、エネルギー密度も高くリードタイムは約1年であることに優位性[4]があり、国内最大級のMWh超級九州電力豊前蓄電池変電所等の導入例もある。

#### リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は、電気自動車(EV)やスマートフォンなどの小型電子機器に用いられ、正極にコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)、負極にグラファイト(C<sub>6</sub>)、六フッ化リン酸リチウムをカーボネート系有機溶媒に溶解させた電解液(LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC)が用いられている。1991年、ソニーエナジー・テックより実用化された。反応式を以下に示す。



全反応式より、正極および負極の重量・体積にのみ電池容量が規制され、Li<sup>+</sup>イオンが正負極の層間を挿入・脱離(insertion/extraction, この場合特に(de)intercalation)し、正負極間の電解液を行き来するロッキングチェア(rocking chair)型の二次電池である。酸化物正極と黒鉛負極との電位差が約3.6Vであるため、高エネルギー密度である。これは、水溶液に代わってカーボネート系の有機

電解液を用いたことで広い電位窓を有していることに由来する。しかしながら、正極 $\text{LiCoO}_2$ はレアメタルであるCoを使用しており、電解液は精製コストやドライルームなどの製造設備コストに課題が残る。また負極の $\text{C}_6$ 中に $\text{Li}^+$ が挿入される電位は、Liの標準電極電位 $-3.045\text{ V}$  (vs. NHE, normal hydrogen electrode)に非常に近く( $0.2\text{ V}$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )、常に電極上でLiデンドライト(またはウィスカー)析出の懸念があり、このデンドライトがセパレータを突き破ることで、正負極内部ショートが起こり発熱、有機電解液に引火、正極熱暴走、電池発火・爆発につながる危険性をはらんでいる。以上のような、安全性やコストの課題が、大型蓄電池への応用の障害となっている。

### 1.3. リチウムイオン電池用材料

リチウムイオン電池は、高エネルギー密度である反面、安全性やコストの課題が大きい。そのため、リチウムイオン電池の安全性・経済性向上のために様々な材料・製造工程の検討がなされている。本項では、リチウムイオン電池の電池材料とその代表的な代替材料について述べる。

#### 正極活物質

リチウムイオン電池の正極には層状酸化物 $\text{LiCoO}_2$  (Fig. 1-1)が用いられているが、過充電時の酸素脱離による熱暴走の懸念などから代替材料が検討されている。その中でもオリビン型リン酸鉄リチウム $\text{LiFePO}_4$ 正極活物質は、Fig. 1-2に示すような、八面体 $\text{FeO}_6$ 同士が頂点共有し、四面体 $\text{PO}_4$ とも隣共有した3D骨格を有しており、b軸に平行にLiが挿入された結晶構造を有している。最も安価な遷移金属であるFeをベースとし、また、酸素が全て共有結合に利用されており、酸素脱離しにくく熱暴走の懸念も少ないため、安価で安全な正極材料として注目さ

れている. さらに, 充放電反応全体にわたっていずれも熱力学的に安定な二相間で平衡を保って反応することが知られており, 非常にフラットな充放電プラットフォームを約3.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)に有することが知られている.

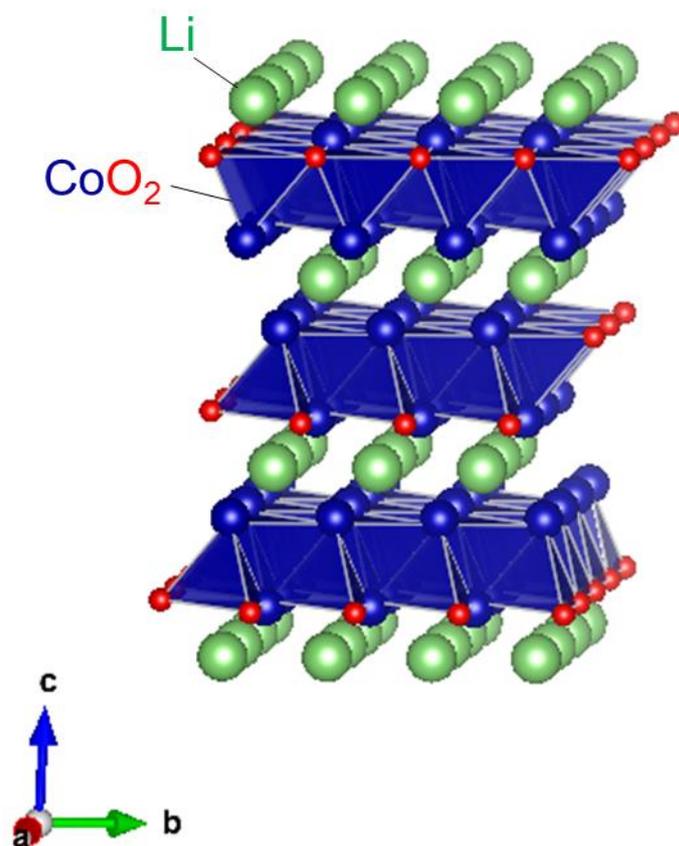


Fig. 1-1. 層状岩塩型LiCoO<sub>2</sub>の結晶構造.

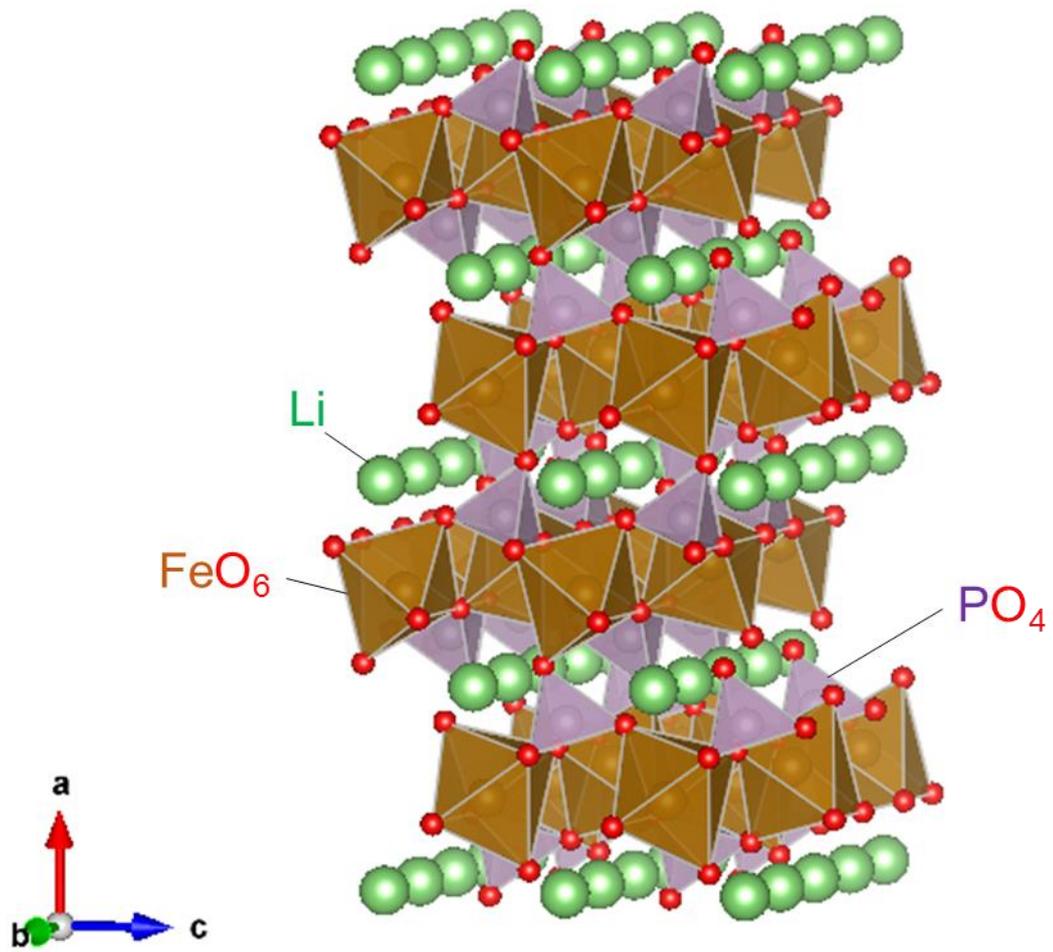


Fig. 1-2. オリビン型 $\text{LiFePO}_4$ の結晶構造.

## 負極活物質

リチウムイオン電池の正極にはグラファイト(Fig. 1-3)が用いられている。しかし、負極のC<sub>6</sub>中にLi<sup>+</sup>が挿入される電位は、0.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>と非常に低く、常に電極上でLiデンドライト析出の懸念があるため、安全性に課題がある。そこで、Liデンドライト析出の懸念がほとんどないスピネル型チタン酸リチウムLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>負極が注目されている(Fig. 1-4)。Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>負極は遷移金属中2番目に安価なTiの化合物であり、非常にフラットな充放電プロファイルを約1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)に示すため、比較的安価で安全性の高い負極として有望である。しかし、グラファイト負極に比べれば安価ではなく、また負極としては電位が高すぎるため、エネルギー密度を大きく損ねてしまい、安全性の重視されるEV用電源のリチウムイオン電池用負極として一部採用されているにとどまる。

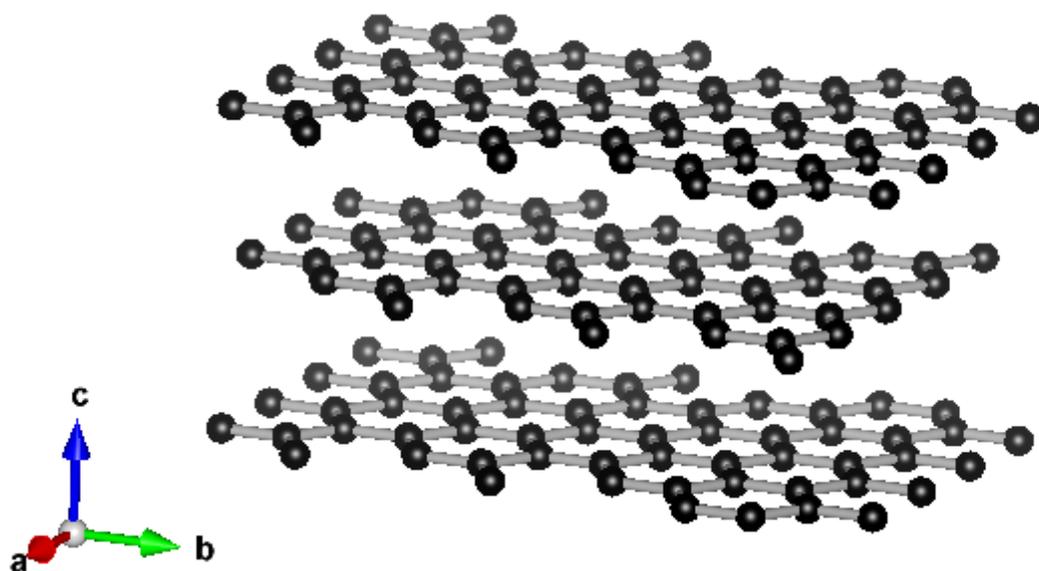


Fig. 1-3. C<sub>6</sub>グラファイトの結晶構造.

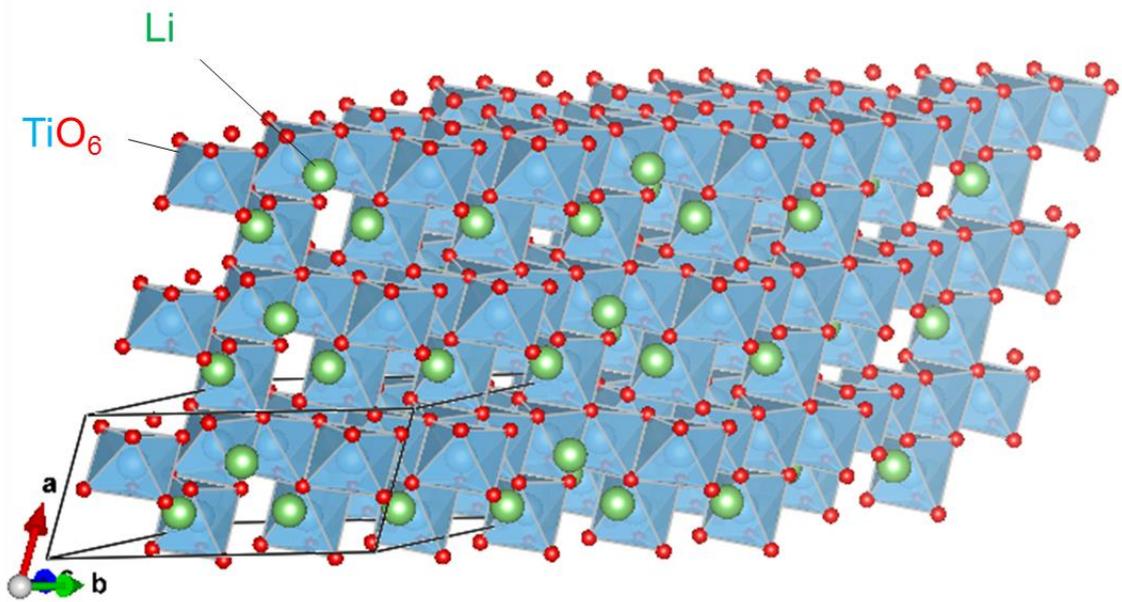


Fig. 1-4. スピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造.

## セパレータ

水溶液系電池では不織布などの安価なセパレータが用いられる一方、リチウムイオン電池ではセル内部の安全機構となる機能を持たせたポリプロピレンおよびポリオレフィン多孔体セパレータが利用されている。仮に、内部短絡が起こり発熱した場合、熱融解によってポリプロピレン多孔体の細孔が閉じ、それ以上の $\text{Li}^+$ イオンの移動を停止させ、充電反応をシャットダウンする機能が備わっている。

## 結着材・塗工

ポリフッ化ビニリデン(PVdF)をN-メチルピロリドン(NMP)に溶解させ、これに活物質と導電助剤を加え分散したスラリーを電極箔に塗工、乾燥、プレスさせて合材厚みが100  $\mu\text{m}$ 未満程度の電極を作製している。しかし、乾燥工程で気化したNMPは人体に有毒であるため工場内で回収し、再利用するなどの方法がとられているものの、コストが高いという課題がある[5]。そこで、分散媒を水に置き換える方法も一部で採られている。分散媒を水に置き換えた場合、PVdFバインダーはゲル化してしまい塗工に利用できないため、カルボキシメチルセルロース系のポリマー(CMC)等が使用されている。安価な水溶媒・バインダーの利用、溶媒回収プロセスのカットにより、電極工程を安価にしている。

## 集電体

リチウムイオン電池は、円筒型とラミネート型の2種類がメインに製造されており、どちらの場合も集電体に電極合材を塗工し、最終的に捲回プロセスを経てセルが製造されるため、集電体は金属箔である必要がある。正極に安価なAl集電体箔が用いられている一方、負極にはCu集電体箔が用いられている。負極では

Liの溶解析出電位に近く、集電体がAlの場合、Liと合金化して劣化を起こすため、集電体として利用できないからである。

## 電解液

電解液にはカーボネート系の有機溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 塩を1 M程度溶解させたものが用いられている。しかしながら、 $\text{LiPF}_6$ は空気中の湿度によって容易に分解しフッ化水素を生成する[6,7]。また、吸湿性のある正極酸化物から組立後のセル内に持ち込まれた水分によっても容易に分解するため、製造工程ではドライルームなどの高価な設備が不可欠である。また、粘度が比較的高い有機電解液は、水溶液に比べイオン伝導度が低い。従って、有機電解液を電極合材内部に浸漬させるために、合材厚みが約100  $\mu\text{m}$ 未満に制限され、実際のセルのエネルギー密度を低下させる要因にもなっている。

## 1.4. ポストリチウムイオン電池

1.2.で紹介した二次電池系を踏襲したポストリチウムイオン電池として注目されている電池系は、ナトリウムイオン電池、水系リチウムイオン電池に加え、それらのハイブリッド系である水系ナトリウムイオン電池である。

### ナトリウムイオン電池

再生可能エネルギーの効率的な利用や、ピークシフト・ピークカット用途の高い変換効率を有する安価な二次電池への関心が高まっており、リチウムイオン二次電池においては $\text{LiFePO}_4$ など高価なCoフリーの正極材料が実用化されてもなお、高価で環境負荷の高いLiを利用している事が普及の障害となっている。そこで、クラーク数が小さく希少金属であるLiから、埋蔵量にして約1000倍のNaに

電荷のキャリアを置き換えることによって、環境負荷の低減と経済性の問題が解決できるものと考えられ、電荷補償のキャリアをLiからNaへ変更したナトリウムイオン二次電池の開発が期待されている。また、高温作動のナトリウム硫黄(NAS)電池に対し、ナトリウムイオン電池は常温作動でき、余計なランニングコストがかからない利点がある。ただし、ナトリウムの標準電極電位が $-2.71\text{ V}$  (vs. NHE)と、リチウムの $-3.04\text{ V}$  (vs. NHE)に比べて $0.3\text{ V}$ ほど高く、イオン体積が約3倍大きいため、エネルギー密度は低く、その宿主化合物は大きな拡散パスを持つ必要がある。リチウムイオン二次電池と比較して、インサージョン反応系のNa含有正極材料の報告例として1982年に $\text{NaCoO}_2$ や $\text{NaNiO}_2$ [8]が報告されて以来、 $\text{NaVO}_2$ [9]や $\text{NaFeO}_2$ [10]のような層状酸化物構造を持つものや、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [11]や $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [12]のようなNASICON構造(Fig. 1-5)などが報告されている。またNaを含有していない(もしくは初期状態にNa挿入可能な)材料としては、ポリアニオンの3次元的な頂点共有骨格構造を有する $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [12]、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [13]、 $\text{FePO}_4$ [14]、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [15]などが、また有機化合物としてDisodium Rhodizonate (Fig. 1-6) [16]、Anthraquinone [17]、Indigo carmine [18]など、カルボニル基の $\text{-C=O}$ 結合を遷移金属レドックス対の代わりに用いた活物質が報告されており、リチウムイオンには嵩高すぎて体積密度が稼げなかった宿主化合物も、イオン半径の大きなナトリウムの挿入脱離反応に対してはむしろ非常に好適な宿主となりうる可能性がある。しかしながら、これらの系における実際のエネルギー密度は、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ で正極活物質重量当たり $420\text{ Wh kg}^{-1}$ 程度であり、リチウムイオン電池で用いられている $\text{LiCoO}_2$ ( $\sim 600\text{ Wh kg}^{-1}$ )と比較しても低く、実用化が難しい。Chiharaらは、熱安定性に優れるポリアニオン系 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ にフッ素を導入した構造の $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  [19]を報告し平均放電電位 $3.8\text{ V vs. NaNa}^+$ で放電容量 $120\text{ mAh g}^{-1}$ を達成した。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $420\text{ Wh kg}^{-1}$ )にフッ素を導入することでエ

エネルギー密度 $456 \text{ Wh kg}^{-1}$ を達成し、ナトリウムイオン電池においてもフッ素導入によってエネルギー密度を向上できることを確認している。さらに、最近、ナトリウムイオン電池用正極としては異常高電位を示すポリアニオン系活物質アルオダイト型正極 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [20]や、比較的高電位で大きなイオンチャンネルを持つペロブスカイト型プルシアンブルー類似体[21-24]なども報告されており、ナトリウムイオン電池用活物質探索はホットトピックスとなっている。

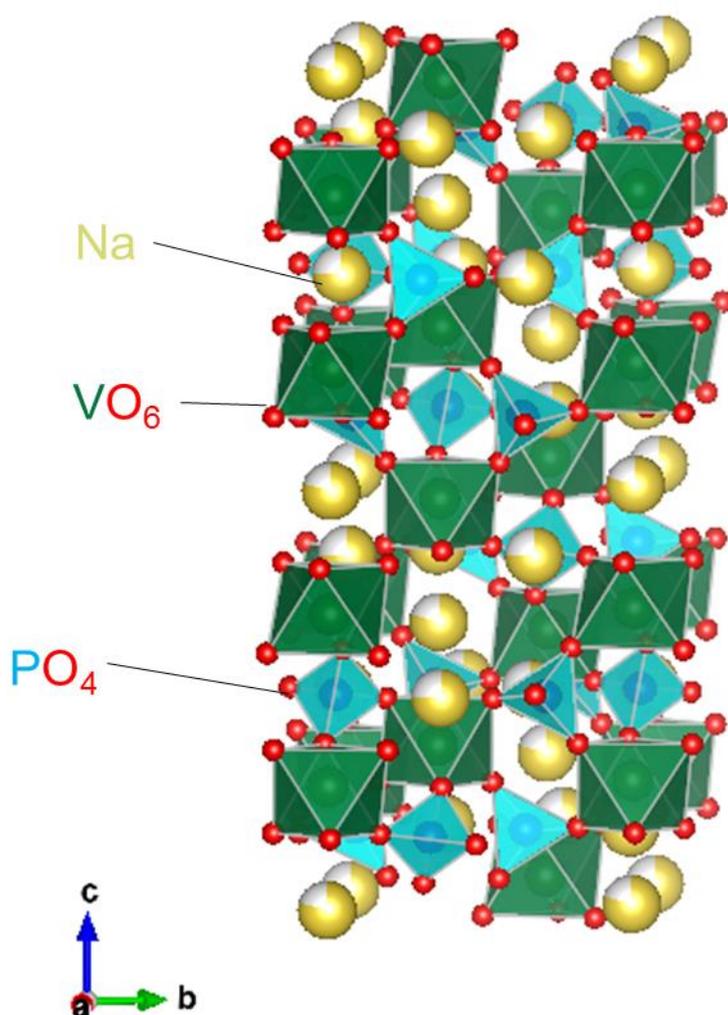


Fig. 1-5. NASICON型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶構造.

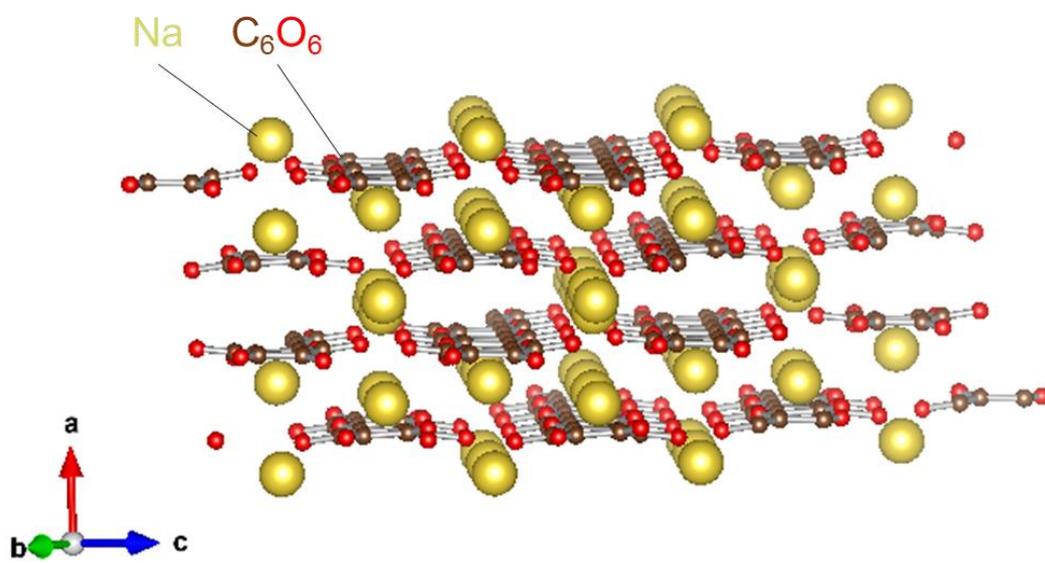


Fig. 1-6. 層状ロジズン酸2Naの結晶構造.

