

高電圧水系Naイオン電池の構築を目的とした高濃度電解液の開発

坂本, 遼

<https://hdl.handle.net/2324/4475165>

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

高電圧水系 Na イオン電池の構築を目的
とした高濃度電解液の開発

坂本 遼

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	1
第 1 章	
序論	
1. 1. 緒言	6
1. 2. 水の電位窓	7
1. 3. 水系 Li イオン電池用高濃度電解液	9
1. 4. 水系 Na イオン電池用高濃度電解液	14
1. 5. 本研究の目的	19
第 2 章	
高濃度 NaClO ₄ 水溶液の局所構造解析	
2. 1. 緒言	28
2. 2. 実験	30
NaClO ₄ 水溶液の伝導度、密度、粘度測定	30
DSC 測定	30
ラマン分光分析	31
X 線回折測定と EPSR モデリング	31

NaClO ₄ 水溶液の LSV 測定	35
NTP 電極の作製	35
NTP の充放電試験	36
NTP の充放電前後の表面分析	36
2.3. 結果と考察	37
NaClO ₄ 水溶液のイオン伝導度と粘度の関係	37
NaClO ₄ 水溶液の DSC 分析	37
NaClO ₄ 水溶液のラマン分光分析	41
NaClO ₄ 水溶液の全構造関数と全動径分布関数	45
NaClO ₄ 水溶液中の水分子間の構造	48
NaClO ₄ 水溶液中の Na ⁺ イオンの周りの局所構造	51
NaClO ₄ 水溶液の LSV 測定	54
NTP 電極の充放電特性および表面形態	57
2.4. 結言	62

第3章

プルシアンブルー類縁体 KMn[Cr(CN)₆]負極を用いた高電圧
水系 Na イオン電池

3.1. 緒言	66
3.2. 実験	69
KMHCC の合成と電極の調製	69
NMHCF の合成と電極の調整	69
電気化学特性試験	72
3.3. 結果と考察	73
KMHCC、NMHCC 粉末のキャラクタリゼーション	73
NMHCF と KMHCC ハーフセルの CV と充放電測定結果	73
NMHCF/17 m NaClO ₄ aq./KMHCC フルセル特性	76
3.4. 結論	82

第4章

カオトロピック添加剤を用いた水系 Na イオン電池用高濃度電解液の開発

4.1. 緒言	86
4.2. 実験	88
尿素添加電解液の作製	88

電解液の構造解析	88
尿素添加 NaClO ₄ 水溶液の LSV 測定	91
NMHCF と KMHCC の合成	91
充放電試験	92
4.3. 結果と考察	93
尿素添加 NaClO ₄ 水溶液の溶解度	93
尿素添加 NaClO ₄ 水溶液の溶液構造解析	96
尿素添加 NaClO ₄ 水溶液の LSV 結果	105
NMHCF のハーフセル特性	105
NMHCF//KMHCC フルセル特性	110
4.4. 結論	114
第5章	
総括	118
謝辞	122

第 1 章

序論

1.1. 緒言

資源に乏しい我が国ではエネルギー安全保障の観点から、太陽光や風力などの化石燃料に依存しない再生可能エネルギーの導入が盛んに進められてきた。しかし、これらの発電方法は気候による発電量の時間変動が免れないため、再生可能エネルギーの大量導入に向けて、電力の出力変動及び余剰電力を緩和させる対策が必要不可欠となる。その対策として定置用大型蓄電池に注目が集まっている¹。定置用大型蓄電池では供給量が過剰な時間帯に蓄電し、需要の多い時間帯で電力を供給する調整機能によって電力変動の抑制を実現する。さらに、昼夜間の電力の需要格差を是正する負荷平準化電源（ピークシフト）としての用途も期待されている。

従来、蓄電池の用途としてはスマートフォンやノートパソコンなどの小型電子機器の電源が大部分であり、その用途では小型・軽量化の要請から高エネルギー密度が達成できる Li イオン電池が主流であった。Li イオン電池は正極にコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、負極にグラファイト、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 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$) が用いられている。非水電解液を用いているため約 3.6 V の電圧を達成可能であり、小型用途のみならず、Li イオン電池の大型化も視野に入れられている。しかし、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ェイトが増大するため、大型蓄電池では Li イオン電池のような高エネルギー密度よりもむしろ高コストパフォーマンスな二次電池が要求される。さらに、組電池モジュールの事故率は、単に単電池の事故率の構成本数倍になるだけではとどまらず、電池表面積 ($\propto r^2$) (r = 電池の一辺の大きさ) に比例する放熱量に比べ電池体積 ($\propto r^3$) に比例する発熱量が指数関数的に増大し、電池の熱収支を維持するマージンが減少する。Li イオン電池に使用される正極 LiCoO_2 はレアメタルである Li と 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、負極のグラファイト中に Li⁺が挿入される電位は、Li の標準電極電位 -3.045 V (vs. NHE, normal hydrogen electrode) に非常に近く (0.2 V vs. Li/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おり、今なお Li イオン電池の発火事故が後を絶えない。電池の安全性改善に向けた解決策の一つとして、イオン液体²のような不揮発性、不燃性の電解液が注目されるものの、蒸留できないために精製コストがかさむだけでなく、不燃性が災いし使用済電池の処理に困る事になりかねない。

