

## 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

氏 名 : 中本 康介  
論文名 : 水系 Na イオン電池の電解液濃度効果  
区分 : 甲

### 論文内容の要旨

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ナトリウムイオン電池が注目されている。その活物質は水に対する溶解度や化学的安定性のみならず、1.23 V の理論的な水の電位窓の制限といった条件をクリアしなければならない。一方現実には、水の電気分解は速度論的な支配も受け、電気分解の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得る。その一例として遷移金属中 2 番目に安価な Ti 系負極活物質  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  は、水の理論的な電位窓よりもわずかに卑な反応電位を持つにもかかわらず、可逆的に作動することが報告されているため非常に有望な水系ナトリウムイオン電池用負極である。これに対し、安価な電池系の創製のため正極活物質は、リチウムイオン電池で用いられている高価な Ni 系や Co 系活物質は不適であり、安価な Fe 系や Mn 系の活物質に限られる。本論文では、水系ナトリウムイオン電池における安価な Fe および Mn 系活物質探索と、これらを用いた水系ナトリウムイオン電池創製のための糸口を探るべく、水系ナトリウムイオン電池においてほとんど検討されていない電解質依存性と、その電池特性について検討した。

第 1 章では、日本における蓄電池の必要性、蓄電池の種類、現行のリチウムイオン電池の基本動作原理、電池材料の概要、ポストリチウムイオン電池候補についての説明を行った。

第 2 章では、ポストオリビン型  $\text{LiFePO}_4$  正極として報告のある縮合リン酸塩系活物質  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  を、Na に置き換えた新規物質  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  に注目した。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  は同じリン酸鉄系活物質の  $\text{NaFePO}_4$  に比べ理論容量が小さい。しかし、 $\text{NaFePO}_4$  はマリサイト型とオリビン型の 2 つの構造が存在し、安定相であるマリサイト型は充放電過電圧が大きいため水系 Na イオン電池用正極に向かず、またオリビン型は直接合成法が確立されていないため量産性に乏しい課題があった。そこで、直接合成法が確立されており、充放電過電圧が小さく、水溶液中において平坦な充放電プロファイルを示すと考えられる  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  は水の電気分解などの副反応の懸念が少なく、報告例の少ない水系 Na イオン電池電解質依

存性を検討するには好適であると考えた。この  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  正極と  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  負極とを組み合わせた水系ナトリウムイオン電池を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaClO}_4$  電解液中で検討を行った結果、 $\text{NaNO}_3$  中でのみ、正極ハーフセルでは見られなかった大きなサイクル劣化が観測された。この要因を探るべく上記3種の電解液中において、負極  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  に対しサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った結果、 $\text{NaNO}_3$  の場合のみ、副反応に起因すると考えられる電流ピークが検出された。この CV ピーク電位と  $\Delta G = -nFE$  より、電解液中での亜硝酸および硝酸種生成による腐食が劣化要因であると結論付けた。

第3章では、近年水系リチウムイオン電池での報告が相次いでいる高濃度電解液を用いた高電圧発現に注目し、水系ナトリウムイオン電池での高濃度電解液効果を検討した。プルシアンブルー類似体である  $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  高電圧正極と、1 mol/kg および 17 mol/kg の  $\text{NaClO}_4$  電解液を用いて検討を行ったところ、低濃度電解液では初期状態においても電解液の着色が見られ、充電反応が進行するに従い電解液の着色・サイクル劣化が顕著になった。CV や pH 測定、ICP 分析の結果、低濃度電解液は電解液の電位窓が小さいことで負極  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  上での水素発生反応が著しく、これに伴う水酸化物イオン生成がアルカリ分解するプルシアンブルー正極の溶出・劣化要因であると結論付けた。一方、高濃度電解液では顕著な金属イオン溶出・劣化は観測されず、満充電状態保持試験を行っても大きな容量劣化は見られず、自己放電抑制にも効果があることが示唆され、水系リチウムイオン電池における高濃度電解液効果と同様に、 $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  水系ナトリウムイオン電池においても、高濃度電解液は非常に好適であることが分かった。

第4章では、本研究で得られた知見を総括するとともに、今後の展望についても述べた。