## 水の電位窓

電解液に水溶液を用いる水系二次電池では、水の電気分解が発生しないよう、電位窓の範囲内に収まる充放電電位を有する正負極活物質を用いる必要がある。その際、水溶液が安定に存在し得る電位窓はNernst式により、次のように求めることができる。

$\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ の系にて、その酸化還元電位 $E$ は

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (1-1)$$

で表わされる。ここで、 $E^0$ ：標準電極電位(V vs. NHE)， $R$ ：気体定数 (= 8.314 J mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)， $T$ ：温度[K]， $n$ ：電子数， $F$ ：ファラデー定数(= 9.6485×10<sup>4</sup> C mol<sup>-1</sup>)， $a$ ：活量である。酸素発生電子授受平衡は、



と書ける。一方、酸化体 $\text{O}_2$ と $\text{H}^+$ のうち、 $\text{O}_2$ の活量 $a_{\text{O}_2}$ は分圧 $p_{\text{O}_2}$ で、 $\text{H}^+$ の活量 $a_{\text{H}^+}$ はモル濃度 $[\text{H}^+]$ と近似する。気体の活量 $a_{\text{A}}$ は

$$a_{\text{A}} = \frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{A}}^*}$$

で表される。ここで $p_{\text{A}}$ は混合物中のAの蒸気圧、 $p_{\text{A}}^*$ は純粋なAの蒸気圧である。 $\text{O}_2$ の場合、 $p_{\text{O}_2}^*$ は1 atm (基準状態) であることから、活量 $a_{\text{O}_2}$ は $p_{\text{O}_2}$ で表される。また溶質の活量 $a$ は

$$a = \gamma \times \frac{c}{c^0}$$

と表される。ここで $\gamma$ は活量係数、 $c$ は体積モル濃度[M]である。ただし活量 $a$ は無次元であることから、 $c^0 = 1 \text{ [M]}$ で割る必要がある。さらに理想的な希薄溶液の場合、活量係数 $\gamma$ は1となる。従って、活量 $a$ は体積モル濃度 $c$ と近似される。還元

体側であるH<sub>2</sub>Oの活量 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ は、希薄溶液と仮定すると1と近似される。以上より、(1-1)式に代入すると、以下のようなになる。

$$E = +1.23 + \frac{RT}{4F} \ln(p_{\text{O}_2} [H^+]^4)$$

$$E = +1.23 + \frac{2.303RT}{4F} \log_{10} P_{\text{O}_2} + \frac{2.303RT}{F} \log_{10} [H^+]$$

ここで $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , O<sub>2</sub>の分圧 $p_{\text{O}_2}$ を1 atmとして計算を行うと、

$$E = +1.23 - 0.059 pH \quad (\text{V vs. NHE}) \quad (1-2)$$

同様にして水素発生の電子授受平衡は、



と表され、(1-1)式は

$$E = +0.00 + \frac{RT}{2F} \ln([H^+]^2)$$

$$E = -0.059 pH \quad (\text{V vs. NHE}) \quad (1-3)$$

となり、(1-2)式で表される酸素発生電位および(1-3)式で表される水素発生電位に囲まれた電位範囲が熱力学的な水の電位窓(Fig. 1-7)という事になる。

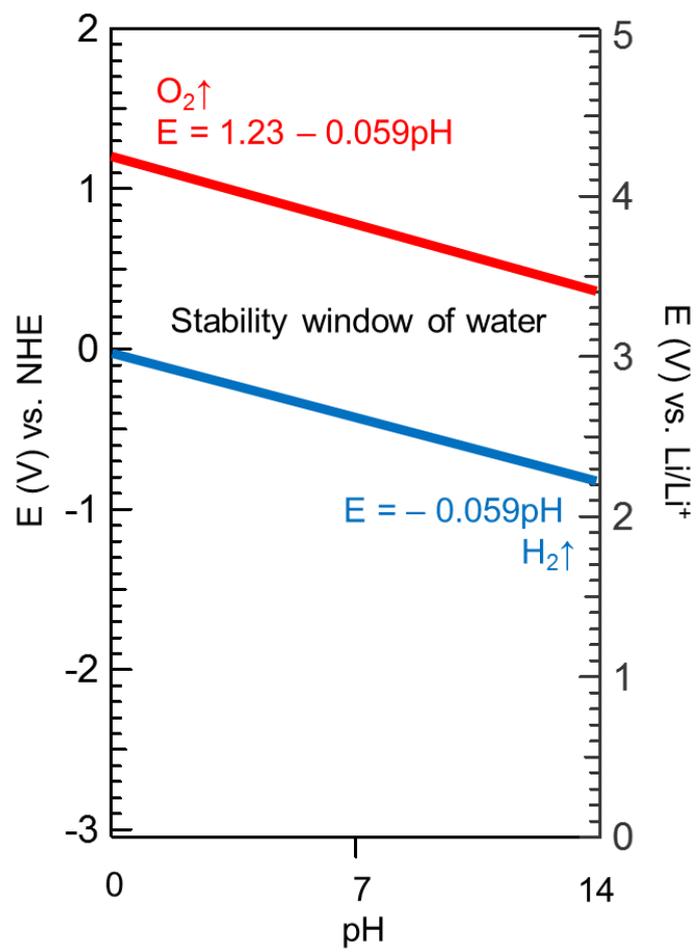


Fig. 1-7. 水の電位窓.

## 水系リチウムイオン電池

現行のリチウムイオン電池は、その非水系電解液由来の安全性、コスト、レート特性の問題が根本的に解決されない。電解液を水溶液にすることができれば、これらリチウムイオン電池に関する3大課題を払拭することができると考えられ、水系リチウムイオン電池が注目されている。一方、Nernst式より導出される理論的な電位窓は1.23 Vと、電位窓が4 - 5 Vのリチウムイオン電池に比べれば非常に狭い。水系リチウムイオン電池用活物質は、理論的にはこの電位窓内に反応電位が位置する活物質を選択しなければならないが、活量等を熱力学的に近似できない条件下、つまり反応速度論的な支配下では必ずしもこれに限定されない。

水系リチウムイオン二次電池の最初の実証報告は1994年、Dahnらにより報告された[25]。彼らは正極に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、負極に $\text{VO}_2(\text{B})$ 、電解液には5 M  $\text{LiNO}_3$ 水溶液に0.001 M  $\text{LiOH}$ 水溶液を加えたものを用いた。この系の電池の平均電圧は1.5 V、容量は10 mAhであったが、20サイクル後から顕著な容量劣化が生じた。この原因は、電位範囲が水の電位窓より大きく、水の分解を防ぎきれなかったためであると考えられている。しかし、たとえ水の電位窓によってエネルギー密度が非水系電解液のもの比べて減少したとしても、鉛蓄電池等の水系二次電池に比べて勝ることを示唆した。これ以降、水系リチウムイオン電池特性の報告も多く、注目を浴びているテーマである [26-41]。

中でもLiuらは正極にオリビン型 $\text{LiFePO}_4$ と負極にNASICON型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、電解液に1 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた水系リチウムイオン電池の動作実証報告を行い、可逆容量は $82 \text{ mAh g}^{-1}$ を達成した [39]。遷移金属中で非常に安価なFeとTiを組み合わせた電池であるため低コストであり、水溶液を用いているため安価、そして水溶液の低い粘度と高いイオン伝導性によって高いレート特性を持ち合わ

せる二次電池である。さらに電位プロファイルが充放電過程の大部分において極めて平坦であることは、電位窓の条件の厳しい水系には非常に好都合であった。しかし作動電圧は0.9 V程度であり、折角の高電位を得られるリチウムイオン電池も水系電解液を用いることによってその利点を十分に活かすことができなかった。

一方、2015年、Suoらが報告した2 V超級水系Liイオン電池は、21 m LiTFSI aq. (lithium bis(trifluoromethanesulfon)imide)のような高濃度電解液を用いる事で、過剰なLi<sup>+</sup>へ水和した電解液中の水の活量を低減させ、充電時の正極の内部ヘルムホルツ面へのTFSIアニオンの密集により水分子の正極への接触を妨げ、充電時の負極上でのTFSIアニオン還元分解に伴う不導体SEI(solid electrolyte interface)形成により水分子の還元を妨げることで電極上での水の分解を抑制し、高電圧作動を実現したと報告され [42]、これ以降、3 V超級高電圧作動を視野に入れた水系リチウムイオン電池および電解液の報告もされている [43,44]。本項において、mは質量モル濃度(molality [m] = mole of solute / weight of solvent [mol kg<sup>-1</sup>])を表すものとし、モル濃度(molarity [M] = mole of solute / volume of solution [mol L<sup>-1</sup>])とは区別している。(活物質の報告例はTable 1-1に示した)。

#### 水系ナトリウムイオン電池

水系リチウムイオン電池が注目されているとはいえ、熱力学の理論上、起電力1.23 Vの電圧に制限される以上、ことさら高電圧発現に有利なレアメタルのLiやCoを使う意味はない。低コスト化を狙える水溶液系でこそ、安価な遷移金属化合物および有機活物質で構成されたナトリウムイオン電池を実現し、コストパフォーマンスに優れた電池系を創製する意義がある。

2010年、Whitacreらのグループは $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}(\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2)$ 正極活物質、活性炭 (active carbon, AC)負極活物質、1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた安価な電池系を報告し[45]、この技術を元にカーネギーメロン大学スピンオフベンチャーである Aquion Energy社は水系ナトリウムイオン系蓄電デバイスを商用化した。 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ //ACの動作機構は、正極は $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ へのNaカチオンの挿入・脱離であるのに対し、負極はAC表面への $\text{SO}_4^{2-}$ アニオンの吸着・脱着を伴う、いわゆるハイブリッドキャパシタ (hybrid capacitor)である。仮に、初期状態 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ の正極に対し $0.56\text{Na}^+$ が挿入・脱離し、初期状態ACの負極に対し $0.28\text{SO}_4^{2-}$ が吸着・脱着するモデルを反応式に表すと以下のようなになる。



この(1-4)式からもわかるように、理論的な電池反応において、正極、負極、および電解質をすべて考慮しなくてはならず、特に、比重の最も小さい $2\text{ g cc}^{-1}$ を超えない電解液中の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 電解質濃度が容量を決めてしまうため、電解液を大量に使用せざるをえず、リチウムイオン電池のように比重が $4\text{ g cc}^{-1}$ 以上の電極活物質のみが理論エネルギー密度を決めるロッキングチェア (rocking chair)型蓄電池に比べ、重量エネルギー密度 ( $\text{Wh kg}^{-1}$ )および体積エネルギー密度 ( $\text{Wh L}^{-1}$ )を大きく犠牲にしてしまう課題があった。一方、作動機構がリチウムイオン電池と同じロッキングチェア型水系ナトリウムイオン電池は、電極活物質重量および体積にのみ容量が制限されるため、大きくエネルギー密度を落とさずに済む。

また、リチウムイオン電池に比べ、安価なNa化合物と水溶液を利用するため部材コスト低減も可能であり、大型蓄電池に重要な低コスト化に貢献できる。そこで以下に導入コストが重要な大型蓄電池のモデルケースを紹介する。我が国の昼夜電力料金差は現在約 $\text{¥}20/\text{kWh}$ であり、仮に1000サイクル可能な蓄電池で夜間充電、昼間売電する大型蓄電池ビジネスモデルを考えると、 $\text{¥}20,000/\text{kWh}$ 以下

の蓄電池を開発できるかどうか損得分岐点になる(実際には電池の劣化等も加味しなくてはならない). ZEV(zero emission vehicle)規制も年々厳しさを増す中、リチウムイオン電池増産に伴う電池パック製造コスト低下によって、厳しい導入コスト条件をクリアできる可能性を示唆する楽観的な見解もあるが、仮に、年間産出量限界のある塩湖で産出する比較的高純度のリチウムを産出した場合の供給量不足に伴う原材料コスト増加なども考慮すれば、大型蓄電池ビジネスをリチウムイオン電池で展開するには持続可能性に関して疑問が残る.

一方、過去の報文[5]によると、リチウムイオン電池セルコストは約\$250 – 350/kWhと見積もられ、やはり上記のような大型蓄電池ビジネスモデルでの利用は難しい(これはセルコストのみを考慮した値であり、実際には他にも考慮すべきファクターがあるが、これも比較のために単純化している). またコスト比重の大きい部材は、塗工・乾燥工程コストを除くとCoベース正極32.7%、多孔体セパレータ26.0%、非水系電解液9.9%、負極8.1%、銅箔5.6%の順であり、高コストのLi、Co等のレアメタルベースの化合物および非水系電解液から脱却することができれば、同時に高コストの機能性セパレータ等の部材コストも大幅に圧縮できる可能性がある. また、非水系電解液は粘度が高く、また可燃性であるために、電極合材厚みは100  $\mu\text{m}$ 程度で塗工され、セル外部にも安全機構等を付与しなければならないが、水系電解液は粘度が低いため2 mm程度[46]まで合材厚みを増す(Fig. 1-8)ことができる上、安全機構をかなり省略できる事は、モジュール単位でのエネルギー密度向上に貢献できる優位な点である (代表的な水系ナトリウムイオン電池の報告例はTable 1-1にまとめた).

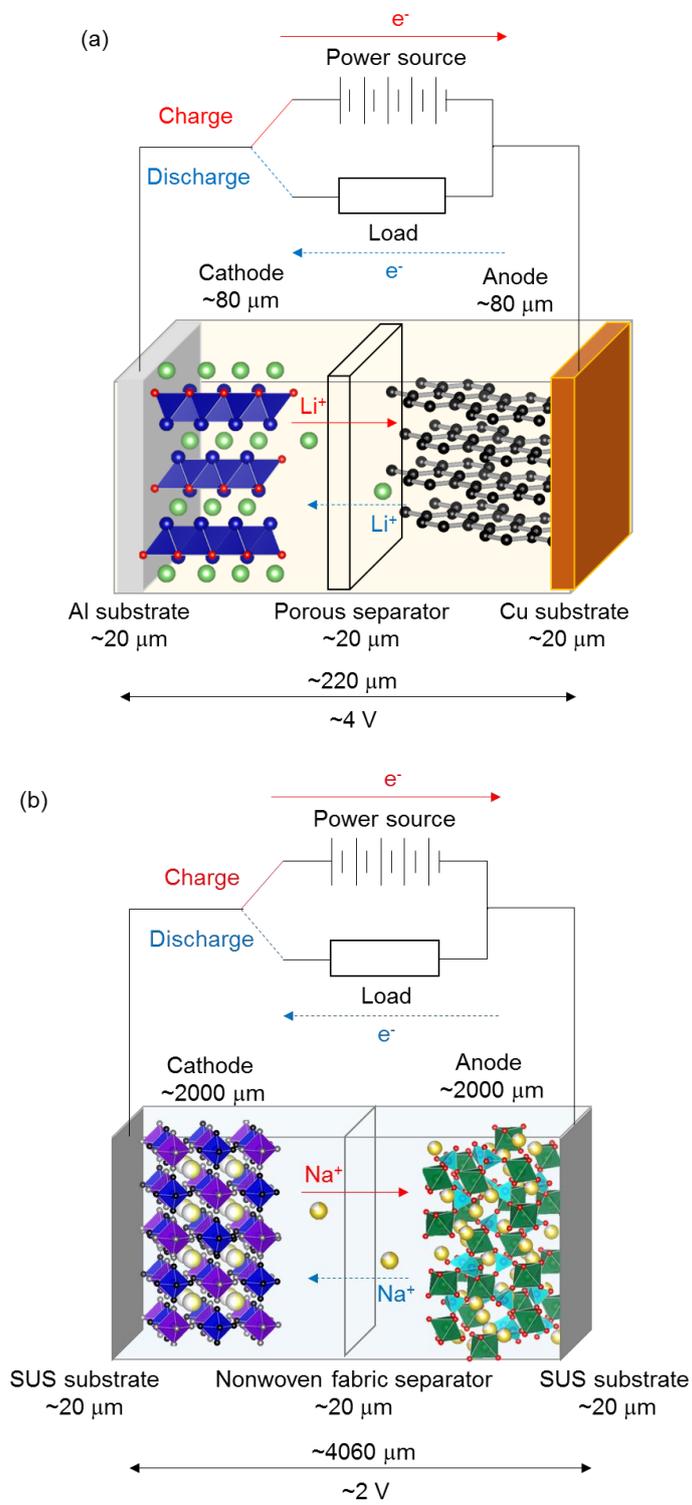


Fig. 1-8. (a)リチウムイオン電池と(b)水系ナトリウムイオン電池概要図.

#### 1.4. 本研究の目的

水系ナトリウムイオン電池は様々な活物質と電解液の組合せが報告されている(Table 1-1). 負極に関しては安価なTi化合物NASICON型 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の報告が非常に多い[47-55]. これは,  $\text{pH}=7$ における電位窓下限(水素発生電位)より僅かに卑な電位に非常にフラットで可逆的なプロファイルを示し, 理論容量は $133 \text{ mAh g}^{-1}$ と非常に有望な材料であることが理由である. また, 電解質に関しては $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ が特に多く報告されている. Whitacreらが, 上記の塩を用いた電解液に関してイオン伝導度を報告[56]したが, 特に有望な負極 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ に対して $\text{NaClO}_4$ 電解液でのみ濃度別の効果を調査したものである. つまり, 電解液の種類(アニオン種)が電池に与える影響を比較検討した例はなく, 有望な水系ナトリウムイオン電池用電解液の検討は十分になされていないのが現状である.

一方, 非常に高濃度を達成できる $\text{NaClO}_4$ 水溶液(飽和濃度:  $\sim 10 \text{ M}$ ,  $17 \text{ m}$ )は,  $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ [56],  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2\text{F}$ [57]や $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ [58]の正極活物質の報告で用いられているが, その理由は本研究の目的とは異なり, 単に電解液単体のイオン伝導度の極大点である場合, もしくは飽和濃度付近であるからとされている. しかしながら, 高濃度において水系リチウムイオン電池系で報告されている酸素水素発生抑制効果を裏付ける低濃度電解液との比較実験はなく, 活物質に対する高濃度 $\text{NaClO}_4$ 水系電解液効果は未だ明確ではない.

本研究では, 電解質種および電解液濃度が水系ナトリウムイオン電池の正極および負極に与える効果を明らかにするため, 2章では, 負極 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と, 容易に合成できる正極 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ の究極に安価な正負極の組合せを用いた水系ナトリウムイオン電池の電解質種および濃度依存性について議論した. また, 3章では, 負極 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と, エネルギー密度向上のためにプルシアンブルー類似体

高電位正極とを組み合わせた水系ナトリウムイオン電池への $\text{NaClO}_4$ 高濃度電解液効果について議論した.

Table 1-1. 代表的な水系リチウム及びナトリウムイオン電池の報告例.

年	正極	負極	電解液(aq.)	初回 放電容量	Ref.
1994	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	VO <sub>2</sub> (B)	5 M LiNO <sub>3</sub> +0.001 M LiOH	10 mAh	[25]
1995	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10 M LiCl	3.2 mAh	[26]
1998	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	6 M LiNO <sub>3</sub> +0.0015 M LiOH	100 mAh g <sup>-1</sup>	[27]
2000	LiNi <sub>0.81</sub> Co <sub>0.19</sub> O <sub>4</sub>	LiV <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1.0 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45 mAh g <sup>-1*</sup>	[28]
2006	LiMnPO <sub>4</sub>	Zn	1.0 M ZnSO <sub>4</sub> + LiOH	75 mAh g <sup>-1</sup>	[29]
2007	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5 M LiNO <sub>3</sub>	42 mAh g <sup>-1*</sup>	[33]
		LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		45 mAh g <sup>-1*</sup>	
	LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>4</sub>	LiV <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55 mAh g <sup>-1</sup>	[37]
2009	LiFePO <sub>4</sub>	LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	82 mAh g <sup>-1</sup>	[39]
2010	LiFePO <sub>4</sub>	LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55 mAh g <sup>-1*</sup>	[41]
	Na <sub>4</sub> Mn <sub>9</sub> O <sub>18</sub>	AC	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Hybrid Capacitor	[45]
2011	Zn	NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	121 mAh g <sup>-1</sup>	[47]
2013	Na <sub>2</sub> NiFe(CN) <sub>6</sub>	NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 mAh g <sup>-1</sup>	[59]
2014	Na <sub>2</sub> CuFe(CN) <sub>6</sub>	NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	102 mAh g <sup>-1</sup>	[60]
	NaVPO <sub>4</sub> F	Polyimide	5 M NaNO <sub>3</sub>	40 mAh g <sup>-1*</sup>	[57]
	NaCrFe(CN) <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> MnMn(CN) <sub>6</sub>	10 M NaClO <sub>4</sub>	28 mAh g <sup>-1*</sup>	[61]
2015	Na <sub>4</sub> Mn <sub>9</sub> O <sub>18</sub>	NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90 mAh g <sup>-1</sup>	[56]
	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	21 m LiTFSI	47 mAh g <sup>-1*</sup>	[42]
	Na <sub>2</sub> CoFe(CN) <sub>6</sub>	NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120 mAh g <sup>-1</sup>	[62]
	NaFeFe(CN) <sub>6</sub>	AC	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60 mAh g <sup>-1</sup>	[63]
2016	Na <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4 M NaClO <sub>4</sub>	58 mAh g <sup>-1</sup>	This work
	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	21 m LiTFSI + 7 m LiOTf	48 mAh g <sup>-1*</sup>	[43]
	Na <sub>2</sub> MnFe(CN) <sub>6</sub>	AC	10 M NaClO <sub>4</sub>	110 mAh g <sup>-1</sup>	[57]
	Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F	NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10 M NaClO <sub>4</sub>	40 mAh g <sup>-1</sup>	[58]
	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	20 m LiTFSI +8 m LiBETI	30 mAh g <sup>-1*</sup>	[44]
2017	Na <sub>2</sub> MnFe(CN) <sub>6</sub>	NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	17 m NaClO <sub>4</sub>	117 mAh g <sup>-1</sup>	This work

\*は正負極重量当たりの容量

## 参考文献

- [1] M. Winter and R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4245.
- [2] 大塚利行, 加納健司, 桑畑進, : “ベーシック電気化学” (化学同人, 2006).
- [3] 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義 : “電気化学” (丸善, 2006).
- [4] 経済産業省資源エネルギー庁, 蓄電池プロジェクトチーム資料 (2012)  
([http://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic\\_problem\\_committee/028/pdf/28sankou2-2.pdf](http://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_problem_committee/028/pdf/28sankou2-2.pdf)).
- [5] D. L. Wood III, J. Li and C. Daniel, *J. Power Sources*, **275** (2015) 234-242.
- [6] U. Heider, R. Oesten, and M. Jungnitz, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 119.
- [7] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter and E. Granot, *J. Power Sources*, **68** (1997) 91.
- [8] C. Delmas, J-J. Braconnier, A. Masszaz and P. Hangenmuller, *Revue de Chimie minerale*, **19** (1982) 343.
- [9] Hamani D, Ati M, Tarascon JM, and Rozier P, *J. Electrochem. Comm.*, **13** (2011) 938.
- [10] T. B. Kim, J.W. Choi, H.S. Ryu, G.B. Cho, K.W. Kim, J.H. Ahn, K.K. Cho and H.J. Ahn, *J. Power Sources*, **174** (2007) 1275.
- [11] L. S. Plashnitsa, E. Kobayashi, T. Doi, S. Okada and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) A536.
- [12] C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **22** (1987) 631.
- [13] A. Manthiram and J.B. Goodenough, *J. Power Sources*, **26** (1989) 403.
- [14] T. Shiratsuchi, S. Okada, J. Yamaki, T. Nishida, *J. Power Sources*, **159** (2006) 268.
- [15] A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon, Hangenmuller, *Rev. Chim. Miner.*, **21** (1984) 537.
- [16] K. Chihara, N. Chujo, A. Kitajou and S. Okada, *Electrochim. Acta*, **110** (2013) 240.