以上の現行 Li イオン電池の安全性と経済性を克服する現実解として、電解液に水溶液を用いる水系 Li イオン電池が提案されている³。比熱の大きな水を溶媒に使う限り、電池の熱暴走のリスクが低減されるだけでなく、非水溶媒で必要不可欠だった湿度管理されたドライルーム内での工程が不要となり、材料コストに加えて、製造コストの低減も図れる。さらに、その低粘度、高イオン伝導度が幸いし良好な出力特性が得られ、非水電解液系に比べ何倍も厚膜化し高エネルギー密度化に有利な電極構成も可能となる。水系 Li 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³。彼らは正極に LiMn₂O₄、負極に VO₂、電解液には 5 M LiNO₃ 水溶液に 0.001 M 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 であり、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 Li 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^{4,9}。

1.2. 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。

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (1)$$

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 ($=8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、 T : 温度 (K)、 n : 電子数、 F : ファラデー定数 ($=9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)、 a : 活量である。酸素発生の電子授受平衡は、



と書ける。一方、酸化体 O_2 と H^+ のうち、 O_2 の活量 a_{O_2} は分圧 p_{O_2} で、 H^+ の活量 a_{H^+} はモル濃度 $[\text{H}^+]$ と近似する。気体の活量 a_A は

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*}$$

で表される。ここで p_A は混合物中の A の蒸気圧、 p_A^* は純粋な A の蒸気圧である。 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_{O_2} は p_{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 γ 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 γ 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_2O 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、以下のようになる。

$$E = +1.23 + \frac{RT}{4F} \ln(p_{O_2}[H^+]^4)$$

$$E = +1.23 + \frac{2.303RT}{4F} \log_{10} P_{O_2} + \frac{2.303RT}{F} \log_{10}[H^+]$$

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_2 の分圧 p_{O_2} を 1 atm として計算を行うと、

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

同様にして水素発生電子授受平衡は、



と表され、(1-1)式は

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

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

となり、(2)式で表される酸素発生電位および(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 (図 1-1) という事になる。

1.3. 水系 Li イオン電池用高濃度電解液

水の電位窓は上述したように熱力学的に 1.23 V と導出されており、電位窓が通常 4 V 以上の非水電解液に比べれば非常に狭い。そのため、一般的には現行 Li イオン電池よりも低電圧にならざるを得ず、低エネルギー密度な二次電池となる問題があった。 1.23 V の水の電位窓の制約の突破口として、米陸軍研究所から報告された水系電解液は Li 塩濃度を極限まで増加させた 21m ($\text{m} = \text{mol kg}^{-1}$) LiTFSA (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) 水溶液で、高濃度化によって 3.0V ($1.9 \text{ V} \sim 4.9 \text{ V vs. Li/Li}^+$) の広い電位窓を示す¹⁰ と報告された。