- [17] C. Guo, K. Zhang, Q. Zhao, L. Peia and J. Chen, *Chem. Commun.*, **51** (2015) 10244.
- [18] M. Yao, K. Kuratani, T. Kojima, N. Takeichi, H. Senoh and T. Kiyobayashi, *Scientific Reports*, **4** (2014) 3650.
- [19] K. Chihara, A. Kitajou, I. D. Gocheva, S. Okada and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **227** (2013) 80.
- [20] P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S.-C. Chung and A. Yamada, *Nat. Commun.*, **5** (2014) 4358.
- [21] L. Wang, J. Song, R. Qiao, L. A. Wray, M. A. Hossain, Y.-D. Chuang, W. Yang, Y. Lu, D. Evans, J.-J. Lee, S. Vail, X. Zhao, M. Nishijima, S. Kakimoto and J. B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 2548.
- [22] J. Song, L. Wang, Y. Lu, J. Liu, B. Guo, P. Xiao, J. J. Lee, X. Q. Yang, G. Henkelman and J. B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 2658.
- [23] X. Wu, C. Wu, C. Wei, L. Hu, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, J. Wang and H. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (2016) 5393.
- [24] H.-W. Lee, R. Y. Wang, M. Pasta, S. W. Lee, N. Liu and Y. Cui, *Nat. Commun.*, **5** (2014) 5280.
- [25] W. Li, J. R. Dahn and D. S. Wainwright, *Science*, **264** (1994) 1115.
- [26] W. Li and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1742.
- [27] G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu, *J. Power Sources*, **74** (1998) 198.
- [28] J. Köhler, H. Makihara, H. Uegaito, H. Inoue and M. Toki, *Electrochim. Acta*, **46** (2000) 59.
- [29] M. Manickam, P. Singh, S. Thurgate and K. Prince, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **9** (2006) A471.

- [30] G. J. Wang, N. H. Zhao, L. C. Yang, Y. P. Wu, H. Q. Wu and R. Holze, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 4911.
- [31] G. J. Wang, L. Fu N. Zhao, L. Yang, Y. Wu and H. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 295.
- [32] G. J. Wang, H. P. Zhang, L. J. Fu, F. Wang and Y. P. Wu, *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 1873.
- [33] H. Wang, K. Huang, Y. Zeng, S. Yang and L. Chen, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 3280.
- [34] H. Wang, Y. Zeng, K. Huang, S. Liu and L. Chen, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 5102.
- [35] H. Wang, K. Huang, Y. Zheng, F. Zhao and L. Chen, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **10** (2007) A199.
- [36] J. Y. Luo and Y. Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.*, **17** (2007) 3877.
- [37] G. J. Wang, L. J. Fu, B. Wang, N. H. Zhao, Y. P. Wu and R. Holze, *J. Appl. Electrochem.*, **38** (2008) 579
- [38] G. J. Wang, Q. Qu, B. Wang, Y. Shi, S. Tian and Y. Wu, *Chem. Phys. Chem.*, **9** (2008) 2299.
- [39] X. Liu, T. Saito, T. Doi, S. Okada and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **189** (2009) 706.
- [40] R. Ruffo, C. Wessells, R. A. Huggins and Y. Cui, *Electrochem. Commun.*, **11** (2009) 247.
- [41] J. -Y. Luo, W. -J. Cui, P. He, and Y. -Y. Xia, *Nat. Chem.*, **2** (2010) 760.
- [42] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang and K. Xu, *Science*, **350** (2015) 938.

- [43] L. Suo, O. Borodin, W. Sun, X. Fan, C. Yang, F. Wang, T. Gao, Z. Ma, M. Schroeder, A. von Cresce, S. M. Russell, M. Armand, A. Angell, K. Xu and C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55** (2016) 7136.
- [44] Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama and A. Yamada, *Nat. Energy*, **2** (2016) 16129.
- [45] A. D. Tevar and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (7) (2010) A870.
- [46] J. F. Whitacre, S. Shanbhag, A. Mohamed, A. Polonsky, K. Carlisle, J. Gulakowski, W. Wu, C. Smith, L. Cooney, D. Blackwood, J. C. Dandrea, and C. Truchot, *Energy Technol.*, **3** (2015) 20.
- [47] S. -I. Park, I. D. Gocheva, S. Okada and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A1067.
- [48] L. Chen, J. Liu, Z. Guo, Y. Wang, C. Wang and Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, **163** (2016) A904.
- [49] F. Sagane, *J. Electrochem. Soc.*, **163** (2016) A2835.
- [50] W. Wu, A. Mohamed and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) A497.
- [51] W. Wu, J. Yan, A. Wise, A. Rutt and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014) A561.
- [52] W. Wu, S. Shabhag, J. Chang, A. Rutt and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) A803.
- [53] X. Li, X. Zhu, J. Liang, Z. Hou, Y. Wang, N. Lin, Y. Zhu and Y. Qian, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014) A1181.
- [54] G. Pang, C. Yuan, P. Nie, B. Ding, J. Zhu and X. Zhang, *Nanoscale*, **6** (2014) 6328.
- [55] B. Zhao, B. Lin, S. Zhang and C. Deng, *Nanoscale*, **7** (2015) 18552.

- [56] W. Wu, S. Shabhag, J. Chang, A. Rutt and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) A803.
- [57] P. R. Kumar, Y. H. Jung, B. Moorthy and D. K. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **163** (2016) A1484.
- [58] M. Pasta, R. Y. Wang, R. Ruffo, R. Qiao, H.-W. Lee, B. Shyam, M. Guo, Y. Wang, L. A. Wray, W. Yang, M. F. Toney and Y. Cui, *J. Mater. Chem. A*, **4** (2016) 4211.
- [59] X. Wu, Y. Cao, X. Ai, J. Qian and H. Yang, *Electrochem. Commun.*, **31** (2013) 145.
- [60] X. Wu, M. Sun, Y. Shen, J. Qian, Y. Cao, X. Ai and H. Yang, *ChemSusChem.*, **7** (2014) 407.
- [61] M. Pasta, C. D. Wessells, N. Liu, J. Nelson, M. T. McDowell, R. A. Huggins, M. F. Toney and Y. Cui, *Nat. Commun.*, **5** (2014) 3007.
- [62] X. Wu, M. Sun, S. Guo, J. Qian, Y. Liu, Y. Cao, X. Ai and H. Yang, *ChemNanoMat*, **1** (2015) 188.
- [63] X. Wu, Y. Luo, M. Sun, J. Qian, Y. Cao, X. Ai and H. Yang, *Nano Energy*, **13** (2015) 117.

## 第2章



水系Naイオン電池の電解液依存性

## 2.1. 緒言

1章でも述べたが、再生可能エネルギーの効率的な利用を実現するために、大型蓄電池開発のカギとなるファクターは、エネルギー密度( $\text{Wh kg}^{-1}$ )よりもコストパフォーマンス( $\text{Wh \$}^{-1}$ )である。蓄電池がスケールアップするにつれ、導入コストに占める材料コストの比重が大きくなるため、正負極活物質、電解液電解質・溶媒の低コスト化が重要になる。

2010年、Whitacreらのグループから $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}/1\text{ M Na}_2\text{SO}_4\text{ aq.}/\text{AC}$ のハイブリッドキャパシタが報告された[1,2]。以下に反応式を示す。



この(2-1)式からもわかるように、理論的な電池反応において、正極、負極、および電解質をすべて考慮しなくてはならず、ロッキングチェア(rocking chair)型蓄電池に比べ、重量エネルギー密度( $\text{Wh kg}^{-1}$ )および体積エネルギー密度( $\text{Wh L}^{-1}$ )を大きく犠牲にしてしまう課題があった。

一方、作動機構がリチウムイオン電池と同じロッキングチェア型水系ナトリウムイオン電池[3-14]は、電極活物質重量および体積にのみ容量が制限される。当グループでは非常にフラットな充放電プロファイルを描く正負極活物質同士を組み合わせた水系リチウムイオン電池 $\text{LiFePO}_4/\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を報告済みであるが、これをNaに置き換えた $\text{NaFePO}_4/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の実現に焦点を当て、NASICON型 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 負極を報告している[3]。正極の安価なFe系化合物 $\text{NaFePO}_4$ (理論容量 $151\text{ mAh g}^{-1}$ )にはマリサイト型とオリビン型(Fig. 2-1)が存在するが、固相法によって簡便に合成可能なマリサイト型 $\text{NaFePO}_4$ は充放電過電圧が大きく、狭い水の電位窓内で十分な容量を可逆作動させるのは不得手である。オリビン型 $\text{NaFePO}_4$ はオリビン型 $\text{LiFePO}_4$ をイオン交換法によって間接的に合成する報告例

[15,16]しかなく、合成過程で環境負荷の高いLi化合物を経なければならず、合成コストに課題が残るといえる。

そこで $\text{NaFePO}_4$ ほど大容量でなくても、簡便な合成方法で得ることができ、水の電位窓内に位置する平坦な電位プロファイルと分極の小さい安価なNa含有活物質である縮合リン酸塩 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  (Fig. 2-2)[17-21]に注目した。オリビン型 $\text{NaFePO}_4$ の3.2 V (vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ )よりも低く、実容量も $96 \text{ mAh g}^{-1}$ であるためエネルギー密度は小さいが、固相法による単相合成が容易であることが魅力的であった。

そこで、第2章では $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 水系ナトリウムイオン電池を実現することを目標とし、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ の合成と、非水系・水系電解液中でのハーフセル・フルセルの充放電特性・サイクル特性・レート特性の測定ならびに、それらの電解質依存性について議論した。

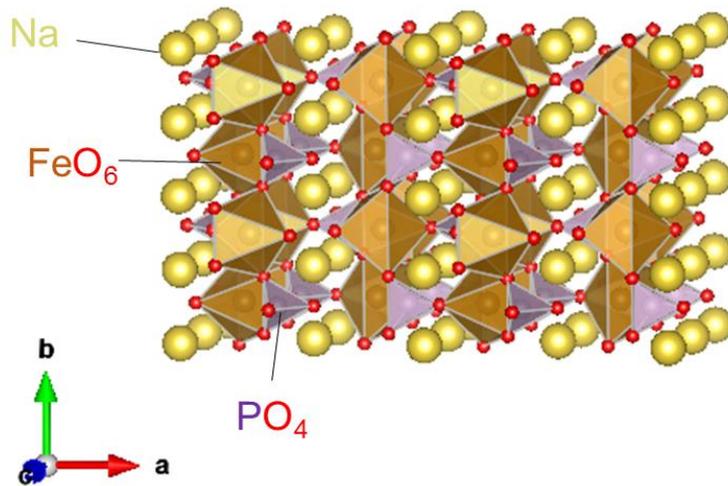
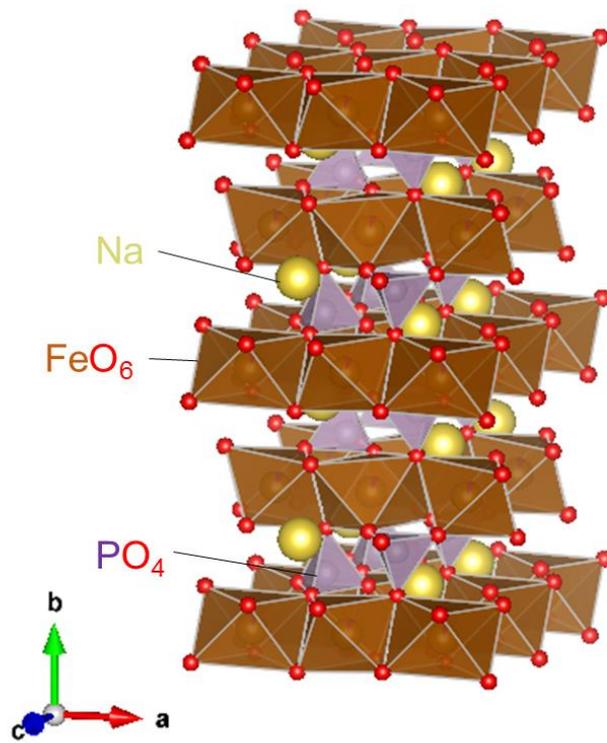


Fig. 2-1. (上)マリサイト型および(下)オリビン型 $\text{NaFePO}_4$ の結晶構造.

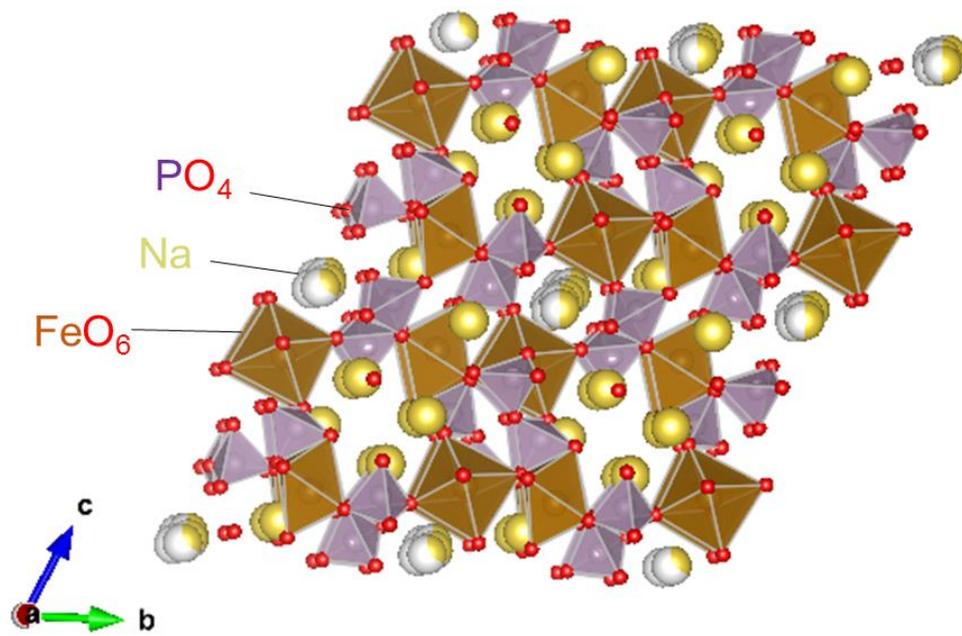


Fig. 2-2. 縮合リン酸塩 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ の結晶構造.

## 2.2. 実験

### Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の合成

Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (NFP)は既報の報文[17]に倣い固相法によって合成した(Scheme 2-1). 出発原料にリン酸二水素ナトリウム(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Wako Pure Chemical Industries Ltd.), しゅう酸鉄(II)・二水和物(Fe(COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Wako Pure Chemical Industries Ltd.)を化学量論比で 1 : 1 で秤量後, メノー乳鉢を用いて十分粉砕・混合し, ジルコニア製ボールφ3 mm-30 g と遊星ボールミルを用いて 400 rpm で 2 時間アセトン溶媒下で混合を行った後, 溶媒を蒸発させて得られた粉末を播潰し, ペレット状に圧縮成型し, アルミナるつぼに移した後, Ar+H<sub>2</sub> 雰囲気下で 600 °C で 10 時間電気炉を用いて焼成を行った.

### NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の合成

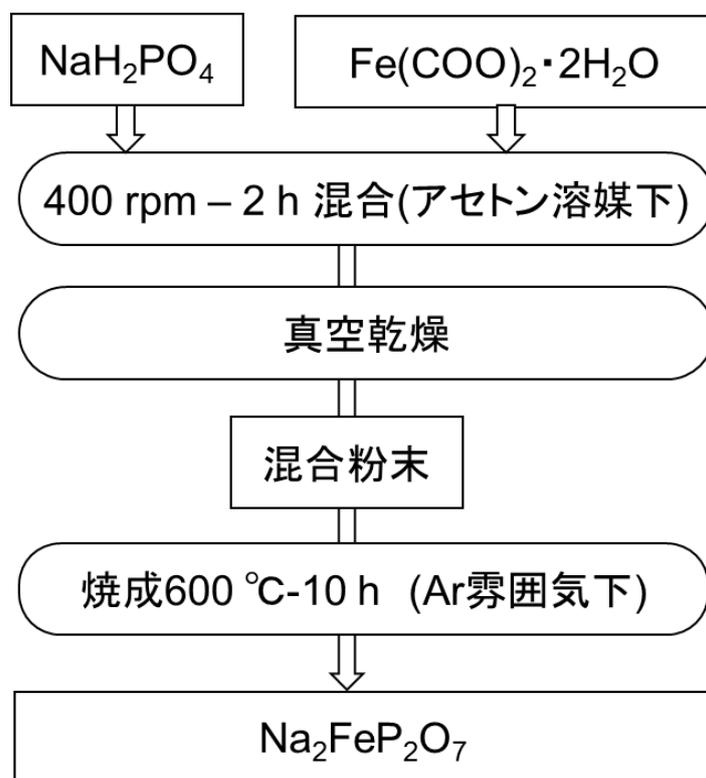
NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (NTP)は既報の報文[3,22]に倣い, ゼルゲル法によって合成した(Scheme 2-2). 出発原料に炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Kishida Chemical Co., Ltd.), チタンブトキシド(Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich), リン酸二水素アンモニウム(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Wako Pure Chemical Industries Ltd.)を化学量論比で混合しゾルを調製し, ゲルになるまで乾固させた後, アンモニアおよび有機成分分解のために 350 °C で 3 時間仮焼成を行い, 得られた粉末を播潰し, ペレット状に圧縮成形し空気中で 800 °C で 12 時間焼成を行った.

### 導電性改善処理

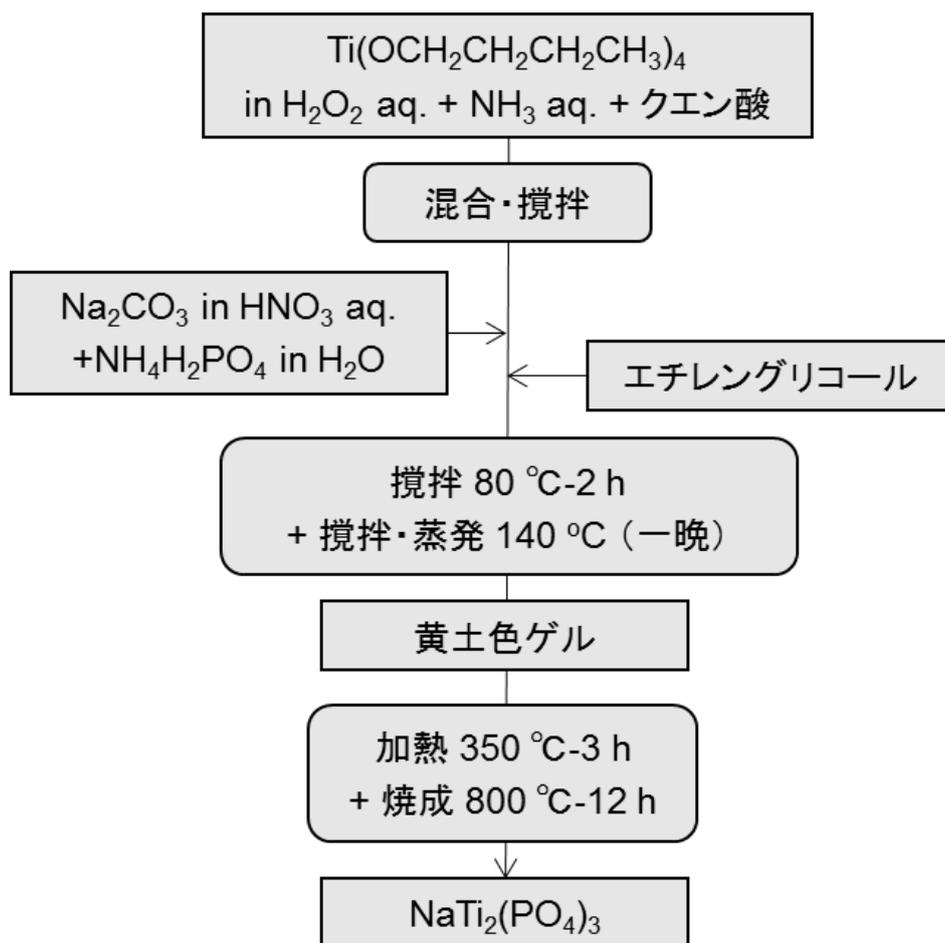
正極材料 NFP に関して導電性改善処理としてカーボンコート(carbon coat, CC)およびカルボサーマル(carbothermal, CT)処理を施した. ジルコニア製ミルポットとボールφ3 mm-30 g を用い, 活物質 NFP とアセチレンブラック(acetyleneblack,

AB)とが重量比にして 70:25 となるように秤量し，遊星ボールミルを用いて乾式混合を回転速度 300 rpm で 10 時間行った．その後，得られた粉末をアルミナるつぼに移し，Ar+H<sub>2</sub> 雰囲気電気炉で 600 °C で 10 時間[19]焼成を行った．

負極材料に関してもCC・CT処理を施した．活物質NTPとABが重量比で70:25 となるように秤量し，ジルコニア製ミルポットとボールを用い，遊星ボールミルで乾式混合を行った．回転速度は400 rpmで1時間行った．その後，得られた粉末をアルミナるつぼに移し，N<sub>2</sub>雰囲気電気炉で800 °Cで1 時間[3]焼成を行った．



Scheme 2-1. Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の合成スキーム(固相法)



Scheme 2-2.  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の合成スキーム(ゾルゲル法).

## 活物質粉末の同定

活物質粉末をX線回折装置(XRD, 50 kV and 300 mA, Cu-K $\alpha$ , RINT 2100HLR/PC, Rigaku Corporation)を用い, 同定を行った. また, NFP粉末に関して, ICP発光分析(ICP-AES, PerkinElmer Optima8300)を用いて含有金属の組成を決定した.

## 電気化学セルの作製

カルボサーマル処理を行った粉末と結着材のポリテトラフルオロエチレン (Polyflon PTFE F-104, Daikin Industries, Ltd.)とを重量比で95:5となるように秤量し, 乳鉢上で均一に混練し, 電極スラリーにしたものを $\phi 10$ のコルクボーラーで打ち抜き, 正極は約20 mg, 負極は30 mgの電極ペレットとしたものを, Ni集電体で挟み電極として用いた. 参照極に銀塩化銀電極(Ag-AgCl/saturated KCl, RE-6, BAS Inc.)および対極に亜鉛板(Zn, Nilaco Corp.)を用い3極式ビーカーセル(水系ハーフセル, Fig. 2-3)を大気下で作製した. 0.5-4 MのNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>水系電解液をそれぞれ用いた.

また, 対極にNa金属を用い, 2極式2032コインセル(非水系ハーフセル, Fig. 2-4)を露点-80 °C以下のAr雰囲気グローブボックス内で作製した. 電解液には1 M NaClO<sub>4</sub>/PC非水系電解液を用いた.

フルセルに関しては負極NTP電極を用い, 非水系フルセルは露点-80 °C以下のAr雰囲気グローブボックス内でコインセル(Fig. 2-4)を作製した. 水系は, 水溶液中の溶存酸素によって負極の還元末端Na<sub>3</sub>Ti<sup>III</sup><sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>が容易に酸化されるとの報告[23]があるため, 水分を許すAr雰囲気グローブボックス内で, 電解液をArバブリングにより脱酸素処理した後にコインセルを作製した.

## 電気化学測定

ハーフセルおよびフルセルを，Versastat 3 (AMETEK Inc.)にてサイクリックボルタンメトリー(CV)および充放電測定装置(Nagano & Co., Ltd.)にて，それぞれ電気化学測定および充放電試験を行った。

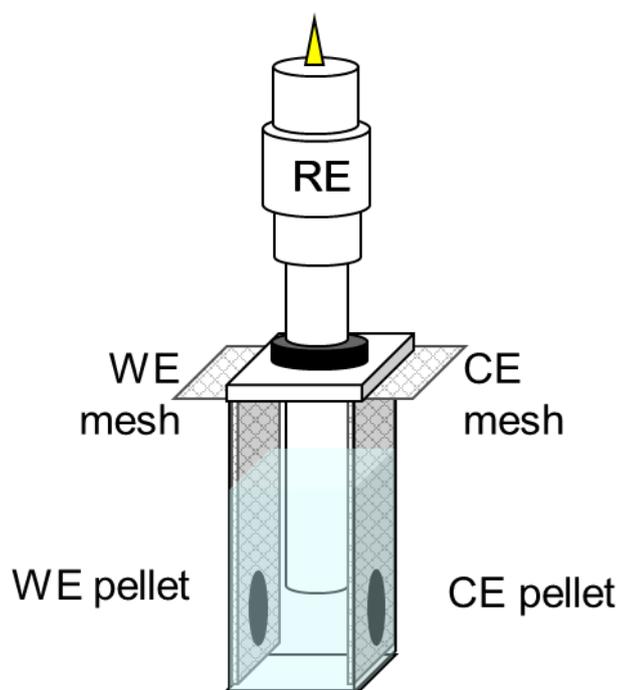


Fig. 2-3. ビーカーセルの概要図.

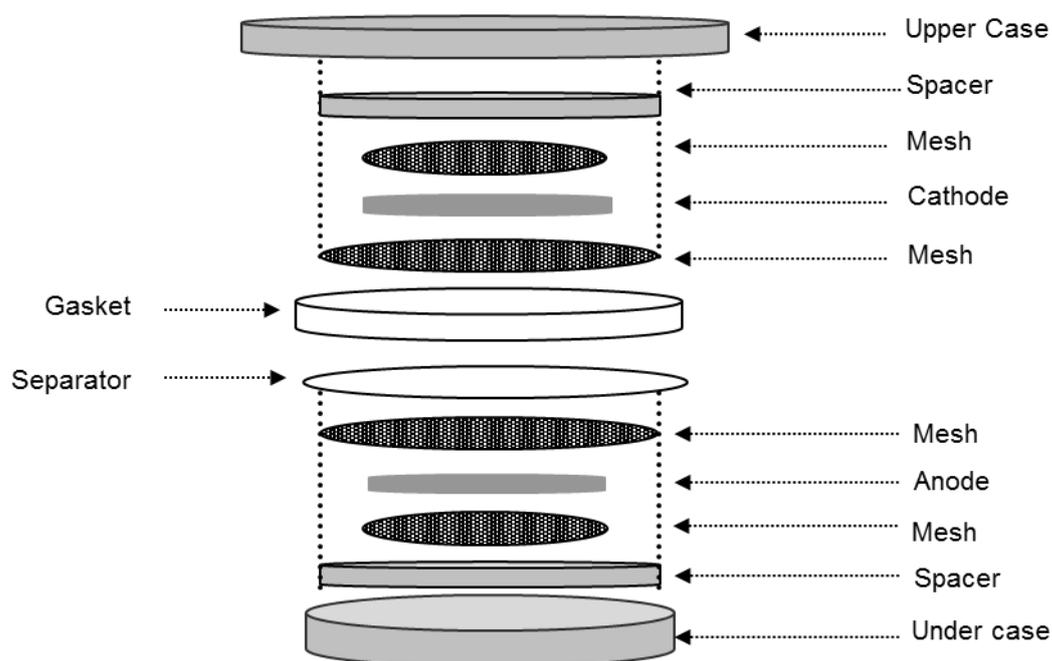


Fig. 2-4. コインセルの概要図.

### 2.3. 結果と考察

#### XRD 測定および ICP-AES 分析

合成した NFP（および CC，CT 処理後の試料）の XRD パターンを Fig. 2-5 に示す． Fig. 2-5 (a)から，得られた活物質は空間群  $P-1$  を有する三方晶  $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$  (ICDD #83-0255)のピークに帰属されることを確認した． Fig. 2-5 (b) CC 試料のピークから，結晶性が下がっていることが示唆されるが， Fig. 2-5 (c) CT 試料は CT 後のアニール処理により結晶性が改善した事がわかった． ICP-AES 分析の結果，正極試料の分子式を  $\text{Na}_{1.68}\text{FeP}_2\text{O}_7$  と決定した．

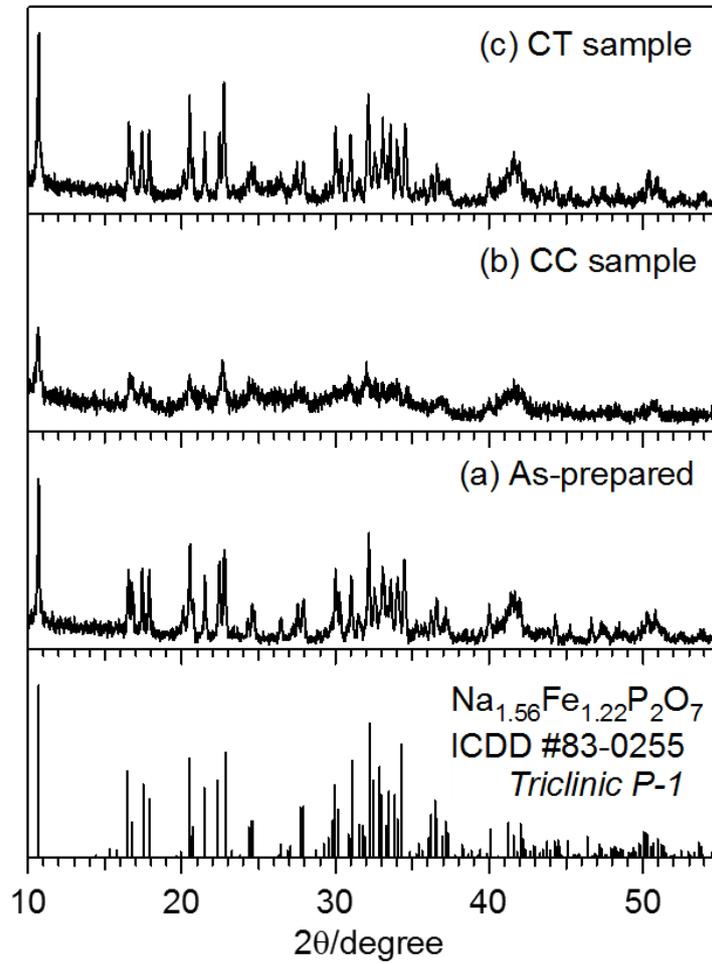


Fig. 2-5. (a) 合成した正極活物質粉末, (b) CCサンプル, (c) CTサンプルのXRDプロファイル.

## NFPハーフセルの性能

### NFP/2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq./Zn水系ハーフセルの充放電挙動

Fig. 2-6 にCC処理, CT処理を施したNFPサンプルに関して, 対極をZnとした時, 2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.中で作動させた充放電プロファイルを示す. CCおよびCTサンプルの初回充放電容量はそれぞれ60/68 mAh g<sup>-1</sup>および59/78 mAh g<sup>-1</sup>であった. 充電容量はほとんど変わらなかったものの, 放電容量はCTサンプルの方が大きい結果となった. これはCCサンプルに比べ, CTサンプルが高い結晶性(Fig. 2-5)を持ち, それによって充放電過電圧が小さくなったことが寄与しているものと考えられる.

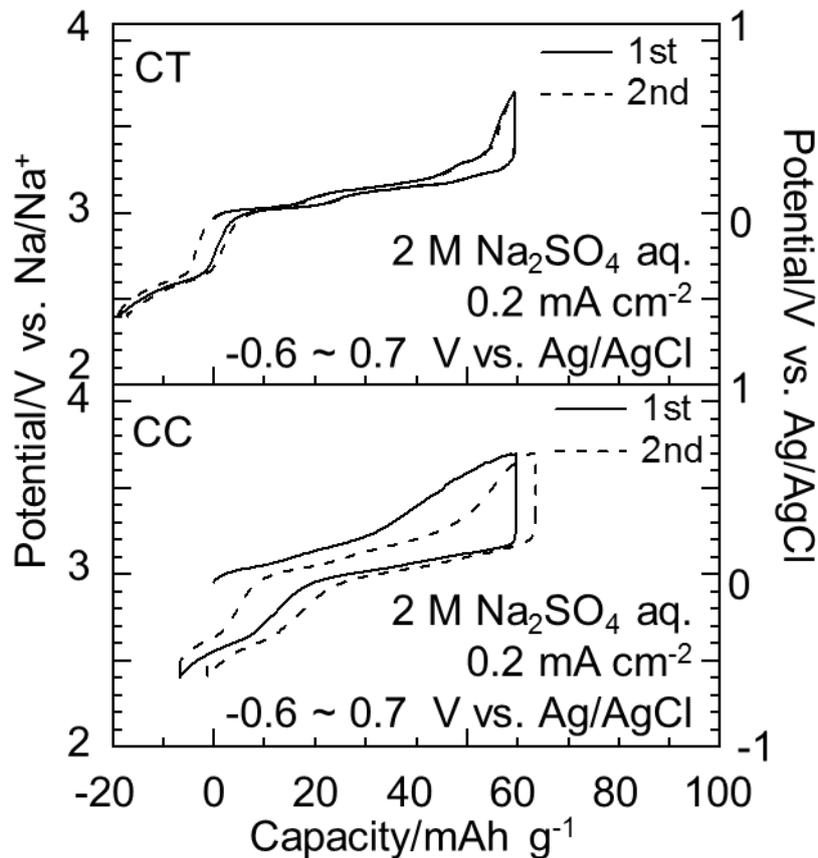


Fig. 2-6. CCおよびCTサンプルをNFP/2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq./Znのハーフセルと

して作動させた時の1-2サイクル目の充放電プロファイル.

## CT処理NFPサンプルハーフセルの充放電挙動

Fig. 2-7 (a)は、 $\text{Na}^+$ 濃度を1 Mとした時の、非水系および水系電解液でのNFP充放電挙動を比較したものである。このときの充放電電流密度は $2.0 \text{ mA cm}^{-2}$ 、電位範囲は非水系では2.3 ~ 3.6 V (vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ )、水系ではその電位範囲に対応する-0.6 ~ 0.7 V (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )内で行った。1 M  $\text{NaClO}_4/\text{PC}$ 電解液中におけるNFPの初回充放電容量は53/50  $\text{mAh g}^{-1}$ であったのに対し、0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ aq.}$ 、1 M  $\text{NaNO}_3 \text{ aq.}$ 、1 M  $\text{NaClO}_4 \text{ aq.}$ ではそれぞれ28/44、29/47、27/46  $\text{mAh g}^{-1}$ であった。非水系電解液に比べ、水系電解液は充放電過電圧が小さかった。これは、非水溶媒に比べ水の方が、粘度が小さいことに起因すると考えられる。

Fig. 2-7 (b)は、Fig. 2-7 (a)の水系電解液のみ $\text{Na}^+$ 濃度を4 Mにした時の、NFPの充放電挙動を比較したものである。高濃度電解液によって初回充放電容量が増加したことが分かった。このNFP正極特性の改善はTable 2-1にまとめた電解液濃度、イオン伝導度とNFPの初回放電容量の関係から説明ができる。つまり、低濃度に比べ高濃度においては、イオン伝導度が増加したことで、 $\text{Na}^+$ の高速な挿入・脱離反応が可能となり、充放電過電圧が低減し、充放電容量の増加につながったと考えられる。

Table 2-1. イオン伝導度とNFP正極ハーフセルの放電容量の関係。

電解液	イオン伝導度 $/\text{mS cm}^{-1}$	NFP初回放電容量 $/\text{mAh g}^{-1}$
1 M $\text{NaClO}_4$ in PC	5.8 [24]	50
0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ aq.}$	65 [8]	44
1 M $\text{NaClO}_4 \text{ aq.}$	75 [8]	46
1 M $\text{NaNO}_3 \text{ aq.}$	80 [8]	47
2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ aq.}$	125 [8]	64
4 M $\text{NaNO}_3 \text{ aq.}$	165 [8]	69
4 M $\text{NaClO}_4 \text{ aq.}$	165 [8]	68

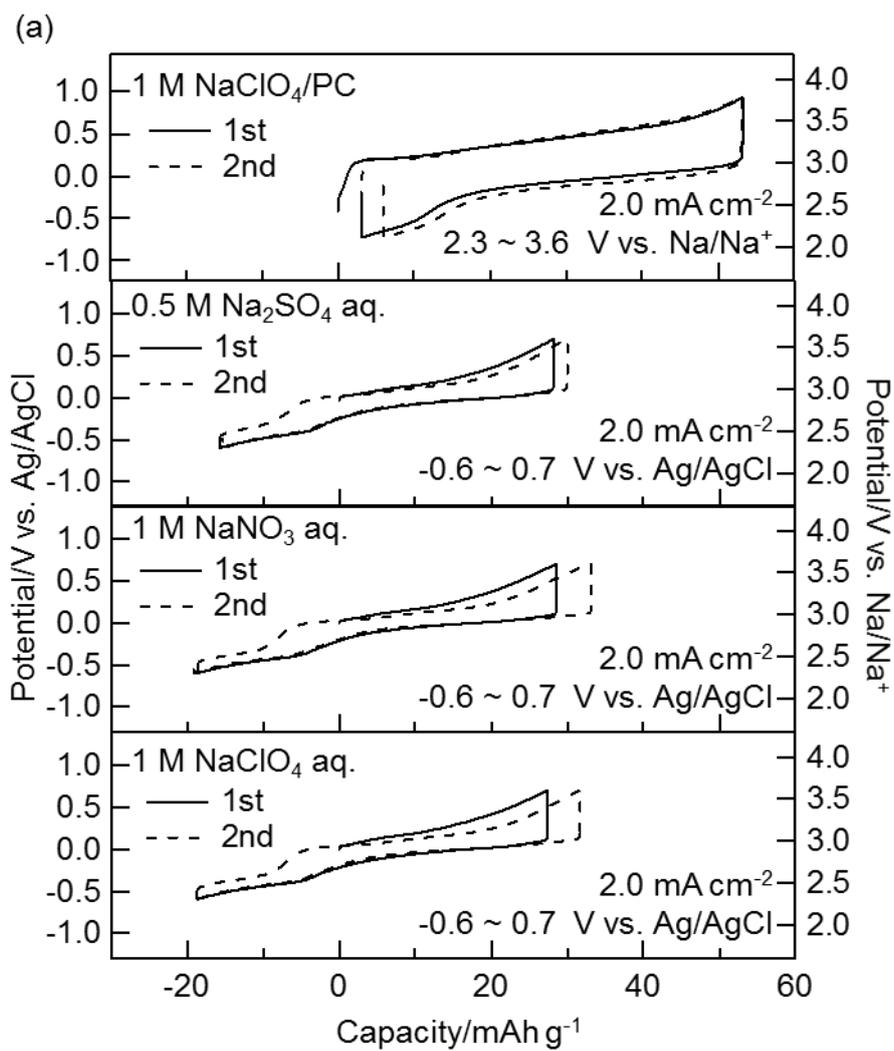


Fig. 2-7. (a) 1 M Na<sup>+</sup>濃度電解液中でのNFPハーフセルの充放電挙動.

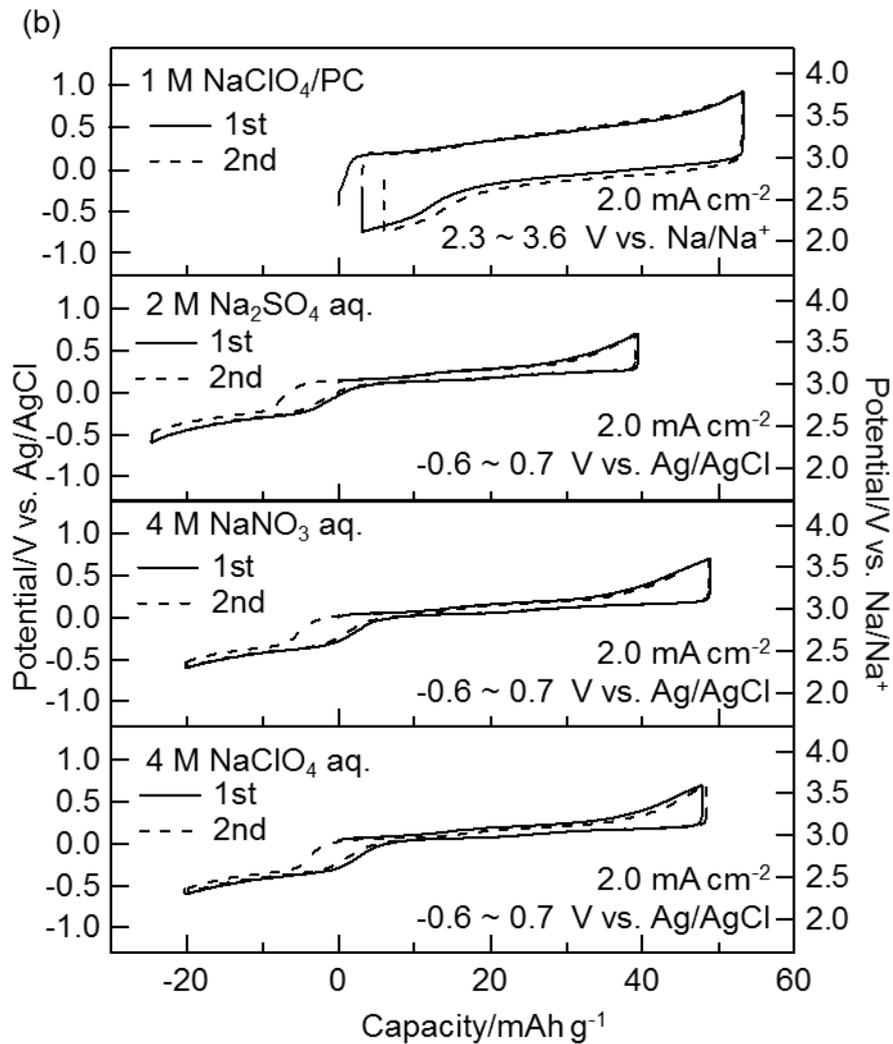


Fig. 2-7. (b) 1 M Na<sup>+</sup>濃度非水系電解液および4 M Na<sup>+</sup>濃度水系電解液中でのNFPハーフセルの充放電挙動.

## NFPハーフセルのサイクル特性およびレート特性

Fig. 2-8 (a)は、非水系および水系電解液中での NFP ハーフセルのサイクル特性を比較したものである。NFP の初回放電容量はそれぞれ  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  (1 M  $\text{NaClO}_4/\text{PC}$ ),  $58 \text{ mAh g}^{-1}$  (2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ aq.}$ ),  $69 \text{ mAh g}^{-1}$  (4 M  $\text{NaNO}_3 \text{ aq.}$ ),  $68 \text{ mAh g}^{-1}$  (4 M  $\text{NaClO}_4 \text{ aq.}$ )であった。この初回放電容量に対し、30 サイクル後の容量維持率はそれぞれ 71% (1 M  $\text{NaClO}_4/\text{PC}$ ), 89% (2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ aq.}$ ), 92% (4 M  $\text{NaNO}_3 \text{ aq.}$ ), 96% (4 M  $\text{NaClO}_4 \text{ aq.}$ )であった。PC 系電解液に比べ、水系電解液では比較的良好な NFP ハーフセルのサイクル特性が得られた。

Fig. 2-8 (b)は、非水系および水系電解液中での NFP ハーフセルのレート特性を比較したものである。4 M  $\text{NaNO}_3 \text{ aq.}$ および 4 M  $\text{NaClO}_4 \text{ aq.}$ 中での NFP ハーフセルは、 $5.0 \text{ mA cm}^{-2}$ のレートにおいても放電容量  $60 \text{ mAh g}^{-1}$ 以上の容量を維持しているのに対し、1 M  $\text{NaClO}_4/\text{PC}$  中ではわずか  $10 \text{ mAh g}^{-1}$ 程度しか維持しなかった。非水系電解液のイオン伝導度は、その粘度の高さ故、例えば 1 M  $\text{NaClO}_4/\text{PC}$  では約 1 M 付近で極大値をとり、それ以上の濃度では低下することが報告されている[24]。一方、水系電解液のイオン伝導度は、例えば  $\text{NaClO}_4 \text{ aq.}$ であれば 6 M まで増加し続けることが報告されている[8]。水は非水溶媒に比べ比誘電率が高いため、多量の電解質を溶解することができ、高濃度水系電解液は非水系電解液に比べ高いイオン伝導度を有する。これらの水系電解液の利点が、高濃度  $\text{Na}^+$  電解液を用いた水系電池の高い性能をもたらしたと考えられる。

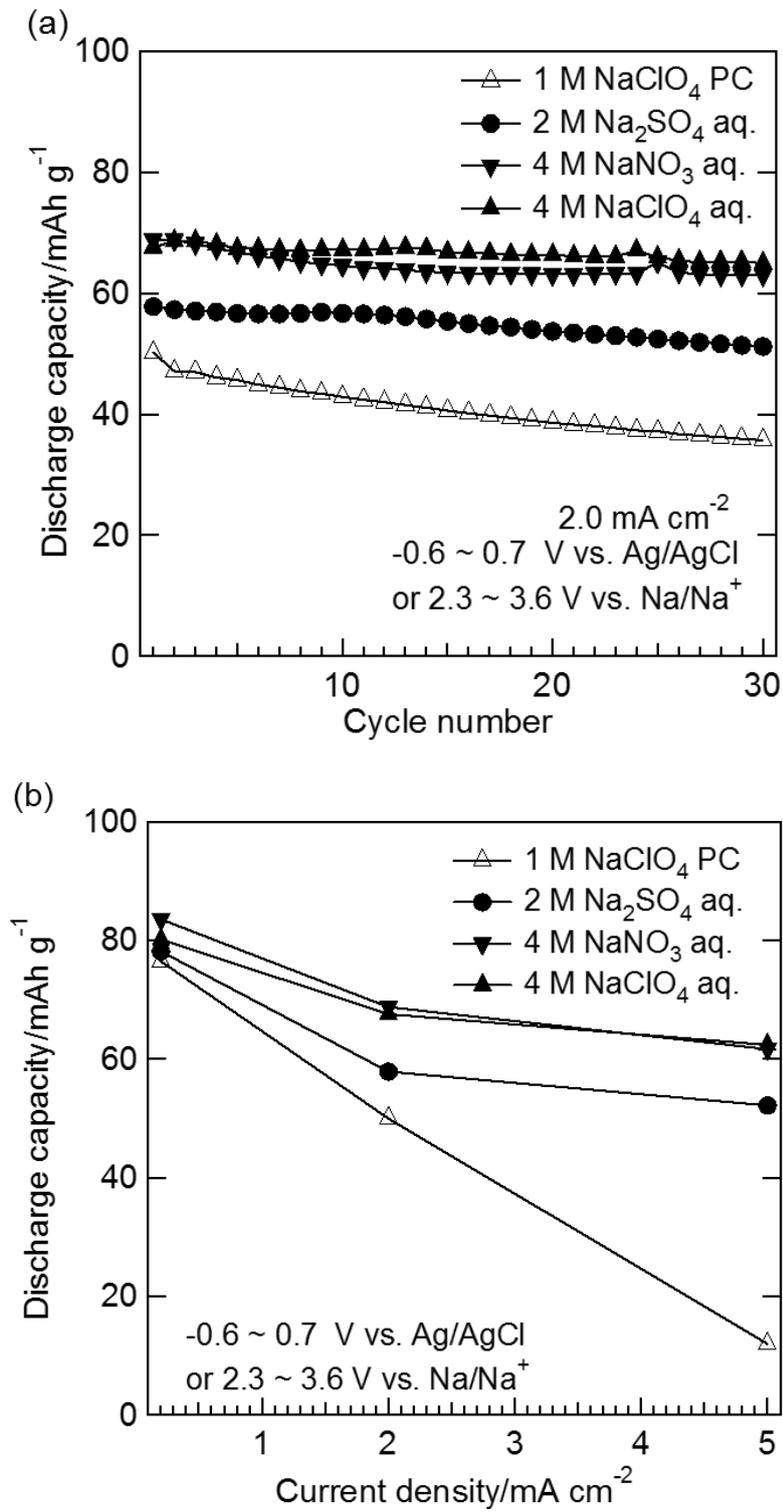


Fig. 2-8. 1 M NaClO<sub>4</sub>/PCおよび 4 M Na<sup>+</sup>濃度水系電解液中での NFPハーフセルの(a)サイクル特性および(b)レート特性.