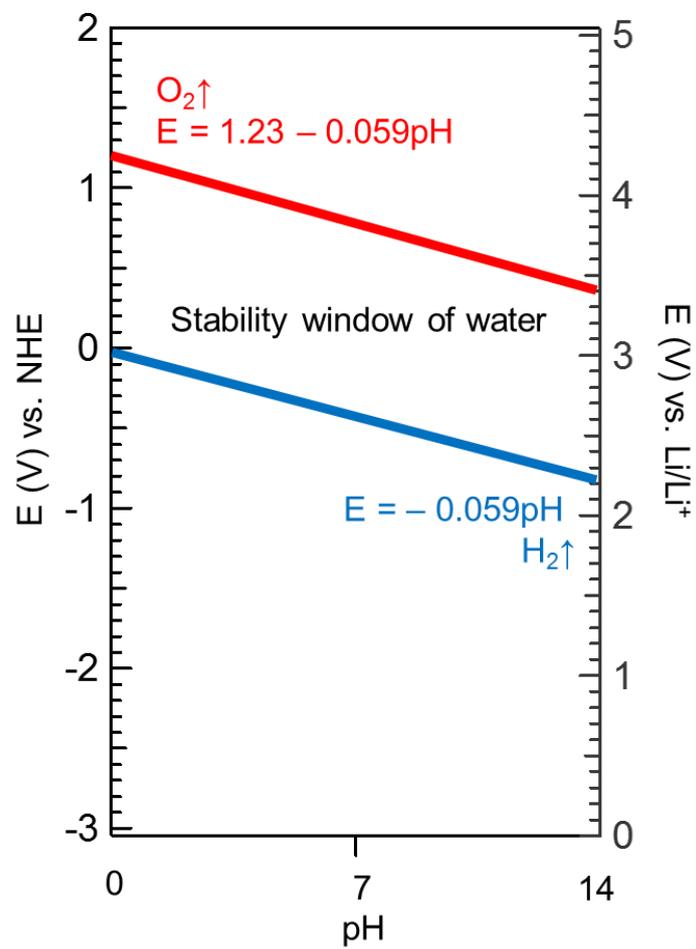


図 1-1 水の電位窓と pH の関係

加えて、彼らはこの電解液を用い、正極に LiMn_2O_4 (4.0 V vs. Li/Li^+)、負極に Mo_6S_8 (2.0 V, 2.5 V vs. Li/Li^+) を組み合わせ、2 V を超える可逆動作を報告した。この 21 m LiTFSA 濃厚水溶液は希薄水溶液よりも広い電位窓を持ち、特に酸化側で顕著に電位窓が拡大している。濃厚水溶液において酸化電位が上昇する理由については、フリーな溶媒分子とカチオンに配位した溶媒分子について計算された最高被占軌道 (HOMO) のエネルギー準位から類推できる。溶媒和している溶媒分子とフリーな溶媒分子の HOMO エネルギー準位を比較すると、溶媒和している溶媒分子の方が低くなることが報告されている¹¹。溶媒和している溶媒分子の HOMO エネルギー準位低下は、電子を奪われ酸化されにくくなること (ドナー数の低下) を意味する。電解液中の大半の水分子が Li^+ イオンに配位している 21 m LiTFSA 水溶液でも正極での酸化分解が起こりにくくなると推測され、電位窓が拡大したと考えられる。加えて、嵩高い TFSA⁻ イオンが正に帯電した正極表面上に被膜のように吸着し、正極表面から水分子が排除されることも確認されている¹²。この現象も正極側の水の酸化分解を抑制する要因の一つであると考えられている。同様の傾向は飽和プロパンジスルホン酸二ナトリウム水溶液の系においても報告されている¹³。負極上で水素発生が抑制された要因としては、主に SEI 被膜の形成が考えられており、この SEI 被膜の形成に関しても電解液の溶液構造が大きく関わっている。低濃度である 1 m においては、 Li^+ イオンに水分子のみが配位していると考えられるが、高濃度な 21 m では Li^+ イオンと TFSA⁻ イオンがイオン対を形成している。特に、濃厚水溶液中では、TFSA⁻ イオン 1 つに対して Li^+ イオンが 2 つ配位する Aggregate (AGG) が支配的である¹⁴。 Li^+ イオンとイオン対を形成していないフリーな TFSA⁻ イオンの還元分解電位は、水分子の還元電位よりも低い。即ち、1 m LiTFSA 水溶液のようにフリーな TFSA⁻ イオンが多く存在する濃度では、TFSA⁻ の還元分解がほとんど起こらないため、SEI

被膜が形成されにくい。一方、21 m LiTFSA 水溶液において、Li⁺イオンが TFSA⁻イオンに二座配位した状態では、TFSA⁻イオンの還元電位は水分子の還元電位よりも貴な電位に存在するため、水分子よりも TFSA⁻イオンが優先的に分解され、負極表面上に LiTFSA の分解生成物である LiF をベースとした SEI 被膜が形成される^{10,14}。そして、この SEI 被膜が水分子のさらなる還元分解を防いでいると考えられている。さらに、SEI 被膜の組成も水系電解液の還元安定性に大きく影響する。例えば、21 m LiTFSA 水溶液へ微量の Mg(TFSA)₂ または Ca(TFSA)₂ を添加した場合、負極上に MgF₂ または CaF₂ ベースの SEI 被膜が形成され、これらの塩を添加しない場合に比べ、大きく還元安定性が向上することが報告されている¹⁵。上記の電位窓拡大の要因をまとめると図 1-2 のようになる。

一般的に水溶液中の Li⁺イオンは水に溶媒和されており、その配位数は濃度により変動するものの、5 前後 3-7 の範囲であることが報告されている¹⁶。1 m の低濃度水溶液の場合、Li⁺イオン 1 原子当たりの水分子の比率は約 56 個となるが、Li⁺イオンの配位数が 5 とした場合、51 個の水分子は Li⁺イオンの水和に関与しないフリーな水分子と考えられる。逆に Li⁺イオンを高濃度化し、フリーな水分子を完全に排除するためには計算上おおよそ 11 m 以上の Li 塩濃厚水溶液を調製すればいいと見積もられる。しかし、多くの Li 塩の水に対する溶解度はさほど大きくなく、濃厚電解液を調製可能な電解質は限られている。これに対する新たな取り組みとして、複数の電解質を溶解させることで一種類の塩だけでは得られない濃厚水系電解液の調製が検討されている。その例として、21 m LiTFSA + 7 m LiOTf (LiSO₃CF₃) 水溶液 (Water-in-bisalt) が 21 m LiTFSA 水溶液よりも拡大した約 3.1 V の電位窓を有することが報告されている¹⁷。また、東大の山田らは LiTFSA と LiBETA (Lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)amide)、LiN(SO₂C₂F₅)₂ の共晶点を探ることで、Li(TFSA)_{0.7}(BETA)_{0.3} · 2H₂O の Hydrate