## NFP//NTP フルセルの性能

Fig. 2-9 (a)は、種々の電解液中におけるNFP//NTPフルセルの1-2サイクル目の充放電プロファイルを示したものである。これらのフルセルの充放電効率はいずれも94% (1 M NaClO<sub>4</sub>/PC), 95% (2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.), 82% (4 M NaNO<sub>3</sub> aq.), 96% (4 M NaClO<sub>4</sub> aq.)であった。Fig. 2-7 (b)やFig. 2-8に示すように、4 M NaNO<sub>3</sub> aq.中でのNFP正極のハーフセル特性は他の水系電解液と同様に、非常に良好であったにもかかわらず、4 M NaNO<sub>3</sub> aq.中でのNFP//NTPフルセルの不可逆容量が他の電解液に比べ大きい。この原因は、フルセルの測定に新たに加えたNTP負極に由来する可能性が大きい。

そこでFig. 2-9 (b)に示すように、各種水系電解液中で負極NTPハーフセルのCV測定を行った。初回還元/酸化ピーク電位(vs. Ag/AgCl)はそれぞれ-0.91/-0.68 V (2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.)および-0.82/-0.68 V (4 M NaClO<sub>4</sub> aq.)に観測された。この結果は、2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.および4 M NaClO<sub>4</sub> aq.中でNTPのTi<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>の可逆的なレドックス反応を示唆するものである。しかしながら4 M NaNO<sub>3</sub> aq.では水の還元分解によるH<sub>2</sub>ガス発生に起因すると考えられる-1.15 Vより卑な電位での還元ピークが、他の電解液よりも大きかった。さらに、1~2サイクルにおいて-1.1 V付近に不可逆的な酸化ピークが観測された。この反応は硝酸種および亜硝酸種生成による負極NTPの腐食反応および劣化の要因であると考えられる。電解液中の硝酸イオンは、以下のように亜硝酸を生成する。



ギブスの自由エネルギーと電気化学反応電位に関する等式 $E = -\Delta G/nF$ より、-1.04 V (vs. Ag/AgCl)以下の電位で式(2-2)の不可逆反応が起こる可能性があり、

Fig. 2-9 (b)における4 M NaNO<sub>3</sub> aq.での水の還元分解によるH<sub>2</sub>ガス発生に起因すると考えられる-1.15 Vより卑で電位での還元ピークが，他の電解液よりも大きかったという結果に矛盾しない．さらに式(2-3)のように，四酸化二窒素が水溶液中では容易に亜硝酸と硝酸を生成し，酸化剤である亜硝酸が還元末端のNa<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を酸化することで活物質が副反応生成物に化学変化し，不可逆容量の一因となった可能性が示唆された．この説明は，Fig. 2-9 (a)に示したようなNFP/4 M NaNO<sub>3</sub> aq./NTPフルセルの大きな不可逆容量もよく説明できる．実際，同じような負極劣化挙動が，水系Liイオン電池系(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/5 M LiNO<sub>3</sub> aq./LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)においても報告[25]されている．

Fig. 2-10 (a)のように，1 M NaClO<sub>4</sub>/PC非水系電解液と同様の高いサイクル安定性が，2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.および4 M NaClO<sub>4</sub> aq.でも観測された．しかしながら，4 M NaNO<sub>3</sub> aq.では30サイクル後には可逆容量はほとんど残っていなかった．Fig. 2-10 (b)は各種電解液中でのNFP//NTPフルセルのレート特性を比較している．5.0 mA cm<sup>-2</sup>において，1 M NaClO<sub>4</sub>/PC非水系電解液では容量が大きく低下していた．一方で，水系電解液では容量を維持していた．これらは，非水系電解液に比べ高いイオン伝導度を有する水系電解液が，正極負極活物質へのNa<sup>+</sup>イオンの高速な挿入・脱離反応を可能にしたためと示唆された．

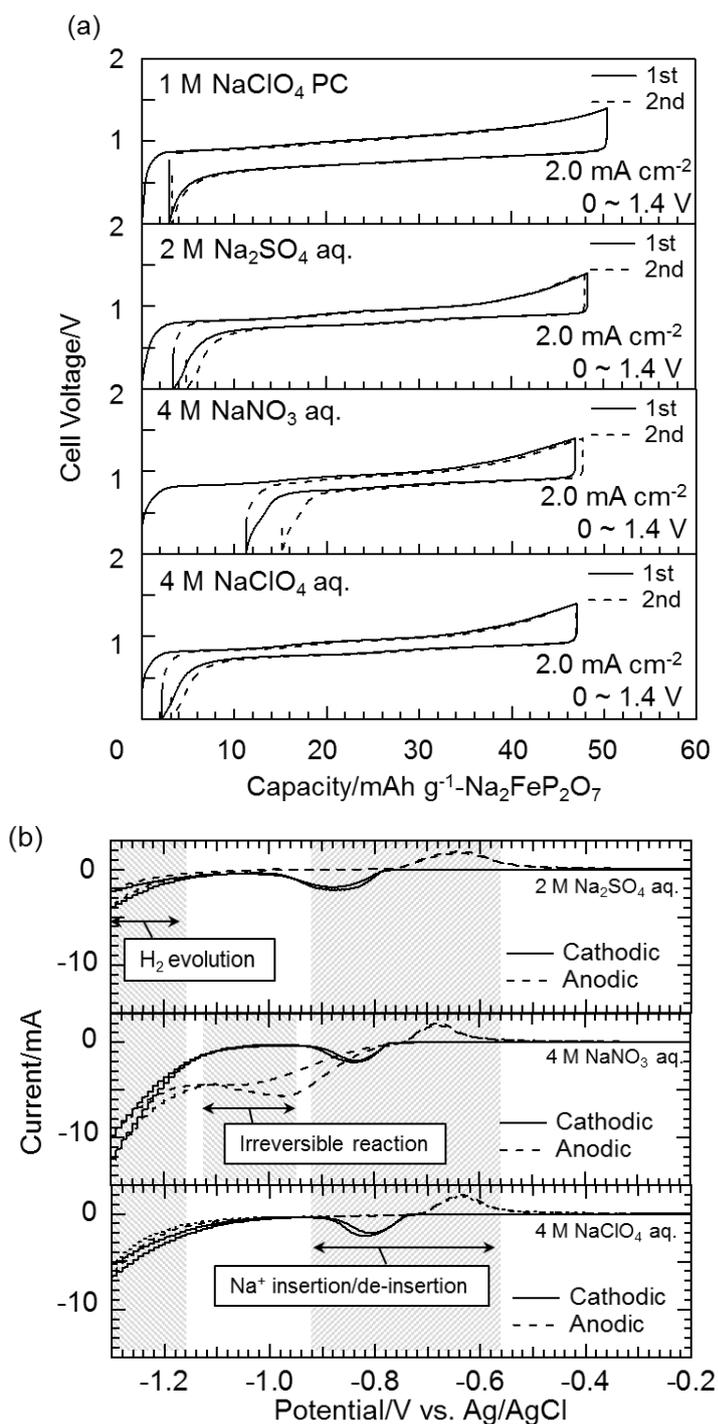


Fig. 2-9. (a)各種電解液中におけるNFP//NTPフルセルの充放電挙動と  
(b)水系電解液中におけるNTP負極ハーフセルのCV.

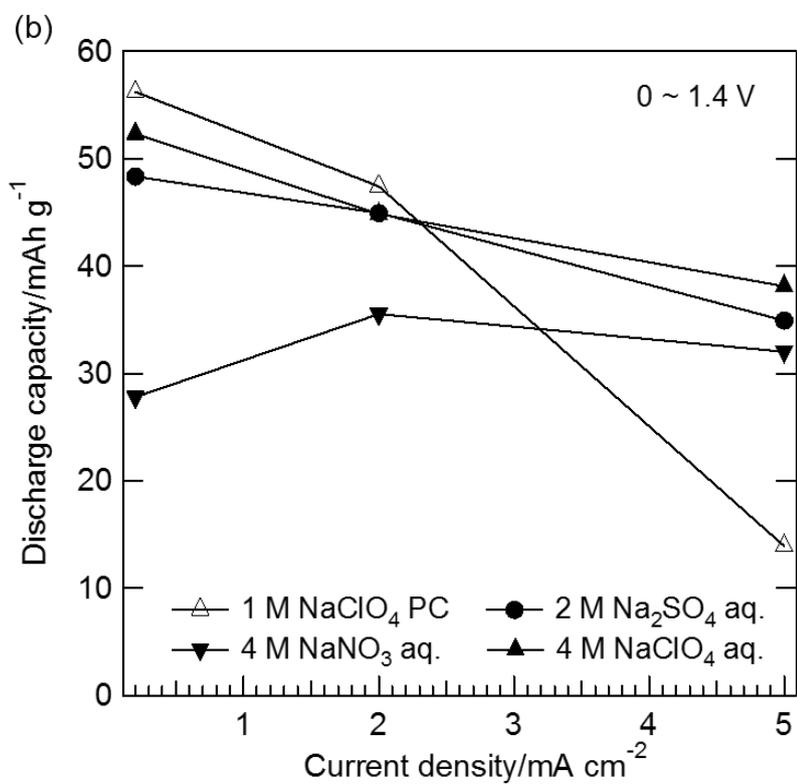
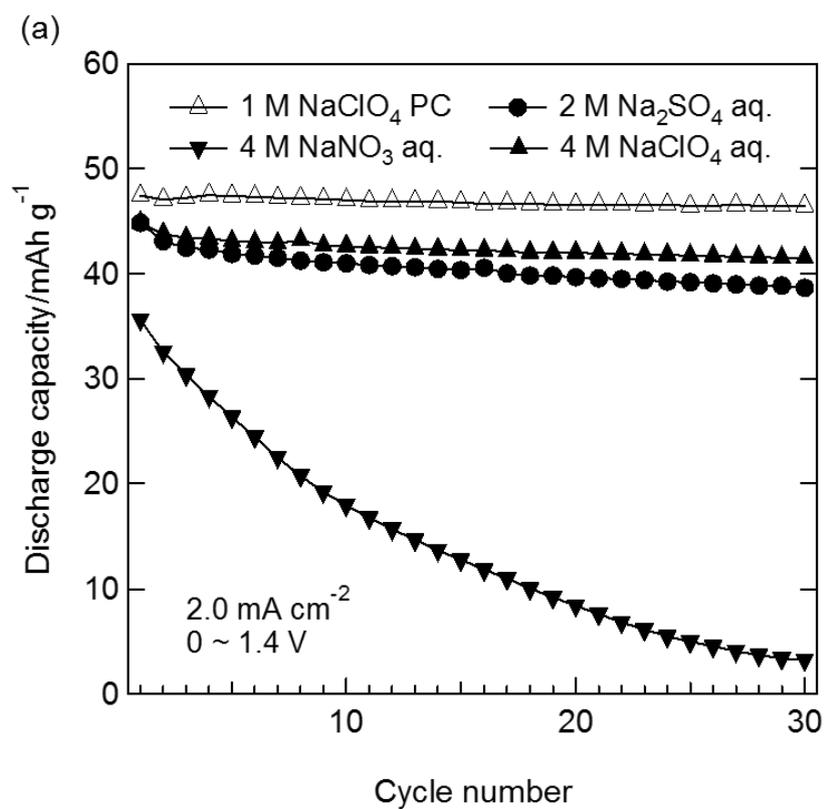


Fig. 2-10. NFP/NTPフルセルの(a)サイクル特性および(b)レート特性.

## 2.4. 結論

本章では，正極に縮合リン酸鉄系材料  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  と負極に NASICON 型  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  を用いた系について電解質依存性を精査した結果を述べた。

$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  正極材料は，CC よりも CT 処理サンプルの方が，また非水系より高濃度水系電解液中で作動させた場合の方が，充放電過電圧は小さく，良好な電気化学特性を示した。

$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  フルセルにおいても，非水系よりも高濃度水系では充放電過電圧は小さく，高いレート特性を示した。一方， $4\text{M NaNO}_3$  水溶液では不可逆容量が大きく，サイクル劣化も激しいことが分かった。これは，NASICON 型  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  負極上での亜硝酸による腐食反応による不可逆反応であることが CV の結果から推測され，NASICON 型  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  を用いた水系ナトリウムイオン電池には  $\text{NaNO}_3$  電解液が不適であることが分かった。

大型蓄電池へ応用する際の安全性を考慮すると，電池特性の高い高濃度電解液  $4\text{M NaClO}_4\text{ aq.}$  よりも  $2\text{M Na}_2\text{SO}_4\text{ aq.}$  が好適であろう。水系ナトリウムイオン電池の電気化学安定性を加味した電解質の検討も重要であることが推察される。

## 参考文献

- [1] A. D. Tevar and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (7) (2010) A870-A875.
- [2] J. F. Whitacre, T. Wiley, S. Shanbhag, Y. Wenzhuo, A. Mohamed, S.E. Chun, E. Weber, D. Blackwood, E. Lynch-Bell, J. Gulakowski, C. Smith, and D. Humphreys, *J. Power Sources*, **213** (2012) 255-264.
- [3] S. -I. Park, I. Gocheva, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (10) (2011) A1067-A1070.
- [4] W. Wu, A. Mohamed, and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (3) (2013) A497-A504.
- [5] Z. Li, D. B. Ravnsbæk, K. Xiang, and Y. -M. Chiang, *Electrochem. Commun.*, **44** (2014) 12-15.
- [6] H. Qin, Z. P. Song, H. Zhan, and Y. H. Zhou, *J. Power Sources*, **249** (2014) 367-372.
- [7] Z. Li, D. Young, K. Xiang, W. C. Carter, and Y. -M. Chiang, *Adv. Energy Mater.*, **3** (2013) 290-294.
- [8] W. Wu, S. Shabag, J. Chang, A. Rutt, and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (6) (2015) A803-A808.
- [9] X. Wu, Y. Cao, X. Ai, J. Qian, and H. Yang, *Electrochem. Commun.*, **31** (2013) 145-148.
- [10] C. D. Wessells, S. V. Peddada, R. A. Huggins, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **11** (2011) 5421-5425.
- [11] X. -Y. Wu, M. -Y. Sun, Y. -F. Shen, J. -F. Qian, Y. -L. Cao, X. -P. Ai, and H. -X. Yang, *Chem. Sus. Chem.*, **7** (2014) 407-411.
- [12] W. Song, X. Ji, Y. Zhu, H. Zhu, F. Li, J. Chen, F. Lu, Y. Yao, and C. E. Banks, *Chem. Electro. Chem.*, **1** (2014) 871-876.

- [13] C. Deng, S. Zhang, Z. Dong, Y. Shang, *Nano Energy*, **4** (2014) 49-55.
- [14] Y. Liu, B.H. Zhang, S.Y. Xiao, L. L. Liu, Z. B. Wen, and Y. P. Wu, *Electrochim. Acta*, **116** (2014) 512-517.
- [15] S. M. Oh, S. T. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, and Y. K. Sun, *Electrochem. Commun.*, **22** (2012) 149-152.
- [16] M. Vujković and S. Mentus, *J. Power Sources*, **247** (2014) 184-188.
- [17] P. Barpanda, G. Liu, C. D. Ling, M. Tamaru, M. Avdeev, S. C. Chung, Y. Yamada, and A. Yamada, *Chem. Mater.*, **25** (2013) 3480-3487.
- [18] T. Honma, T. Togashi, N. Ito, and T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Japan*, **120** (8) (2012) 344-346.
- [19] H. Kim, R. A. Shakoob, C. Park, S. Y. Lim, J. S. Kim, Y. N. Jo, W. Cho, K. Miyasaka, R. Kahraman, Y. Jung, and J. W. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, **23** (2013) 1147- 1155.
- [20] Y. H. Jung, C. H. Lim, J. -H. Kim, and D. K. Kim, *RSC Adv.*, **4** (2014) 9799-9802.
- [21] C. -Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, and R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (1) (2015) A176-A180.
- [22] C.R. Mariappan, C. Galven, M.-P. Crosnier-Lopez, F. Le Berre, and O. Bohnke, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 450-456.
- [23] J. -Y. Luo, W. -J. Cui, P. He, and Y. -Y. Xia, *Nat. Chem.*, **2** (2010) 760-765.
- [24] K. Kuratani, I. Kishimoto, Y. Nishida, R. Kondo, H. T. Takeshita, H. Senoh, and T. Kiyobayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **163** (2016) H417–H425.
- [25] H. Wang, K. Huang, Y. Zeng, S. Yang, and L. Chen, *Electrochem. Acta*, **52** (2007) 3280-3285.

## 第3章

# プルシアンブルー類似体正極を用いた 水系Naイオン電池の高濃度電解液効果

### 3.1. 緒言

コストパフォーマンス指向の大型蓄電池候補として、安価で資源量豊富なNaと安全性の高い水系電解液を用いた水系Naイオン電池が注目されている。しかしながら、電解液に水を利用する以上、1.23 Vの理論的な水の電位窓の制約により、平均電圧3.6 Vで作動するLiイオン電池に比べ電圧(V)だけで約3倍のハンディキャップを抱えているため、仮に容量(Ah)が同一としても、水系Naイオン電池がコストパフォーマンス( $\text{Wh kg}^{-1}$ )でLiイオン電池を凌駕する魅力的な代替エネルギーデバイスとなるためには、単純計算で材料コスト( $\text{\$ kg}^{-1}$ )が3分の1未満という厳しいコスト障壁をクリアしなければならない。

水の電気分解反応は速度論的な支配も受け、電気分解反応過電圧によりその作動電圧は必ずしも1.23 V以下に制限されない場合がありうる。2015年にSuoらが報告した2 V超級水系Liイオン電池は、21 m LiTFSI aq. (lithium bis(trifluoromethanesulfon)imide)のような高濃度電解液を用いる事で、過剰な $\text{Li}^+$ へ水和した電解液中の水の活量の低減、充電時の正極の内部ヘルムホルツ面へのTFSIアニオンの密集、充電時の負極上でのTFSIアニオン還元分解に伴うSEI(solid electrolyte interface)形成などにより、電極上での水の分解を抑制することで高電圧作動を実現したと報告されている[1]。他にも高電圧水系Liイオン電池創製を目指して用いられた高濃度電解液は、21 m LiTFSI + 7 m lithium trifluoromethane sulfonate (LiOTf) aq. [2], saturated  $\text{LiNO}_3$  aq.[3], 0.25 M Li- $\text{PO}_4$  buffer with saturated disodium propane-1,3-disulfonate (PDSS) aq.[4]などが報告されている。

一方、水系Naイオン電池用電解液としては2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aq. [5], 5 M  $\text{NaNO}_3$  aq. [6], 10 M  $\text{NaClO}_4$  aq. [7,8]などの飽和濃度に近い電解液が報告されている。しかしながら、2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aq.は比較的低濃度であり、 $\text{NaNO}_3$  aq.は、水系Naイオン電池用負極として有望なNASICON型 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 上で腐食反応を起こすことが報告

[9]されているため、高電圧の水系Naイオン電池創製には難点が残る。そこで高濃度を実現できるNaClO<sub>4</sub> aq.に注目した。飽和濃度に近い10 Mはおよそ17 mに相当する [10]。我々のグループから負極NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>が報告[5]されて以来、水系Naイオン電池における負極NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の利用が相次いで報告[11-18]されており、NaClO<sub>4</sub> aq.との組合せに特に問題がないことはすでに確認されている[9]。

また、正極活物質に関しては、ヘキサシアノ鉄系プルシアンブルー類似体正極のNa<sub>x</sub>M[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>y</sub>·zH<sub>2</sub>O (0 ≤ x ≤ 2, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ z, M = Ni [19,20], Cu [21], Co [22], Fe [23], Mn [8])に関する報告が多い。ヘキサシアノ鉄系プルシアンブルー類似体は、Fig. 3-1に示すような、FeC<sub>6</sub>八面体とMN<sub>6</sub>八面体が相互に連なったペロブスカイト(ジャングルジム)構造を成す。この空サイトにNaが挿入されたプルシアンブルー類似体の中でも、M = Ni, Cuの場合、水系電解液中では[Fe<sup>2+</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>/[Fe<sup>3+</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>のレドックスしか利用できず、容量はおよそ60 mAh g<sup>-1</sup>である。一方、M = Fe, Co, Mnの活物質は[Fe<sup>2+</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>/[Fe<sup>3+</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>のレドックスに加えM<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>のレドックス反応を利用することができるため、低電位部および高電位部のプラト一部を有する高容量の魅力的な活物質である。M = Fe, Coに関しては、キレート材を用いた欠陥の少ない正極材を合成することで、一般的な共沈法に比べ水の酸化分解触媒中心となる欠陥が除去され、水の酸化分解が正極上で起こりにくくなり、1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.中において低電位部および高電位部での可逆的な動作が可能であると報告されている。一方、M = Mnの場合、一般的な共沈法によって得られた正極材の高濃度電解液10 M NaClO<sub>4</sub> aq.中での動作報告のみであり、キレート材を用いた欠陥の少ない合成法や、1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.のような低濃度電解液での動作報告および負極と組み合わせた水系Naイオン電池フルセルの報告もない。

そこで、第3章ではこのM = Mnの場合の正極Na<sub>x</sub>Mn[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>y</sub>·zH<sub>2</sub>O (NMHCF)

に与える電解液濃度効果について検討した。また，低濃度電解液での劣化要因についても議論し，水系Naイオン電池において多く報告されている負極NASICON型 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (NTP)と組み合わせた1.5 V超級水系Naイオン電池の動作実証を行った。

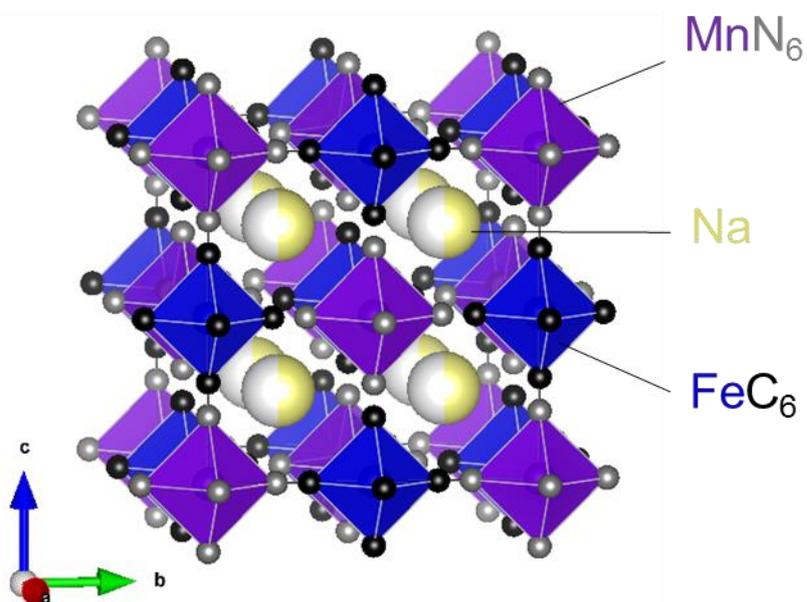


Fig. 3-1. プルシアンブルー類似体 $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ の結晶構造.