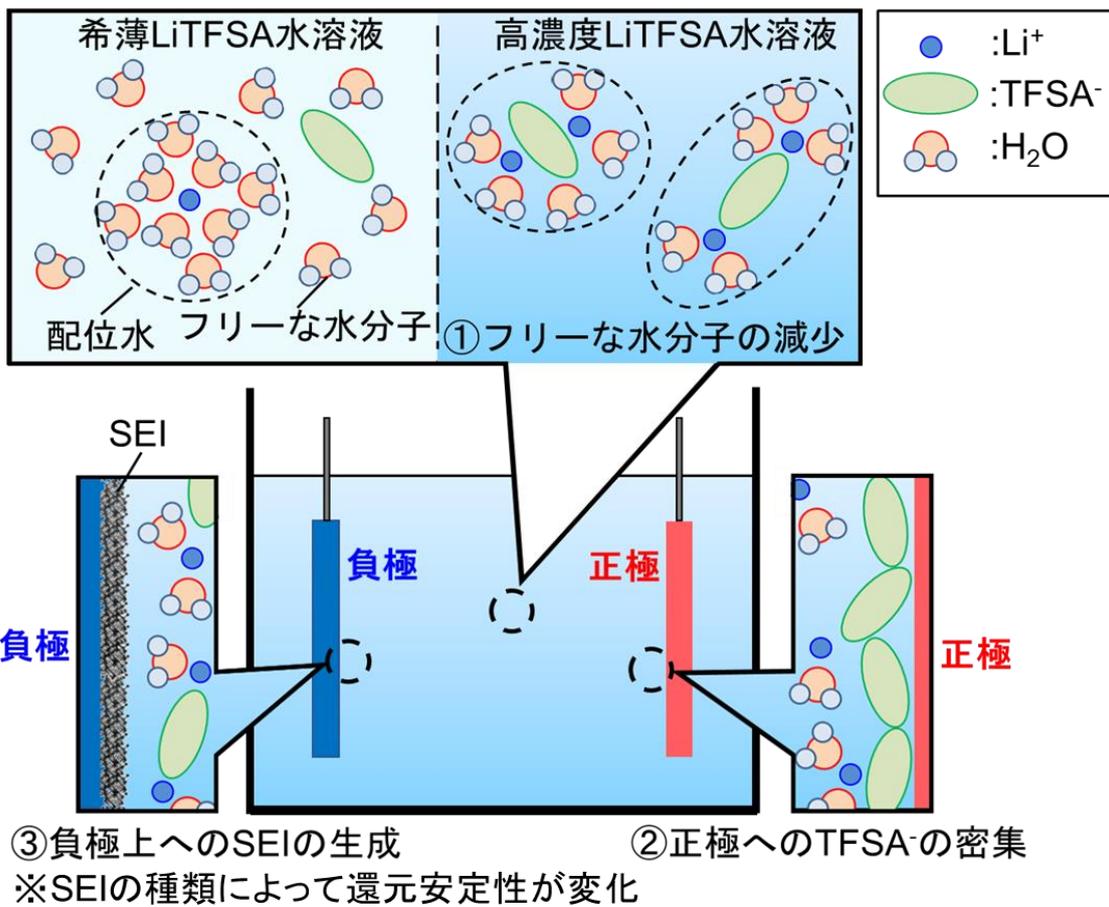


図 1-2 高濃度 LiTFSA 水溶液の電位窓拡大メカニズム

Melt を見出し¹⁸、この電解液中では 21 m LiTFSA 水溶液でさえわずかに存在していたフリーな水分子が観測されず、3.8 V の電位窓を示し、水系電池での利用は難しいと考えられていた Li₄Ti₅O₁₂ 負極 (1.5V vs Li/Li⁺) の使用も可能としている。