### 3.2. 実験

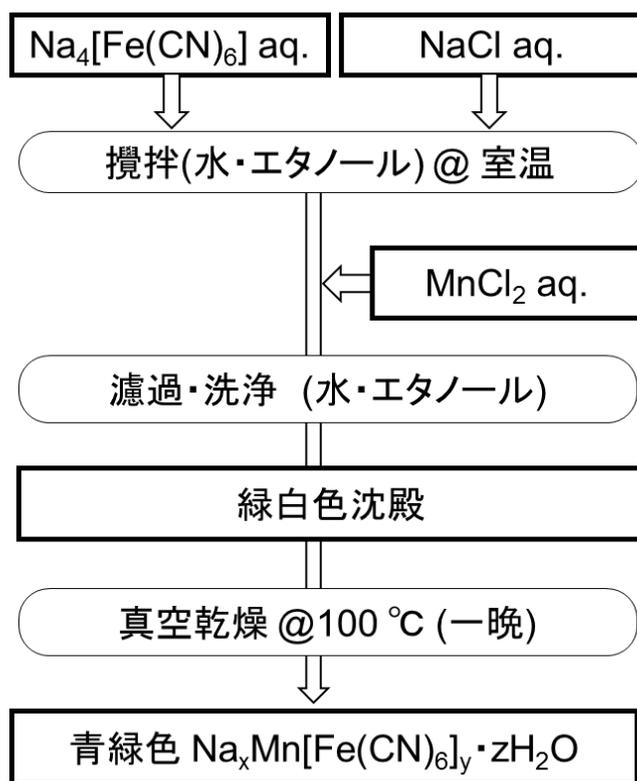
#### NMHCFの合成と電極の調製

$\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (NMHCF) は既報の報文 [24,25] に倣い共沈法によって合成した。まず、ヘキサシアノ鉄(II)4ナトリウム ( $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , Sigma-Aldrich), 過剰量の塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ , Nacalai Tesque)をイオン交換水とエタノール混合溶媒に溶解させた。その後、塩化マンガン( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Wako Pure Chemical Industries Ltd.)水溶液を、上述の溶液に滴下し、600 rpmで2時間攪拌した。得られた分散液を濾過し、水・エタノール混合溶媒で3回洗浄し、緑白色の沈殿を得た。この緑白色沈殿を一晩100 °Cで真空乾燥した。活物質粉末をX線回折装置(XRD, 50 kV and 300 mA, Cu-K $\alpha$ , RINT2100HLR/PC, Rigaku Corporation)を用い、同定を行った。また、ICP発光分析(ICP-AES, Optima 8300, PerkinElmer Co., Ltd.), 原子吸光分析 (AAS, Z-5310, Hitachi High-Tech Science Corp.) および熱重量分析(TGA, Thermo Plus TG8110, Rigaku Corp.)を用いて含有金属の組成および含水量を決定した。導電性改善処理としてカーボンコート(carbon coat, CC) 処理を施した。活物質NMHCFとアセチレンブラック(acetyleneblack, AB)とが重量比にして70:25となるように秤量し、乳鉢上で十分混合を行った。

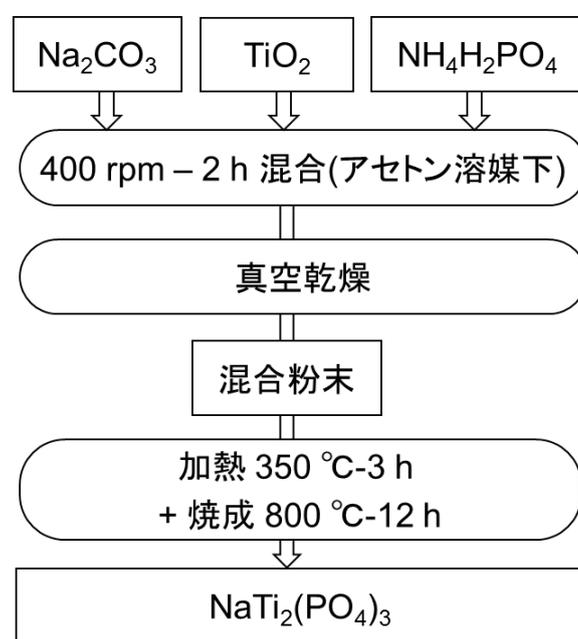
#### NTPの合成と電極の調製

$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (NTP)は既報の報文[14]に倣い、固相法によって合成した。出発原料に炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Kishida Chemical Co., Ltd.), 酸化チタン( $\text{TiO}_2$ , Sigma-Aldrich), リン酸二水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , Wako Pure Chemical Industries Ltd.)を化学量論比で秤量後、乳鉢上で十分播潰混合し、ジルコニア製ミルポットとボール $\phi 3$  mm-30 gを用い、アセトン溶媒下で400 rpmで2時間粉碎混合した。アセトン溶媒を蒸発させ、得られた混合物を、アンモニ

ア成分分解のために350 °Cで3時間仮焼成を行った。得られた粉末を搗潰し、ペレット状に圧縮成形し空気中で800 °Cで12時間焼成を行い活物質粉末を得た。また、導電性改善処理として既報の報文に倣いカルボサーマル(carbothermal, CT)処理を行った[5]。活物質粉末とABを重量比にして70:25となるように秤量し、乳鉢上で十分混合を行った後、ジルコニア製ミルポットとボールφ3 mm-30 gを用い、400 rpmで1時間粉碎混合した。得られた粉末を800 °Cで1時間、Ar+H<sub>2</sub>雰囲気下の管状炉でアニール処理を行った。



Scheme 3-1. NMHCF の合成スキーム(共沈法).



Scheme 3-2. NTPの合成スキーム(固相法)

## 電気化学セルの作製

導電性改善処理を行った粉末とポリテトラフルオロエチレン(Polyflon PTFE F-104, Daikin Industries, Ltd.)とを重量比で95:5となるように秤量し、乳鉢上で均一に混練し、電極スラリーにしたものを $\phi 3$ のコルクボーラーで打ち抜き、正極は約 $20 \text{ mg cm}^{-2}$ 、負極は $30 \text{ mg cm}^{-2}$ の約 $200 \text{ }\mu\text{m}$ 厚みの電極ペレットとしたものを、Ti集電体で挟み電極として用いた。

水系電解液は質量モル濃度1, 7, 14, 17 mの $\text{NaClO}_4$  aq.水溶液を用いた。参照極に銀塩化銀電極(Ag-AgCl/saturated KCl, RE-6, BAS Inc.)および対極にNTPペレット電極を用い3極式ビーカーセル(正極用ハーフセル)および2極式コインセル(フルセル)を大気下で作製した。この時、正負極重量比および容量比は2:3であった。NTP負極用ハーフセルに関しては、NTP電極を作用極、参照極に銀塩化銀電極および対極に亜鉛板(Zn, Nilaco Corp.)電極を用い3極式ビーカーセル(負極用ハーフセル)を大気下で作製した。

ハーフセルおよびフルセルを、Versastat 3 (AMETEK Inc.)にてサイクリックボルタンメトリー(CV)および充放電測定装置(Nagano & Co., Ltd.)にて、それぞれ電気化学測定および充放電試験を行った。

## 充放電試験中の電気化学セル特性の評価

充放電試験中におけるNMHCF正極の構造変化とFeおよびMnの価数変化を確認するために、*ex-situ* XRDおよび*ex-situ* X線分光分析(XPS, JPS-9010MC/IV, JEOL Ltd.)を行った。測定点は初期状態、Ag-AgCl電極に対し充電中は0.9 V, 1.2 V, 1.3 Vおよび放電中の0.7 V, 0.2 Vであった。これらの測定点において、Ar雰囲気下のグローブボックスで正極ペレットをTiメッシュから外し、イオン交換水で洗浄し、1時間室温で真空乾燥を行った。

同じ測定点において、電解液のpHおよび金属イオン量を確認するために、pH測定およびICP-AESを行った。正極ペレット重量と電解液体積はそれぞれ約2 mgと1 ccであった。

### 3.3. 結果と考察

#### NMHCF粉末の特徴

Fig. 3-2 (a)のように、得られたNMHCF活物質粉末は青緑色であった。Fig. 3-2 (b)より、得られたNMHCFは空間群 $Pm-3m$ 、立方晶の $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (ICSD #75-4637)のピークに帰属されることを確認した。Fig. 3-2 (c)に示したように、試料の形態はSongらの報告した試料[24]と似た200 nm程度の粒状であり、キレート材を用いて報告されている高い結晶性を有するナノキューブ状[22,23][26]ではなかった。FeおよびMnについてのICP-AES分析、NaについてのAAS分析および含水量についてのTGAの結果、NMHCFの分子式は $\text{Na}_{1.24}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 1.28\text{H}_2\text{O}$ と決定した。結晶水は、測定雰囲気温度や湿度に依存することが報告されており[19]、この値は参考値になるが、この分子式重量を基に $1.24\text{Na}^+$ が全て脱離・挿入した際の理論容量はよそ $120 \text{ mAh g}^{-1}$ と計算された。

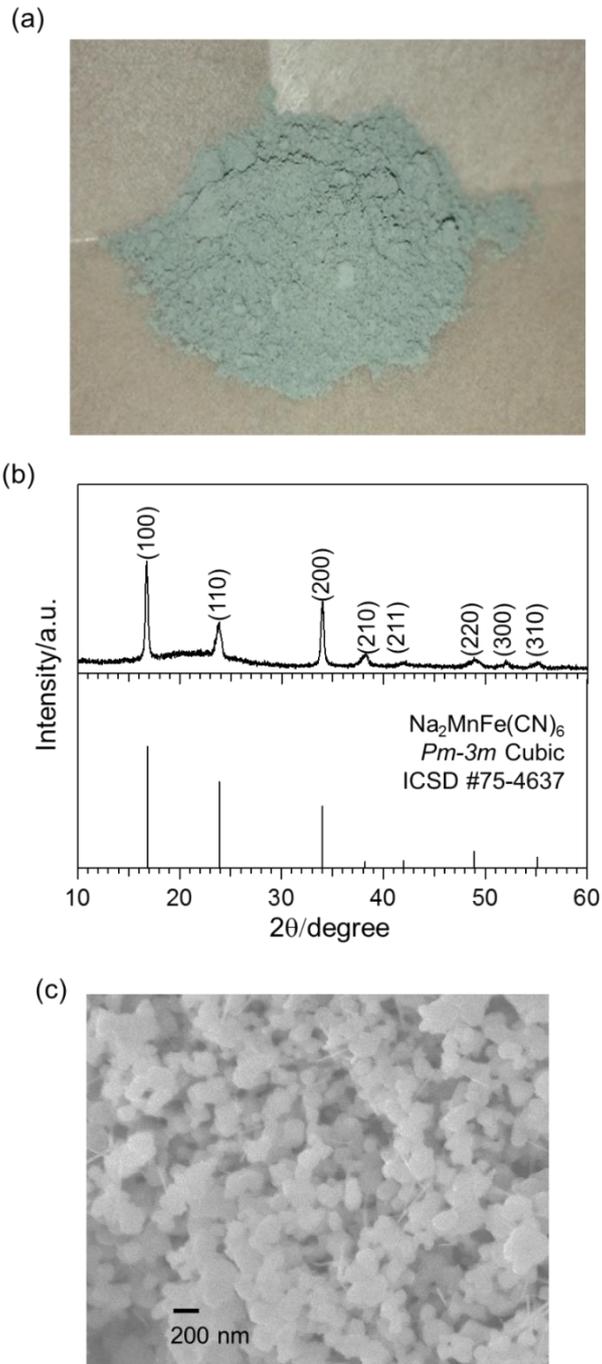


Fig. 3-2. 共沈法によって得られたNMHCF粉末の

(a) 写真, (b) XRDパターン, (c) SEM画像.

## サイクリックボルタンメトリー

Fig. 3-3およびFig. 3-4に、1 mおよび17 m NaClO<sub>4</sub> aq.電解液中における集電体Tiメッシュ、NMHCF//NTPハーフセル、NTP//ZnハーフセルのCVプロファイルを示した。本項で示す電位はハーフセルの場合、Ag-AgCl参照極基準である。Fig. 3-3 (a)およびFig. 3-4 (a)のグレー色で示した領域は、ネルンストの式より導き出された1 m (初期状態pH = 7)および17 m (初期状態pH = 6)電解液の理論的な電位窓を示している。

Fig. 3-3 (a)に示した通り、1 m NaClO<sub>4</sub> aq.では1.29/-0.62 Vに酸化・還元ピークを観測した。理論的な酸化・還元電位(0.618/-0.612 V)に比べ、Tiメッシュ上での酸素発生過電圧( $\eta_{O_2, 1m}$ と定義する)は約0.67 Vであったが、 $\eta_{H_2, 1m}$ はほぼ0 Vであった。つまり、Ti集電体を用いた場合、1 m NaClO<sub>4</sub> aq.は約1.9 Vの実電位窓を有していることが分かった。

Fig. 3-4 (a)に示した通り、17 m NaClO<sub>4</sub> aq.では1.54/-1.24 Vに酸化・還元ピークを観測した。理論的な酸化・還元電位(0.677/-0.553 V)に比べ、 $\eta_{O_2, 17m}$ は約0.86 V、 $\eta_{H_2, 17m}$ は0.69 Vであった。つまり、Ti集電体を用いた場合、17 m NaClO<sub>4</sub> aq.は約2.8 Vの実電位窓を有していることが分かった。

Fig. 3-3 (b)およびFig. 3-4 (b) のグレー色で示した領域は、Fig. 3-3 (a)およびFig. 3-4 (a)から見積もられた1 mおよび17 mにおける実電位窓を示している。Fig. 3-3 (b)より、1 m電解液中のNMHCF正極ハーフセルでは、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>に起因する0.58/0.39 Vに1つ目のピーク対、Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>に起因する1.17 ~ 1.23/1.00 Vに2つ目のピーク対、および1.36 Vに酸素発生に起因するピークを観測した。一方、1 m電解液中のNTP負極ハーフセルでは、Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>に起因する-0.67/-0.93 Vのピーク対および-1.09 Vに水素発生に起因するピークを観測した。NMHCF正極およびNTP負極のピークは、それぞれ酸素および水素発生電位に近接しており、充放

電中に水の電気分解副反応が懸念される。Fig. 3-3 (b)の1 m電解液の場合に比べ、Fig. 3-4 (b)の17 mの場合、金属イオンのレドックスピークは貴な電位にシフトしていた。同様の傾向は、水系Liイオン電池系に関する過去の報文[1]にも報告されており、ゲストカチオンの活量増加に伴って電位がシフトすると説明されている。17 m NaClO<sub>4</sub> aq.のNa<sup>+</sup>活量は1 m NaClO<sub>4</sub> aq.よりも大きいことが報告されており[27]、この説明が本項の水系Naイオン電池にも適用できる。17 m電解液中のNMHCF正極ハーフセルでは、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>に起因する0.64/0.51 Vに1つ目のピーク対、Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>に起因する1.20~1.37/1.03 Vに2つ目のピーク対、および1.49 Vに酸素発生に起因するピークを観測した。一方、17 m電解液中のNTP負極ハーフセルでは、Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>に起因する-0.55/-0.84 Vのピーク対を観測したが、水素発生に起因するピークは観測されなかった。NMHCF正極およびNTP負極のピークは、それぞれ酸素および水素発生電位から十分離れており、充放電中に水の電気分解副反応の懸念がほとんど無いと考えられる。

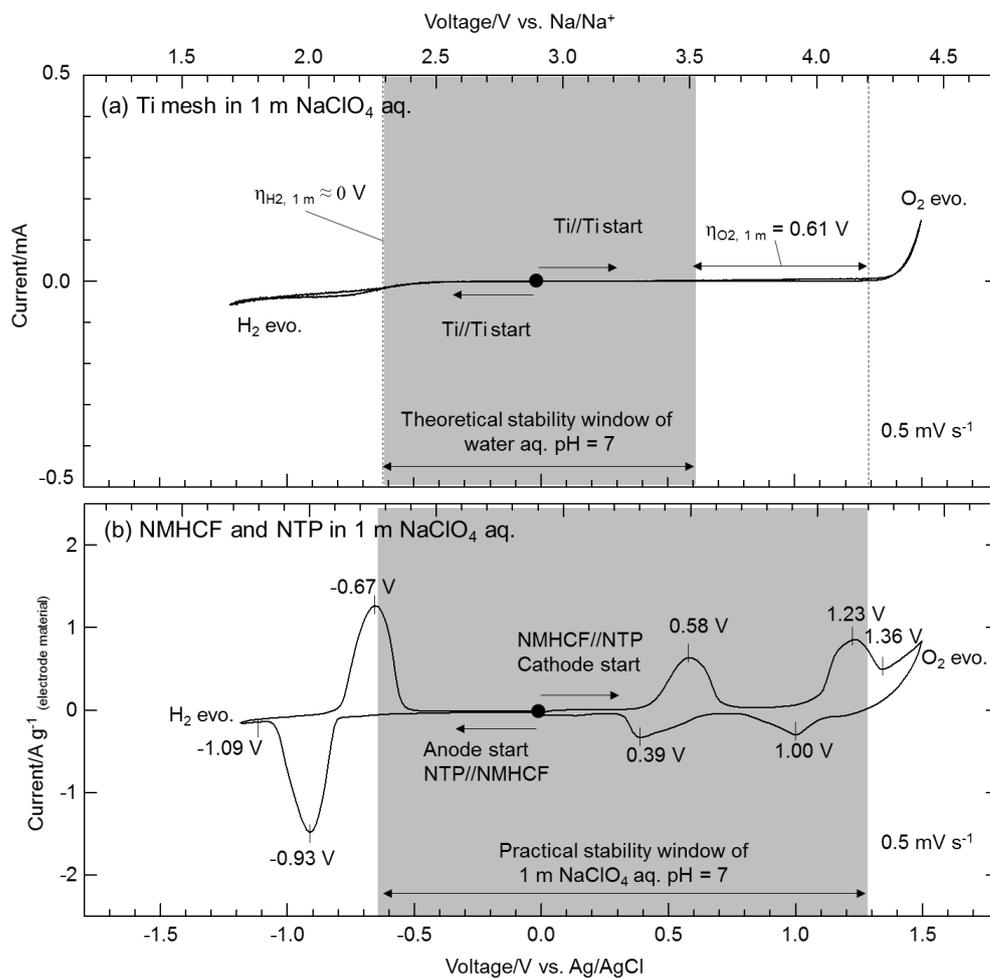


Fig. 3-3. 1 mol kg<sup>-1</sup>における(a) Ti//Tiハーフセル, (b) NMHCF//NTPハーフセルおよびNTP//ZnハーフセルのCVプロファイル.

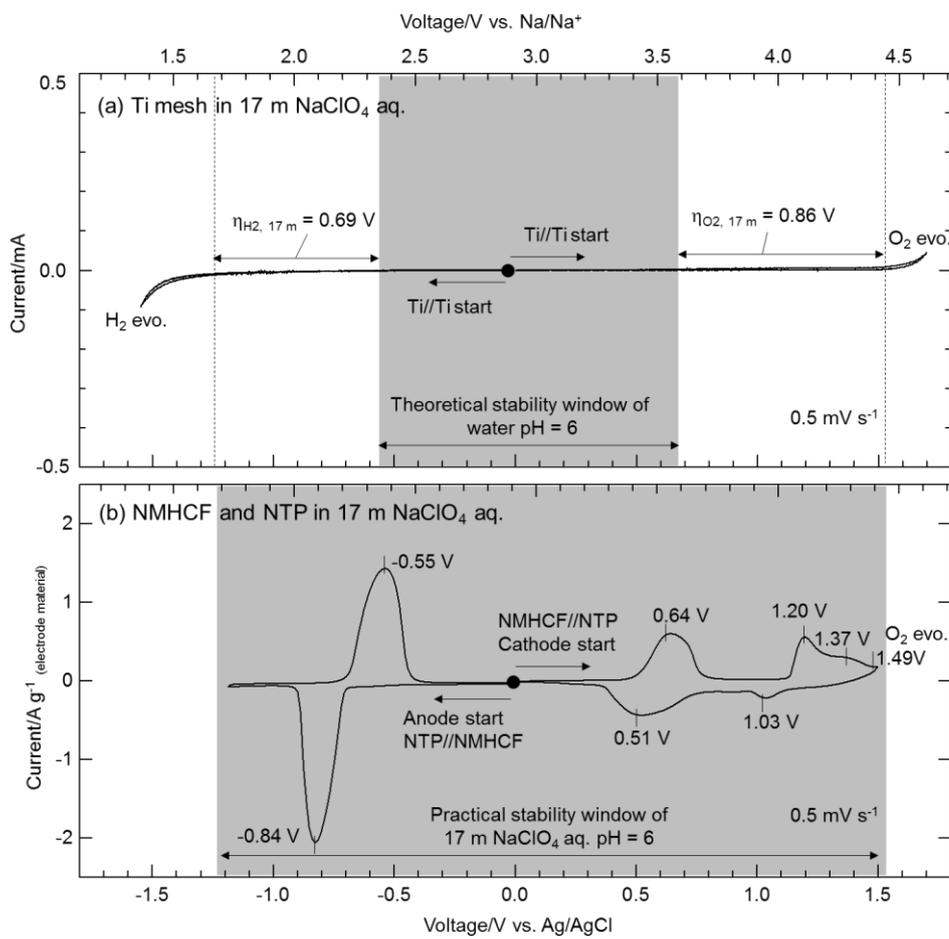


Fig. 3-4. 1 mol kg<sup>-1</sup>における(a) Ti//Tiハーフセル, (b) NMHCF//NTPハーフセルおよびNTP//ZnハーフセルのCVプロファイル.