表 1-1 に示すように、当初水系 Li イオン電池において最大の課題となっていた作動電圧の制約が徐々に克服され、水系 Li イオン電池に使える正負極活物質の選択肢も拡大してきている¹⁹⁻²²。しかし、高電圧水系 Li イオン電池用電解液としては未だに LiTFSA や LiBETA など、高価なイミド塩系に限られ、しかも飽和溶解度までこれらの塩をふんだんに溶かして使うことになる濃厚水系 Li イオン電池は高コストパフォーマンスを旨とする大型蓄電池の最適解にはなりがたい現実がある。加えて、非水系 Li イオン電池よりも作動電圧が低い水系イオン電池においては、電荷キャリアとして最も卑な標準電極電位を有するレアメタルの Li にこだわる理由もほとんどない。次節に、水系 Li イオン電池に代わる新たな電池として注目され始めている水系 Na イオン電池での濃厚電解液の取り組みについて紹介する。

1.4. 水系 Na イオン電池用高濃度電解液

Na は Li に比べて、標準電極電位が 0.3 V 程度高く、イオン体積も 2 倍となるが、その豊富な資源量は高コストパフォーマンスな水系イオン電池の構築を目指す上で、有利である。水系 Na イオン電池の先駆的研究として、Na₄Mn₉O₁₈ 正極、活性炭負極、1 M Na₂SO₄ 水溶液からなる系²³が報告されているが、これは厳密には、Na₄Mn₉O₁₈ 正極への Na⁺のインサーションと活性炭負極への SO₄²⁻アニオンの吸脱着反応からなる電解液消費型の水系 Na イオンハイブリッドキャパシタであった。その後、NASICON 型 NaTi₂(PO₄)₃²⁴が水系 Na イオン電池用

表 1-1 水系 Li イオン電池の報告例

年	正極	負極	電解液	初回放電容量	平均放電 電圧	Ref.
1994	LiMn ₂ O ₄	VO ₂ (B)	5 M LiNO ₃ +0.001 M LiOH	10 mAh	1.5 V	[3]
1995	LiMn ₂ O ₄	γ-Li _{0.36} MnO ₂	5.7 M LiNO ₃	8.1 mAh	1.0 V	[4]
1998	LiMn ₂ O ₄ ^a	Li ₄ Mn ₅ O ₁₂	6 M LiNO ₃ +0.0015 M LiOH	100 mAh g ⁻¹	1.1 V	[5]
2000	LiNi _{0.81} Co _{0.19} O ₄	LiV ₃ O ₈	1.0 M Li ₂ SO ₄	45 mAh g ^{-1 b}	1.0 V	[6]
2006	LiMnPO ₄ ^a	Zn	1 M ZnSO ₄ + LiOH	75 mAh g ⁻¹	0.7 V	[7]
2007	LiMn ₂ O ₄	TiP ₂ O ₇	5 M LiNO ₃	42 mAh g ^{-1 b}	1.4 V	[19]
2007	LiMn ₂ O ₄	LiTi ₂ (PO ₄) ₃	5 M LiNO ₃	45 mAh g ^{-1 b}	1.5 V	[19]
2009	LiFePO ₄ ^a	LiTi ₂ (PO ₄) ₃	1 M Li ₂ SO ₄	82 mAh g ⁻¹	0.9 V	[20]
2015	LiMn ₂ O ₄	Mo ₆ S ₈	21 m LiTFSA	47 mAh g ^{-1 b}	1.7 V	[14]
2016	LiMn ₂ O ₄	TiO ₂	21 m LiTFSA + 7 m LiOTf	48 mAh g ^{-1 b}	2.1 V	[17]
2016	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li(TFSA) _{0.7} (BETA) _{0.3} (H ₂ O) ₂	30 mAh g ^{-1 b}	3.1 V	[18]
2016	LiCoO ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li(TFSA) _{0.7} (BETA) _{0.3} (H ₂ O) ₂	55 mAh g ^{-1 b}	2.4 V	[18]
2019	LiCoO ₂ ^a	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li(PTFSA) _{0.6} (TFSA) _{0.4} (H ₂ O)	103 mAh g ⁻¹	2.4 V	[21]
2020	LiMn ₂ O ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	42 m LiTFSA + 21 m Me ₃ EtN·TFSA*	57 mAh g ^{-1b}	2.4 V	[22]

^aCapacities are calculated with the weight of this electrode. ^bCapacity based on total electrodes including both the cathode and anode.

* Me₃EtN·TFSA = trimethylethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide

負極として使えることが明らかになって以降、表 1-2 に示すように、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 負極を用いた水系 Na イオン電池の報告が増加²⁴⁻³⁷しており、5 M NaNO_3 水溶液³⁶、10 M NaClO_4 水溶液^{29,37}、9.26 m NaOTf (sodium trifluoromethane sulfonate, NaSO_3CF_3)水溶液³¹、35 m NaTFA (sodium bis(fluorosulfonyl)amide, $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)³⁸、9 m NaOTf + 22 m TEAOTf (tetraethylammonium trifluoromethane sulfonate, $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SO}_3\text{CF}_3$)³⁵ 等、濃厚水系電解液系が検討され始めている。 Li^+ に比べてイオン半径の大きい Na^+ の場合、水溶液中での水和数が 5 の Li に比べ約 4 と小さくなるため³⁹、水系 Na 電解液中からフリーの水分子を排除するために必要な Na^+ イオン濃度は 14 m 以上必要と見積られる。室温でこの条件を満たす濃厚水溶液が調製可能で安価な無機 Na 塩は飽和溶解度が 17 m の NaClO_4 や 32 m の NaOH に限られるため、当研究室では、飽和溶解度付近の 17 m NaClO_4 (= 10 M)⁴⁰ 水溶液の電解質塩の濃度効果について調査を行ってきた。

図 1-3(a)に Ti メッシュを電極として用いた際の 1m と 17m の NaClO_4 水溶液の CV 曲線を示す³⁰。1 m NaClO_4 水溶液では約 1.9V (-0.62 V ~ 1.29 V vs. Ag/AgCl) の電位窓を示したが、17 m NaClO_4 水溶液においては、電位窓が約 2.8 V (-1.24 V ~ 1.54 V vs. Ag/AgCl) となり、 LiTFSA 水溶液の場合同様、高濃度化による電位窓の拡大を確認した。さらに、この電解液と $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (NMHCF) 正極、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP) 負極を組み合わせ、水の電位窓を超える電位で動作する 1.4 V の水系 Na イオン電池を報告した (図 1-3(b))。また、Lee らは 17 m NaClO_4 水溶液を電解液として用いた $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{NTP}$ フルセルのサイクル特性とクーロン効率は 9.26 m NaOTf 水溶液を電解液として用いた場合よりも優れていることを報告した³³。しかし、17 m NaClO_4 水溶液を用いた水系 Na イオン電池で最も高い平均放電電圧は当研究室から報告した NMHCF//NTP の 1.4 V であり、高濃度電解液を用いた水系 Li イオン電池の系の 3 V と比べて半分程度となって

表 1-2 水系 Na イオン電池の報告例

年	正極	負極	電解液	初回放電容量	平均放電 電圧	Ref.
2010	Na ₄ Mn ₉ O ₁₈ ^a	Active carbon	1 M Na ₂ SO ₄	34 mAh g ⁻¹	0.8 V	[23]
2013	Na ₂ Ni[Fe(CN) ₆]	NaTi ₂ (PO ₄) ₃ ^a	1 M Na ₂ SO ₄	100 mAh g ⁻¹	1.2 V	[24]
2014	Na ₂ Cu[Fe(CN) ₆]	NaTi ₂ (PO ₄) ₃ ^a	1 M Na ₂ SO ₄	102 mAh g ⁻¹	1.4 V	[26]
2014	NaVPO ₄ F	Polyimide	5 M NaNO ₃	40 mAh g ^{-1 b}	1.1 V	[36]
2014	NaCu[Fe(CN) ₆]	Na ₂ MnMn(CN) ₆	10 M NaClO ₄	28 mAh g ^{-1 b}	1.0 V	[37]
2015	Na ₂ Co[Fe(CN) ₆] ^a	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	1 M Na ₂ SO ₄	120 mAh g ⁻¹	1.4 V	[27]
2016	Na ₂ FeP ₂ O ₇ ^a	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	4 M NaClO ₄	58 mAh g ⁻¹	0.9 V	[28]
2016	Na ₃ V ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ F ^a	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	10 M NaClO ₄ + 2 vol% VC	52 mAh g ⁻¹	1.5 V	[29]
2017	Na ₂ Mn[Fe(CN) ₆] ^a	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	17 m NaClO ₄	117 mAh g ⁻¹	1.4 V	[30]
2017	Na _{0.66} Mn _{0.66} Ti _{0.34} O ₂	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	9.26 m NaOTf	31 mAh g ^{-1 b}	1.0 V	[31]
2018	Na ₂ Mn[Fe(CN) ₆]	KMn[Cr(CN) ₆]	17 m NaClO ₄	35 mAh g ^{-1 b}	1.7 V	This work
2019	Na ₃ (VOPO ₄) ₂ F ^a	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	25 m NaFSA + 10 m NaTFSA	78 mAh g ⁻¹	1.4 V	[32]
2019	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇) ^a	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	17 m NaClO ₄	85 mAh g ⁻¹	0.8 V	[33]
2019	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ ^a	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	Na(PTFSA) _{0.65} (TFSA) _{0.14} (OTf) _{0.21} · 3H ₂ O	110 mAh g ⁻¹	1.7 V	[34]
2020	Na ₂ Mn[Fe(CN) ₆]	NaTiOPO ₄	9 m NaOTf + 22 m TEAOTf	38 mAh g ^{-1b}	1.7 V	[35]

^aCapacities are calculated with the weight of this electrode. ^bCapacity based on total electrodes including both the cathode and anode.