## 充放電過程における正極の変化

Fig. 3-5 (a)および(b)はNMHCF//NTPハーフセルおよびNTP//Znハーフセルの1 mおよび17 m電解液中における充放電曲線である。Fig. 3-5 (a)および(b)中のグレー色で示した領域はそれぞれ、Fig. 3-3 (a)およびFig. 3-4 (a)から見積もられた1 mおよび17 mにおける実電位窓を示している。

Fig. 3-5 (a)においてNMHCF正極充電時、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 酸化、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 酸化および非常に大きな酸素発生に起因する3段のプラトーが観測され、その後放電時は $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 還元および $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 還元に起因すると考えられる非常に小さなプラトーが観測された。また2サイクル目は1サイクル目に比べ非常に小さな充放電プラトーが観測された。同じ1 m電解液中ではNTP負極に比べると、NMHCFの劣化が大きく、電解液への溶出が示唆された(正極溶出に関してはTable 3-1で詳しく説明する)。

一方で、Fig. 3-4 (b)と同様に、Fig. 3-5 (b)において17 m電解液中ではNMHCFは $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 酸化・還元、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 酸化・還元に起因する2つのプラトーが観測され、初回充放電容量 $124/116 \text{ mAh g}^{-1}$ が得られた。このプロファイルおよび容量はそれぞれ、過去の報文での充放電プロファイル[24,25]と、本項で算出したNMHCF水和物の理論容量ともよく一致した。また、17 m電解液でのNTP負極は1 m電解液よりも高い可逆性が得られた。高濃度電解液には低濃度電解液に比べ溶存酸素が少なく[15,28]、水素発生過電圧( $\eta_{\text{H}_2, 17 \text{ m}} = 0.69 \text{ V}$ )が十分大きかったことに起因していると考えられる。

Fig. 3-5 (c)および(d)は、Fig. 3-5 (a)および(b)の1 mおよび17 m電解液中でのNMHCF充放電電位各点におけるXRDパターンを示したものである。Fig. 3-5 (c)より、初期~0.9 V充電までNMHCFのピークが観測されたが、その後の充放電でピークは消滅した。さらに、0.2 Vの完全放電時にはわずかなピークが再び観測

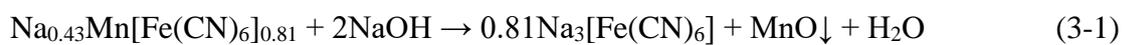
された。1 m電解液ではNMHCFのジャングルジム構造が0.9 V充電以降破壊され、0.7 V放電以降部分的に結晶構造が回復したことが示唆された。一方、17 m電解液の場合、Fig. 3-5 (d)より、NMHCFのピークは充放電各点で維持されており、1 サイクル目以降の新しいrhombohedral相の生成を除けば、非水系電解液における過去の報文[24]のピークシフトによく一致する。これは、水系条件では無水物特有のrhombohedral相は生成しないためである。

#### 充放電過程における電解液の変化

1サイクル目のNMHCF/NTPフルセルの充放電反応を精査するため、1サイクル目の電解液中に存在するFe、MnおよびTiの量とpH値を測定した。まず、Tiイオンは1 mおよび17 mのどちらの電解液中の、どの測定点においても検出されず、Tiメッシュ集電体や負極NTPからの溶出は否定された。Table 3-1に示すように、1 m電解液の初期状態ではpH値が4へシフトし、FeおよびMnイオンが検出された。初期状態の $\text{Na}_{1.24}\text{Mn}^{2+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 1.28\text{H}_2\text{O}$ はエベリット塩状態であり[29]、水に対し溶解しやすいため、NMHCF構造が破壊され、黄色の $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ のフェロシアニドイオンおよび $\text{H}_3\text{O}^+$ ヒドロニウムイオンが1 m希薄電解液に溶出したと考えられる。pHが酸性にシフトしたのは $\text{H}_3\text{O}^+$ の溶出から説明[25][29,30]できる。

1 m電解液における0.9 V充電時には、検出された金属イオンや電解液の色は、初期状態に比べ大きく変わっていないが、pHは4から6へシフトした。実電位窓の内側・酸素発生電位以下でのNMHCF正極の充電であるため、 $\text{H}^+$ の増加は考えにくく、むしろ実電位窓の外側・水素発生電位以下で負極NTPが作動しているとすると、pHのアルカリシフトは負極上での水素発生に伴う $\text{OH}^-$ イオン増加を示唆する。

1 m電解液中で1.3 VまでNMHCFの充電を行うと、再びpHが酸性(pH = 2)にシフトした。この電位領域は、NMHCF正極は電位窓の外側、つまり酸素発生に起因する3段目の充電プラト一部に位置することから、酸素発生に伴ってH<sup>+</sup>イオンが増加したという事実とも矛盾しない。逆に、17 m電解液ではNTP負極は電位窓内で可逆的に作動するため、水素発生に伴うOH<sup>-</sup>の増加はなく、1 mよりも酸性であった。また、この時Feイオンは増加したものの、Mnイオンは検出されなかった。1 m電解液の色が黄色から黄緑色に変化し、緑色の沈殿がビーカーセルの底部に見られた。これは負極側で絶えず発生するOH<sup>-</sup>が、Naの一部脱離したNa<sub>0.43</sub>Mn<sup>2+</sup>[Fe<sup>3+</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>0.81</sub>正極構造を分解[31]したことを示唆し、結果として(3-1)式のように黄緑色の[Fe<sup>3+</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>のフェリシアニドイオンが溶出し、緑色のMn<sup>2+</sup>Oが沈殿したと考えられる。



一方、17 m電解液がpH = 0.8の時、ネルンストの式より水素発生電位は0.30 V (= 0.058ΔpH = 0.058 x (6 - 0.8))も貴にシフトするので、本来NTP負極上で容易に水素が発生するはずである。しかしながら、このpHシフトに伴う水素発生電位シフトよりも大きな水素発生過電圧(η<sub>H<sub>2</sub></sub>, 17m = 0.69 V)により、水素発生が起こらず、OH<sup>-</sup>が生成されなかったことで、NMHCF正極が分解せず、電解液の着色も見られないという結果に繋がったと考えられる(電解液の着色変化はFig. 3-6に示した)。

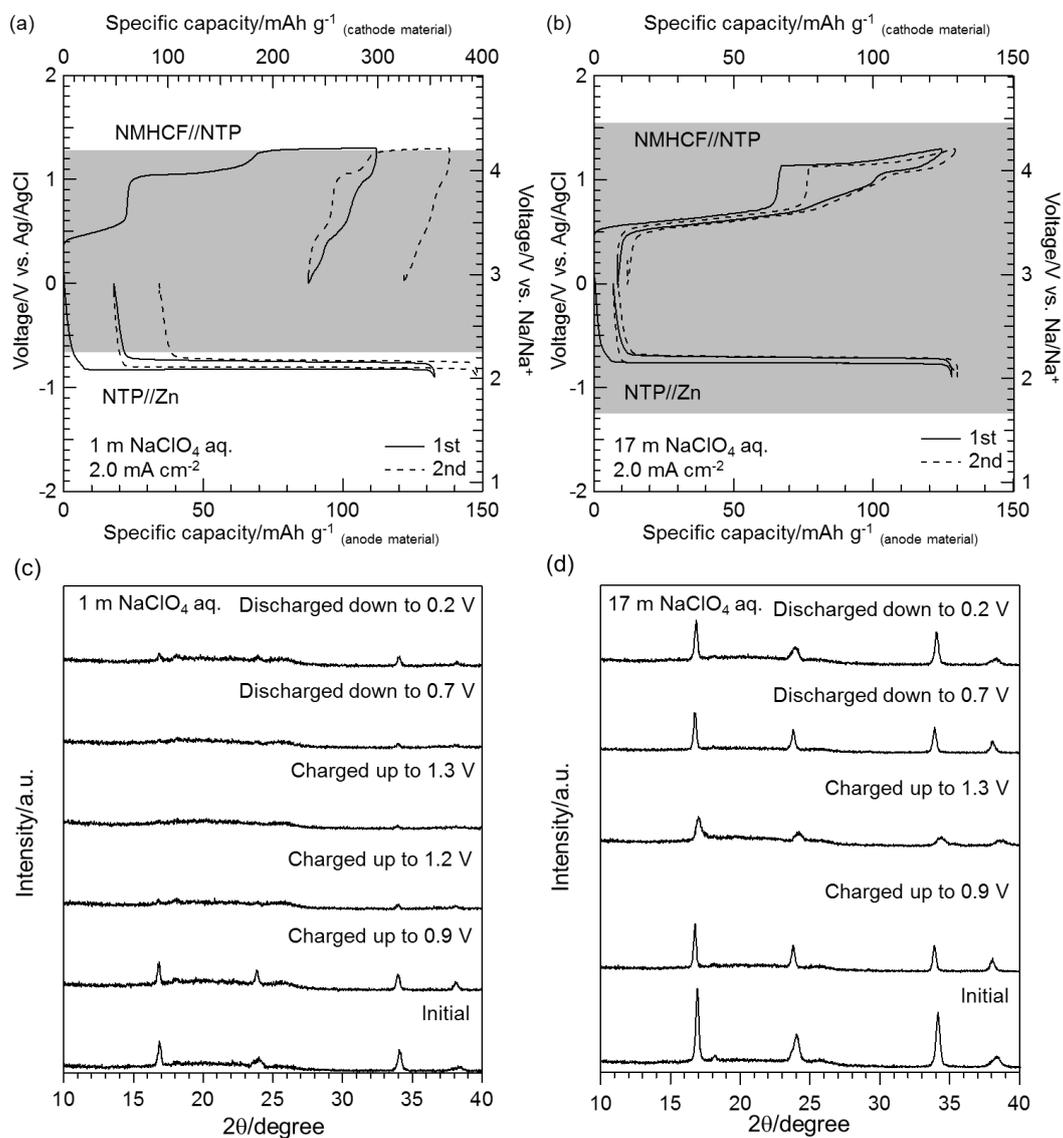
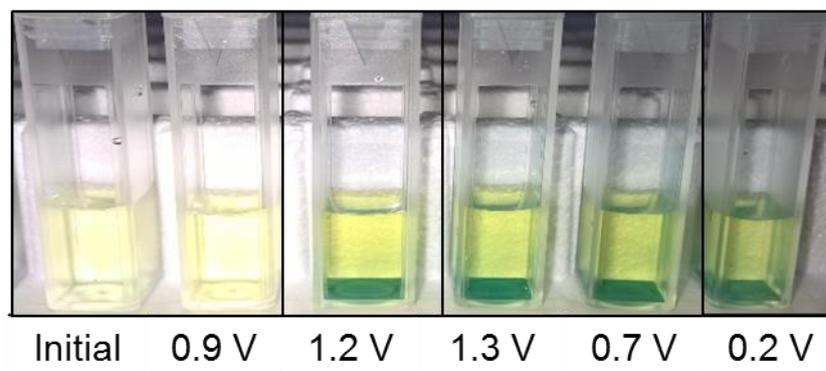


Fig. 3-5. (a) 1 mおよび(b)17 m NaClO<sub>4</sub> aq.中における, NMHCF//NTPハーフセル, NTP//Znハーフセルの充放電. (c)1 mおよび(d)17 m NaClO<sub>4</sub> aq.中におけるNMHCF正極ペレットの各充放電電位におけるXRDパターン.

(a)



(b)

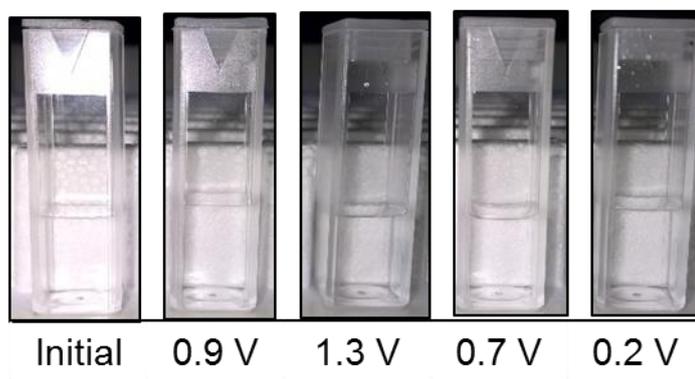


Fig. 3-6. (a) 1 mおよび(b)17 m  $\text{NaClO}_4$  aq.中における, NMHCFハーフセル充放電過程各点における各電解液の写真.

Table 3-1. NMHCFハーフセル充放電過程各点における, 各電解液中に溶出した金属モル率(溶出金属イオンモル量/正極中の金属仕込みモル量)とpH.

State of charge on the first cycle	1 m NaClO <sub>4</sub> aq. (pH = 7)				
	pH	Fe/mol%	Mn/mol%	Coloration	Precipitation
Initial state	4	4.0	7.3	Yellow	No
Charged up to 0.9 V	6	6.8	8.0	Yellow	No
Charged up to 1.3 V	2	27	0.0	Yellow green	Green
Discharged down to 0.7 V	2	26	0.0	Yellow green	Green
Discharged down to 0.2 V	2	15	0.7	Yellow green	Green
State of charge on the first cycle	17 m NaClO <sub>4</sub> aq. (pH = 6)				
	pH	Fe/mol%	Mn/mol%	Coloration	Precipitation
Initial state	5	0.0	0.0	Transparent	No
Charged up to 0.9 V	5	0.0	0.0	Transparent	No
Charged up to 1.3 V	0.5	0.0	0.0	Transparent	No
Discharged down to 0.7 V	0.8	0.0	0.0	Transparent	No
Discharged down to 0.2 V	0.8	0.0	0.0	Transparent	No

## 17 m 電解液中における NMHCF 正極動作確認

Fig. 3-7 は 17 m 電解液中における(a) 1 サイクル目の NMHCF 充放電過程における各点(i) 初期状態, (ii) 0.9 V 充電, (iii) 1.3 V 充電, (iv) 0.7 V 放電, (v) 0.2 V 放電における(b) Fe, (c) Mn の XPS スペクトルおよび(d) NMHCF の最も強度の強い(100)ピークのシフトを示している.

Fig. 3-7 (b)より,  $\text{Fe}_{3/2p}$  と  $\text{Fe}_{1/2p}$  の結合エネルギーが, 低電位側プラトーに対応する(i)から(ii)へ充電時に増加, (iv)から(v)への放電時に減少したため, 低電位部での  $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$  レドックスが示唆された.

一方, Fig. 3-7 (c)より,  $\text{Mn}_{3/2p}$  と  $\text{Mn}_{1/2p}$  の結合エネルギーが, 高電位側プラトーに対応する(ii)から(iii)へ充電時にわずかに増加, (iii)から(iv)への放電時にわずかに減少したため, 高電位部でのわずかな  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  レドックスが示唆された. 初期状態の  $\text{Na}_{1.24}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 1.28\text{H}_2\text{O}$  で Fe および Mn の価数は+2 とし,  $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 1.28\text{H}_2\text{O}$  充電末端で Fe の価数が仮に+3 だとすると, Mn が +2.43 と計算される. Fig. 3-7 (c)における Mn の結合エネルギー変化が小さかった理由は, Mn の価数変化が+2 から+2.43 と小さかったことが原因であると推測される.

Fig. 3-7 (d)に関して,  $\text{MnN}_6$  八面体中の  $\text{Mn}^{3+}$  のヤーンテラー不均化によって複雑な構造変化をすると報告されているが, 過去の報文[24]における monoclinic((i), (v)), cubic((ii), (iv)), tetragonal((iii))の非水系電解液中での NMHCF の構造変化に一致していた.

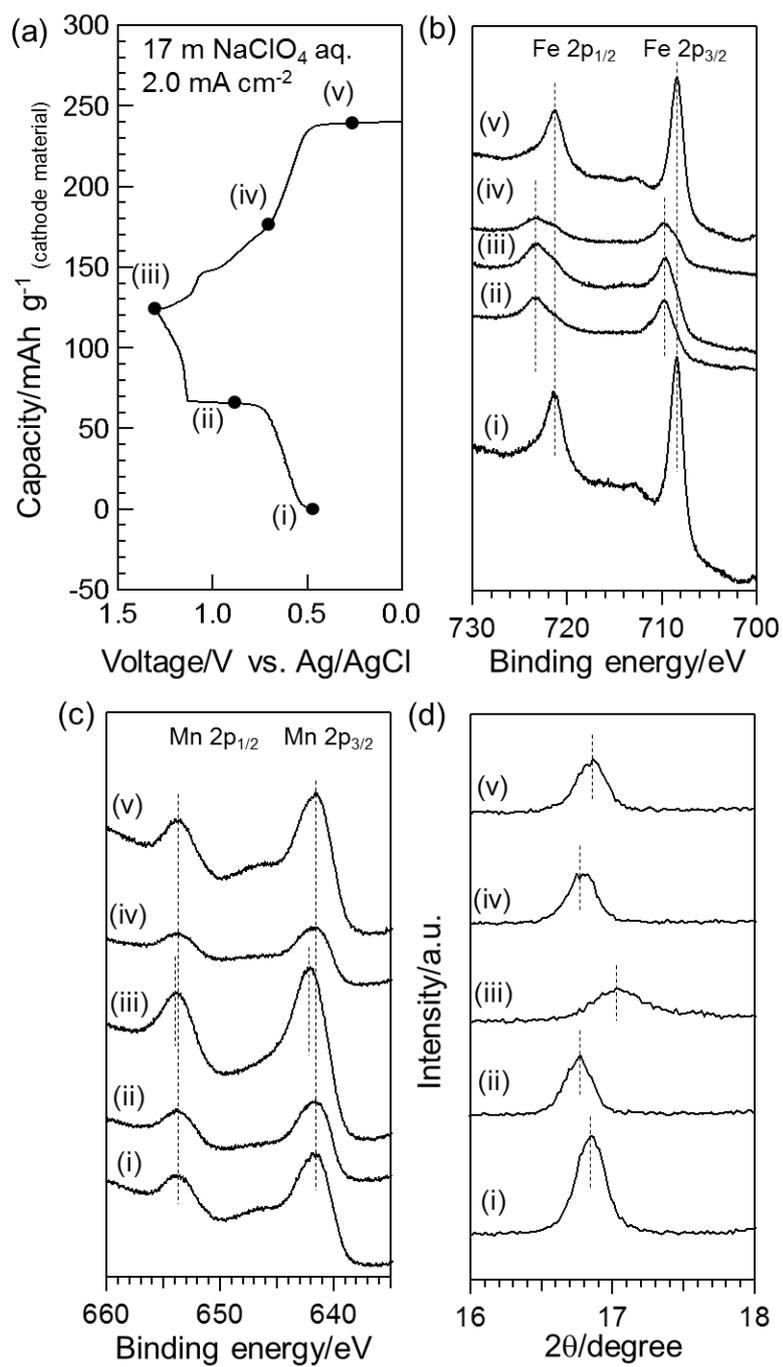


Fig. 3-7. (a) 17 m NaClO<sub>4</sub> aq.中におけるNMHCFハーフセルの充放電プロファイル各点におけるNMHCFの(b)Fe, (c)MnのXPSおよび(d)XRDパターン.

## NMHCFハーフセル特性

Fig. 3-8は、NMHCFハーフセルの(a)サイクル特性および(b)充放電プロファイルにおける $\text{NaClO}_4$  aq.電解液濃度依存性を示している。Fig. 3-8より、電解液が高濃度であるほどサイクル特性が良好で、不可逆容量も少ないことが分かった。特に、10サイクルおよび100サイクル後のNMHCF充放電プロファイルより、低濃度電解液の場合、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ に起因するプラトーが消失していることが分かった。低濃度電解液では、高電位部での酸素発生を完全には抑制できず、アルカリ分解等で劣化し電極インピーダンスが増加したことなどが原因であると考えられる。これらの結果から、広い実電位窓を持つ高濃度水系電解液は、電極のサイクル安定性に寄与できることが示唆された。

Fig. 3-9は、17 m電解液中におけるNMHCFハーフセルの(a)レート特性および(b)各レートにおける充放電プロファイルを示している。ここで、Cレートの定義は、1Cは $120 \text{ mAh g}^{-1}$ の理論容量を1時間で放電する事と定義する。例えば、2Cであれば30分、0.5Cであれば2時間を完全放電に要する。Fig. 3-9 (b)より、0.83Cから8.3Cまでは、1, 10, 100サイクル目の充放電プロファイルに大きな差はなかった。しかしながら、0.21Cの低レートでは100サイクル目の高電位プラトーが消失していた。たとえ高濃度 $\text{NaClO}_4$  aq.電解液であっても、低レートにおける小さい水の電気分解過電圧では、水の電気分解を完全に抑制することはできず、正極が劣化したものと考えられ、これらは過去の報文でも報告されている傾向と一致する[1][28][32]。一方、21Cの高レートでは100サイクル目の高電位プラトーは出現せず、低電位プラトーのみであった。特に42Cでは、1サイクル目においても高電位プラトーは出現しなかった。これは、高レートにおいて充放電過電圧が大きいことで、同じ測定電圧範囲に高電位プラトーが出現しなかったことも考えられるが、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ のプラトー部に比べ、Naが多く脱離した状態でのNMHCF正極

はJahn-Teller歪みによりNaが拡散しづらくなることで、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ のプラト一部での拡散抵抗が大きくなる[8]ことが原因と考えられる。

高濃度 $\text{NaClO}_4$  aq.を用いたセルの満充電時の安定性を評価するために、サイクル特性とクーロン効率について測定した。通常、1.3 V (vs. Ag/AgCl)満充電後の充電レスト時間は1分としているが、10サイクル毎に満充電後の充電レストを12時間として、サイクル試験を行った。Fig. 3-10 (a)に示すように、1分レストの場合のサイクルにおけるクーロン効率は軒並み99%以上であったのに対し、12時間レストの場合では約97%であった。また、Fig. 3-10 (b)に示すように、12時間レスト後の放電カーブは、1分レストの場合に比べて大きな差はなかった。つまり、12時間レスト後の回復容量は1分レストに比べても大きく劣らず、高濃度 $\text{NaClO}_4$  aq.を用いた場合のNMHCF/NTPハーフセルの満充電状態における自己放電や副反応はほとんど観測されなかったと言える。

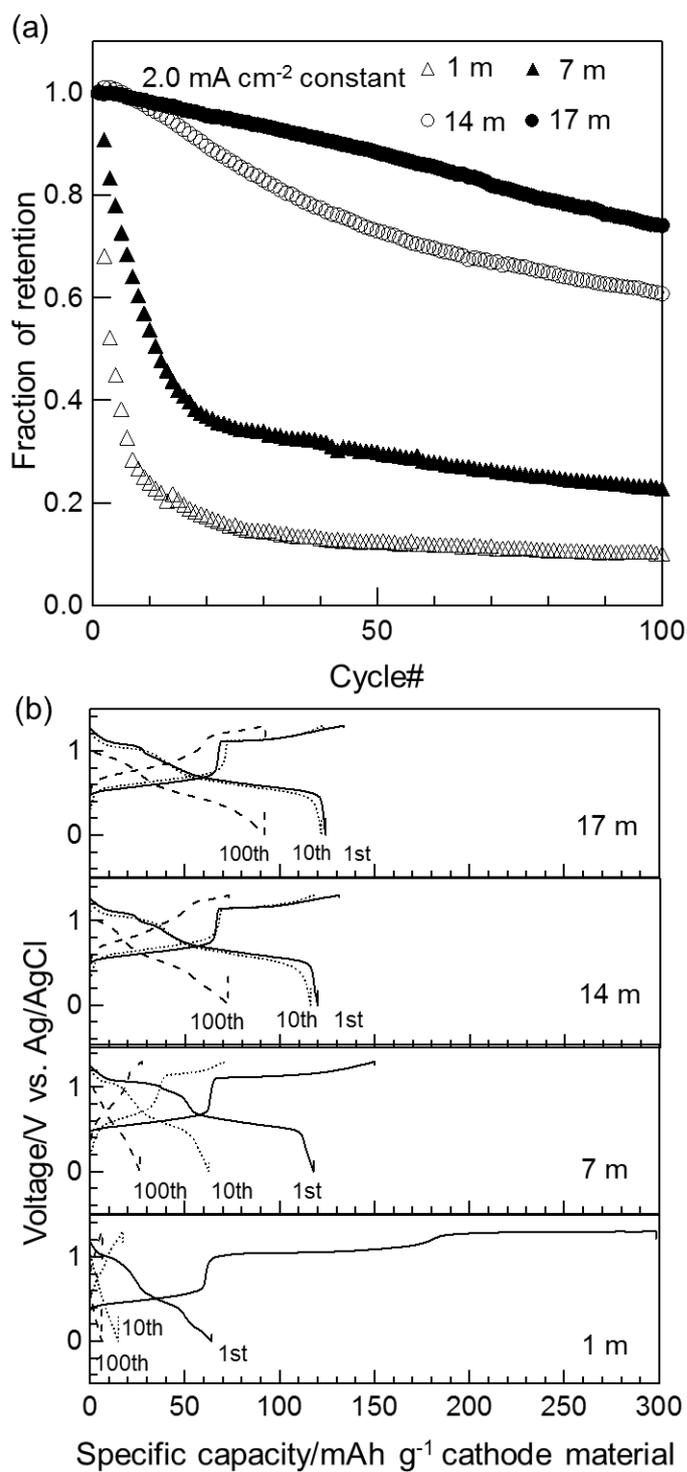


Fig. 3-8. NMHCF正極ハーフセルの(a)サイクル特性および(b)充放電プロファイルのNaClO<sub>4</sub> aq. 電解液濃度依存性.