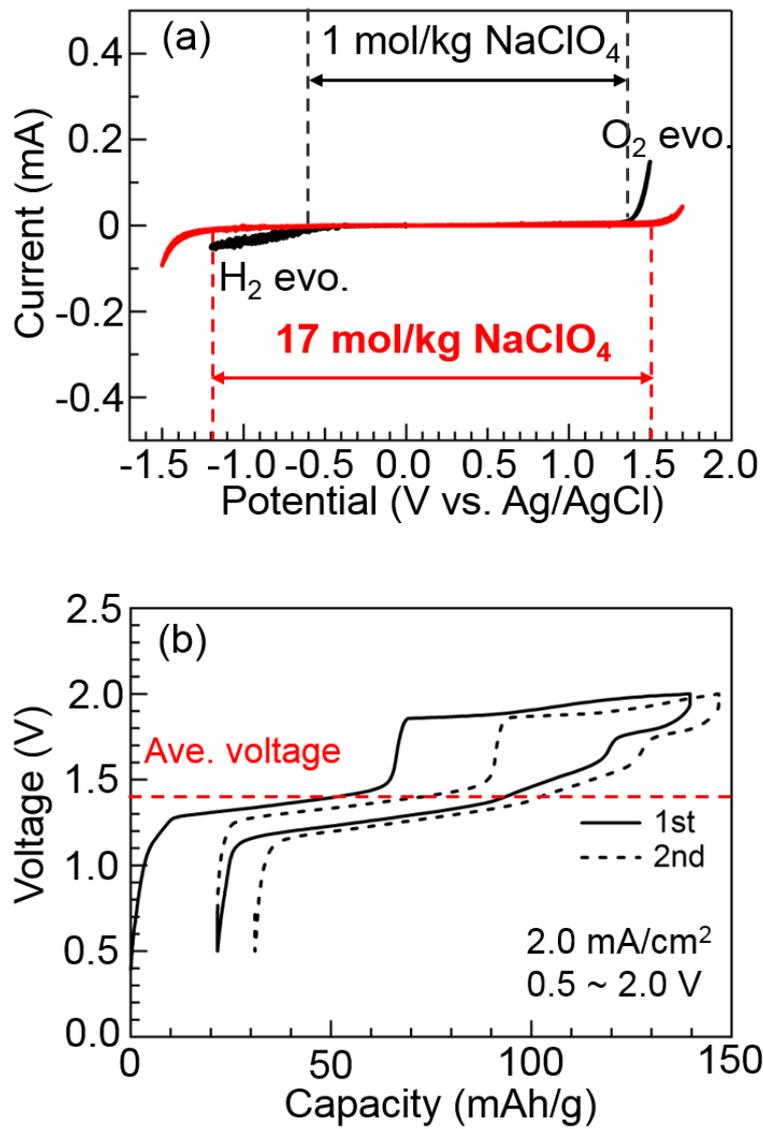


図 1-3 (a) 1 と 17 m NaClO₄ 水溶液の CV 曲線と (b) Na₂Mn[Fe(CN)₆]/17 m NaClO₄/NaTi₂(PO₄)₃ フルセルの充放電曲線

いる。電極材料選択の最適化と電解液の高濃度化により水系 Na イオン電池のさらなる高電圧化が望まれている。

1.5. 本研究の目的

本研究では、高電圧な水系 Na イオン電池の開発を目的として①高濃度 NaClO₄ 水溶液の電位窓拡大メカニズムの解明、②低電位水系 Na イオン電池用負極材料の開発と③添加剤を用いた高濃度電解液の開発を行った。

①高濃度 NaClO₄ 水溶液の電位窓拡大メカニズムの解明

高濃度な 17 m NaClO₄ 水溶液は低濃度のものと比べて広い電位窓を持つが、この電位窓拡大メカニズムについては明らかになっていない。水系 Li イオン電池における高濃度電解液の電位窓拡大メカニズムは、上述したように、主に (i) Li⁺ イオンに配位した水分子の HOMO 準位の低下およびアニオンの正極表面への集積、(ii) アニオンの還元分解生成物を主成分とする負極上の SEI 被膜の形成とされている。いずれも高濃度電解液の溶液構造が大きく関わっていると考えられているため、本論文の 2 章では DSC 測定、Raman 分光測定、X 線回折結果と組み合わせた EPSR モデリングにより 17 m NaClO₄ 水溶液の局所構造解析を行った。得られた溶液構造から高濃度 NaClO₄ 水溶液の電位窓拡大メカニズムを議論した。

②低電位水系 Na イオン電池用負極材料の開発

当研究室では 17 m NaClO₄ 水溶液を電解液に、正極に NMHCF、負極に NTP を用いることで平均放電電圧が 1.4 V の水系 Na イオン電池を報告している。その後、Na₃V₂O₂(PO₄)₂F//NTP²⁹、Na₃V₂(PO₄)₂F₃//NTP³⁴ など様々な高濃度水系 Na イオ