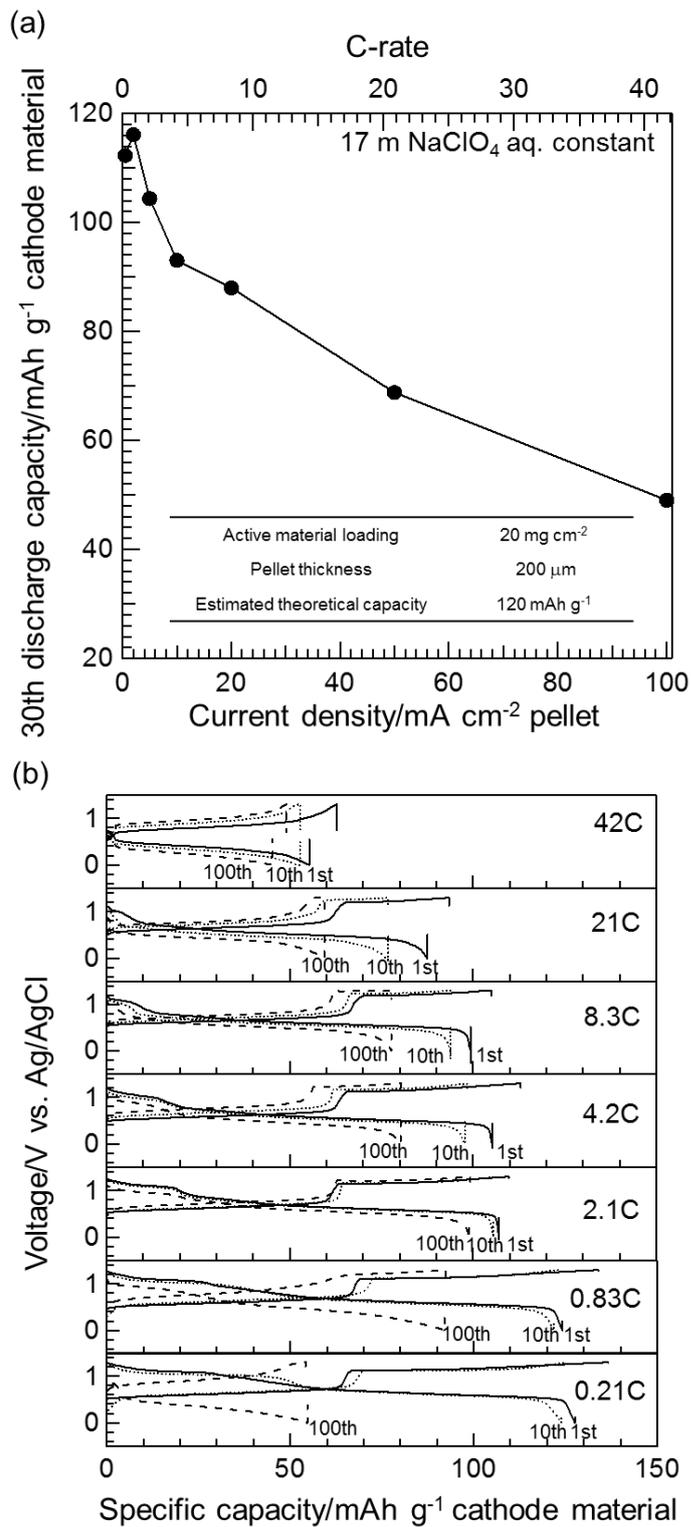


Fig. 3-9. NMHCF正極ハーフセルの(a)レート特性および(b)充放電プロファイルのレート依存性.

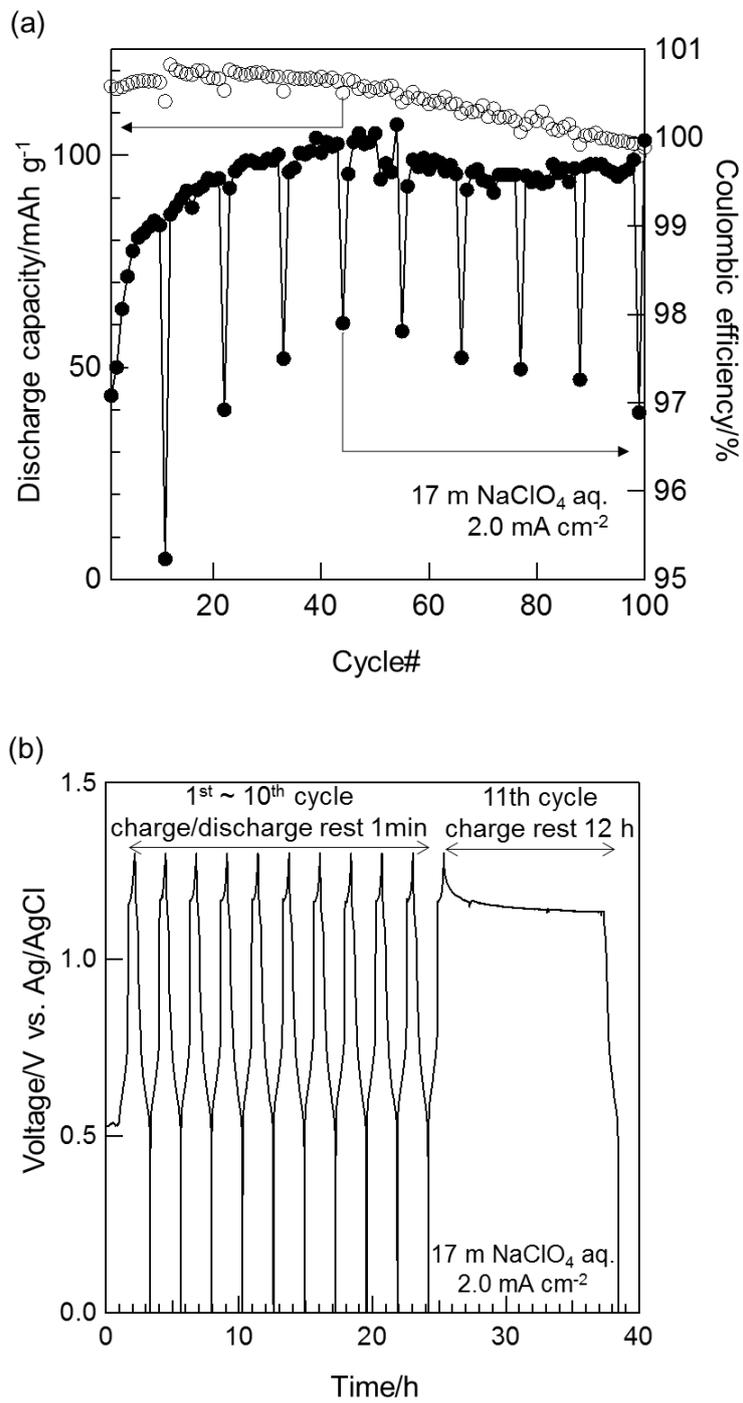


Fig. 3-10. 充電末端における1分レストおよび12時間レストサイクル試験におけるNMHCF正極ハーフセルの(a)サイクル特性・クーロン効率および(b)充放電プロファイル。

### NMHCF/17 m NaClO<sub>4</sub> aq./NTPフルセル特性

Fig. 3-11にNMHCF/17 m NaClO<sub>4</sub> aq./NTP水系ナトリウムイオン電池フルセル(a) 充放電プロファイルとサイクル特性, (b)レート特性を示した. Fig. 3-11 (a)より, 17 m NaClO<sub>4</sub> aq.の2.8 Vの実電位窓によって, この水系ナトリウムイオン電池は 1.3, 1.5, 1.8 Vにプラトー部を示し, 2.0 mA cm<sup>-2</sup>のレートで117 mAh g<sup>-1</sup>の初回放電容量を示し, 50サイクル後も1サイクル目の81%の放電容量を維持していた. また, Fig. 3-11 (b)に示すように, 2.0, 5.0, 10, 20 mA cm<sup>-2</sup>の充放電電流密度において, それぞれ117, 98, 69, 56 mAh g<sup>-1</sup>の放電容量を示した. 電極合材中の導電助剤量の違いはあれ, 市販のリチウムイオン電池用電極厚みの2 ~ 4倍の200 μmの電極ペレットであるにもかかわらず, 非常に高いレート特性を示したのは, 非水系電解液に代わって水系電解液を用いたことが理由の一つであると考えられる. さらに, 3次元開骨格のペロブスカイト型NMHCFおよびNASICON型NTPによって, 大きなイオン半径を有するNa<sup>+</sup>の挿入・脱離が容易であったことも理由の一つであると考えられる.

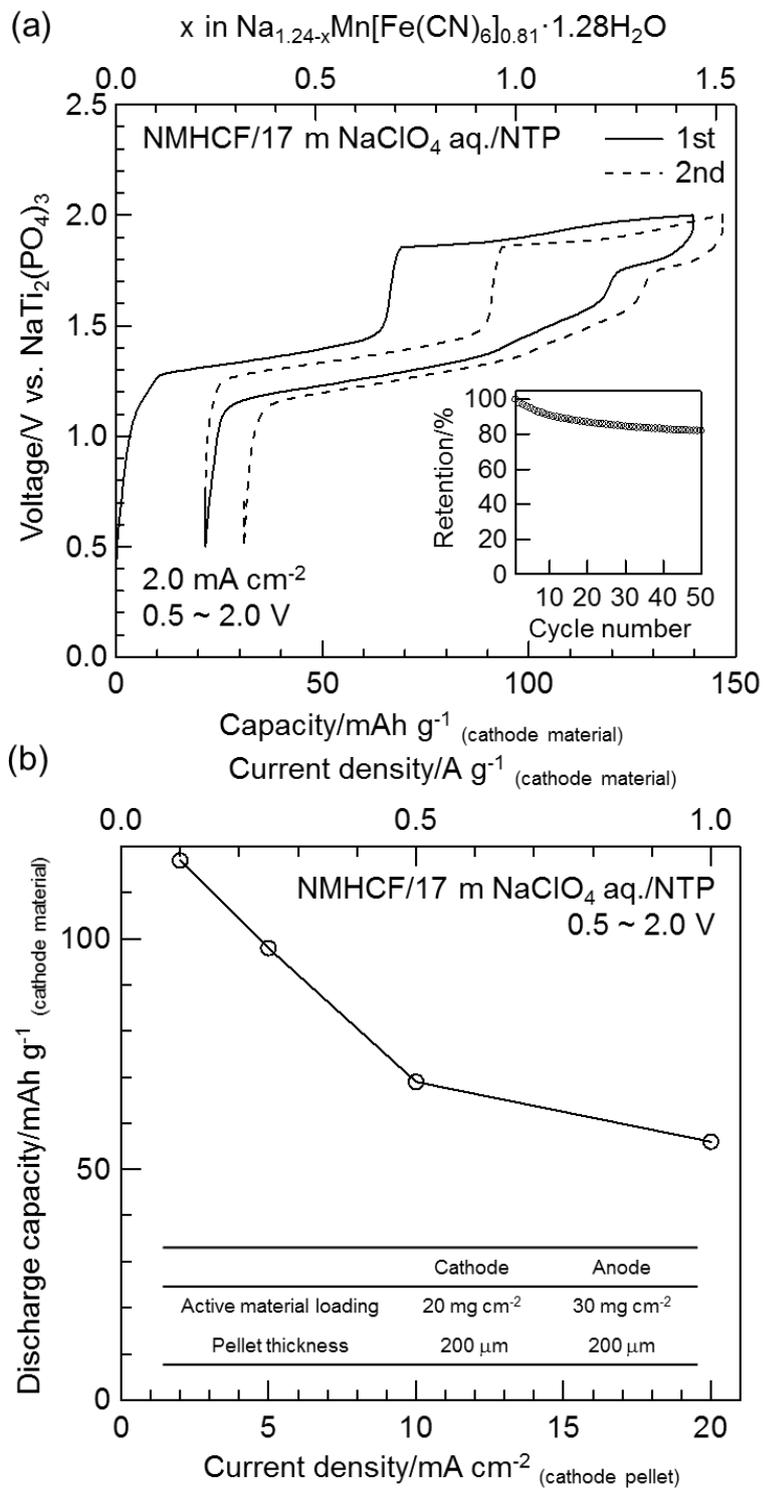


Fig. 3-11. NMHCF/17 m NaClO<sub>4</sub> aq./NTP水系ナトリウムイオン電池フルセル(a)充放電プロファイルとサイクル特性, (b)レート特性.

### 3.4. 結論

1 m および 17 m NaClO<sub>4</sub> aq. 電解液が 1.9 V および 2.8 V の実電位窓を有することを明らかにした. 17 m NaClO<sub>4</sub> aq. の 2.8 V の実電位窓によって, この Na<sub>1.24</sub>Mn[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>0.81</sub>·1.28H<sub>2</sub>O/17 m NaClO<sub>4</sub> aq./NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 水系 Na イオン電池は, 正極に欠陥を有しているにもかかわらず 2.0 mA cm<sup>-2</sup> のレートで著しいサイクル劣化を伴わず, 1.3, 1.5, 1.8 V にプラト一部と, 117 mAh g<sup>-1</sup> の初回可逆容量を示した. 逆に, 狭い電位窓の 1 m NaClO<sub>4</sub> aq. 電解液では, 1 サイクル目より大きな劣化を引き起こした. 劣化の主要因は, NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 負極上での水素発生に伴う電解液中への OH<sup>-</sup> 増加が, 正極のプルシアンブルー構造を破壊し, 溶出させたことが原因であると結論付けた. 高濃度電解液と高レートによって, この水系 Na イオン電池が安定に作動することが分かった. 以上より, 高濃度水系電解液を用いた Na<sub>1.24</sub>Mn[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>0.81</sub>·1.28H<sub>2</sub>O//NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> は, 大型蓄電池の有望な候補と成り得ると言える.

## 参考文献

- [1] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang and K. Xu, *Science*, **350** (2015) 938.
- [2] L. Suo, O. Borodin, W. Sun, X. Fan, C. Yang, F. Wang, T. Gao, Z. Ma, M. Schroeder, A. von Cresce, S. M. Russell, M. Armand, A. Angell, K. Xu and C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55** (2016) 7136.
- [3] C. Wessells, R. Ruffo, R. A. Huggins and Y. Cui, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13** (2010) A59.
- [4] K. Miyazaki, T. Shimada, S. Ito, Y. Yokoyama, T. Fukutsuka and T. Abe, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 4979.
- [5] S. -I. Park, I. D. Gocheva, S. Okada and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A1067.
- [6] H. Qin, Z. P. Song, H. Zhan and Y. H. Zhou, *J. Power Sources*, **249** (2014) 367.
- [7] P. R. Kumar, Y. H. Jung, B. Moorthy and D. K. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **163** (2016) A1484.
- [8] M. Pasta, R. Y. Wang, R. Ruffo, R. Qiao, H.-W. Lee, B. Shyam, M. Guo, Y. Wang, L. A. Wray, W. Yang, M. F. Toney and Y. Cui, *J. Mater. Chem. A*, **4** (2016) 4211.
- [9] K. Nakamoto, Y. Kano, A. Kitajou and S. Okada, *J. Power Sources*, **327** (2016) 327.
- [10] J. D. Toner and D. C. Catling, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **181** (2016) 164.
- [11] L. Chen, J. Liu, Z. Guo, Y. Wang, C. Wang and Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, **163** (2016) A904.
- [12] F. Sagane, *J. Electrochem. Soc.*, **163** (2016) A2835.
- [13] W. Wu, A. Mohamed and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) A497.

- [14] W. Wu, J. Yan, A. Wise, A. Rutt and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014) A561.
- [15] W. Wu, S. Shabhag, J. Chang, A. Rutt and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) A803.
- [16] X. Li, X. Zhu, J. Liang, Z. Hou, Y. Wang, N. Lin, Y. Zhu and Y. Qian, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014) A1181.
- [17] G. Pang, C. Yuan, P. Nie, B. Ding, J. Zhu and X. Zhang, *Nanoscale*, **6** (2014) 6328.
- [18] B. Zhao, B. Lin, S. Zhang and C. Deng, *Nanoscale*, **7** (2015) 18552.
- [19] C. D. Wessells, S. V. Peddada, R. A. Huggins, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **11** (2011) 5421.
- [20] X. Wu, Y. Cao, X. Ai, J. Qian and H. Yang, *Electrochem. Commun.*, **31** (2013) 145.
- [21] X. Wu, M. Sun, Y. Shen, J. Qian, Y. Cao, X. Ai and H. Yang, *ChemSusChem.*, **7** (2014) 407.
- [22] X. Wu, M. Sun, S. Guo, J. Qian, Y. Liu, Y. Cao, X. Ai and H. Yang, *ChemNanoMat*, **1** (2015) 188.
- [23] X. Wu, Y. Luo, M. Sun, J. Qian, Y. Cao, X. Ai and H. Yang, *Nano Energy*, **13** (2015) 117.
- [24] J. Song, L. Wang, Y. Lu, J. Liu, B. Guo, P. Xiao, J. J. Lee, X. Q. Yang, G. Henkelman and J. B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 2658.
- [25] L. Wang, Y. Lu, J. Liu, M. Xu, J. Cheng, D. Zhang and J. B. Goodenough, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52** (2013) 1964.
- [26] X. Wu, C. Wu, C. Wei, L. Hu, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, J. Wang and H. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (2016) 5393.
- [27] J. W. Morales, H. R. Galleguillos, F. Hernández-Luis and R. Rodríguez-Raposo, *J. Chem. Eng. Data*, **56** (2011) 3449.

- [28] J. -Y. Luo, W. -J. Cui, P. He and Y. -Y. Xia, *Nat. Chem.*, **2** (2010) 760.
- [29] L. T. T. Kim, C. Gabrielli, H. Perrot, J. Garcia-Jareno and F. Vicente, *Electrochim. Acta*, **84** (2012) 35.
- [30] J. J. García-Jareño, A. Sanmatías, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddad and H. Perrot, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 3765.
- [31] R. Koncki and O. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 2544.
- [32] Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama and A. Yamada, *Nat. Energy*, **2** (2016) 16129.

## 第4章

### 総括

## 総括

エネルギー需給の逼迫を緩和するために注目されているピークシフト・ピークカット用途の電力貯蔵システムには、高エネルギー密度志向のリチウムイオン電池よりも、高コストパフォーマンスを追求した水系ナトリウムイオン電池が優位である。水系ナトリウムイオン電池は、単に活物質をNa系に、電解液溶媒を水系にするだけでなく、同時に塩、セパレータ、集電体を安価な代替部材に変え、合材厚みを増すことができるため、大型蓄電池のトータルの部材コスト低減や実質的なエネルギー密度向上が期待できる。

著者は、水系ナトリウムイオン電池用電極活物質に安価な元素のみで構成された $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 正極、 $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 正極および $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 負極を選択し、電解質の種類および濃度効果について明らかにする事で、今後世界規模で需要が伸びるであろう安価な水系ナトリウムイオン電池候補を提案した。

第2章では、正極に縮合リン酸鉄系材料 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ と負極にNASICON型 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いた系についての電解質依存性について述べた。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 正極材料は、非水系より高濃度水系電解液中で作動させた場合の方が、充放電過電圧は小さく、良好な電気化学特性を示した。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ フルセルにおいても、非水系よりも高濃度水系電解液の場合には、充放電過電圧は小さく、高いレート特性を示した。これは非水系Na系のレート特性の欠点を水系電解液によって克服できることを実証した意義深い結果と考えている。

一方、4 M  $\text{NaNO}_3$  aq. では $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ フルセルにおいてサイクル劣化が激しいことが分かった。これは、NASICON型 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 負極上での亜硝酸による腐食反応による不可逆反応であることがCVによって推測された。この結果によって $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 負極を用いた水系ナトリウムイオン電池には $\text{NaNO}_3$ 電解液が適用できない事が明らかとなった。

第3章では、さらに高濃度を実現できる電解質 $\text{NaClO}_4$ を用いた水系電解液が水系ナトリウムイオン電池に与える効果について検証した。1 mおよび17 m  $\text{NaClO}_4$  aq.電解液が1.9 Vおよび2.8 Vの実電位窓を有することを明らかにした。17 m  $\text{NaClO}_4$  aq.の2.8 Vの実電位窓によって、この $\text{Na}_{1.24}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 1.28\text{H}_2\text{O}/17$  m  $\text{NaClO}_4$  aq./ $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 水系Naイオン電池は、正極に欠陥を有しているにもかかわらず $2.0 \text{ mA cm}^{-2}$ のレートで著しいサイクル劣化を伴わなかった。また、熱力学的な電位窓の制約である1.23 Vを超えた電圧域にプラトーを有し、 $117 \text{ mAh g}^{-1}$ の初回可逆容量を示した。逆に、狭い電位窓を有する1 m  $\text{NaClO}_4$  aq.電解液では、1サイクル目より大きな劣化を引き起こした。電解液に溶出したイオン種とpHを測定することで、劣化の主要因は、NTP負極上での水素発生に伴う電解液中へのOH<sup>-</sup>増加が、正極のプルシアンブルー構造を破壊し、溶出させたためと結論付けた。

本研究における電解液の検討により、水系ナトリウムイオン電池が高い性能で安定作動できる電解液濃度と電解質種は、17 m  $\text{NaClO}_4$  aq.であることが実証された。一方で、大型化する際には材料の化学的安定性も非常に重要である。過塩素酸系の試薬は腐食性や爆発性を有しているため、最有力な候補と成り得ないかもしれない。したがって、高濃度水系電解液が達成できる他の塩を検討する必要もあると考えられる。本研究では触れなかったが、活物質のサイクル安定性や電解液との詳細な副反応に関しても、電極作動後のインピーダンスやXRD、ガスクロマトグラフィー等の手法によって精査する必要があると考えられる。本研究が、さらに安定な電解質探索や新たに展開される水系sブロックイオン電池の開発に繋がることを願うばかりである。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始惜しめない御指導をして頂いた岡田重人教授に深く感謝申し上げます。また，博士論文作製にあたりご指導いただきました大瀧倫卓教授，石原達己教授，伊藤正人准教授に深く感謝申し上げます。普段より多くの御助言を頂きました喜多條鮎子助教，猪石篤助教，小林栄次様，ニコライ・ディモフ様，堀博信様，智原久仁子様には深く感謝の意を表します。秘書の藤本三幸様には大学・研究室生活面でお世話になりました。また多くの先輩・後輩の学生の皆様には，多くの御助言や御協力をして頂き，大変感謝しております。最後に，惜しめない援助をして頂いた家族に，心より感謝いたします。

2017年1月

中本康介