ン電池が報告された。正極材料に関しては様々に検討されているが、負極に関しては安価な NTP の報告が非常に多い。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 (約 $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) 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 mAh g^{-1} と非常に有望な材料であることが理由である。一方で、 17 m NaClO_4 水溶液の電位窓下限は $-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近であるため、NTP の反応電位よりも低電位側に約 0.5 V のマージンが存在する。そのため、NTP よりも低い反応電位を持つ材料を見出すことができればより高電圧な水系 Na イオン電池が構築可能である。そこで、本研究では約 $-1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ に反応電位を持つプルシアンブルー類縁体の $\text{KMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ に注目し³⁷、これを負極に用いることで高電圧な水系 Na イオン電池の作製を試みた。

③ 添加剤を用いた高濃度電解液の開発

これまでに報告されてきた高濃度水系電解液の濃度と電位窓の関係を図 1-4 に示す。この図より、電解液が高濃度であるほどその電位窓が広い傾向がみられる。一方で、電解質の溶解度は各々の物質に固有であり、溶解度を超える濃度の電解液を作製することは困難である。この電解質の溶解度の制約を克服する手段として PTFSFA⁻ の非対称なカウンターアニオンの使用³⁴ や TEAOTf などの Inert-cation の添加などが検討されている³⁵ が、これらはそれぞれイミド塩を使用することから高価であること、カチオン種とアニオン種が増えるため Na^+ イオン輸率が低下することなどが課題として残る。そこで本研究ではホフマイスター系列におけるカオトロピック添加剤に注目した。本添加剤は水分子の水素結合ネットワークに介在して溶質の溶解度を相乗的に増大させるもので、さまざまなイオン性化合物や中性有機化合物が知られている⁴⁴。そのなかから比較的安価なものを選び、 NaClO_4 水溶液の飽和溶解度を向上させ得るものを探索したところ

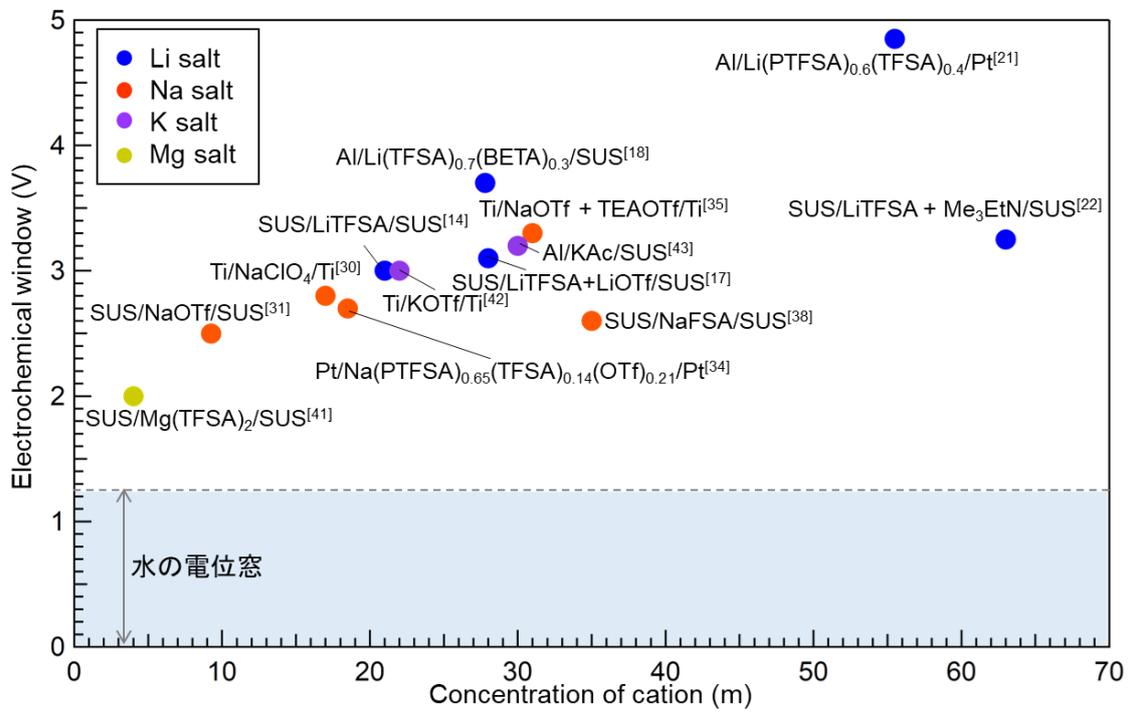


図 1-4 水溶液中における各種電解質濃度と電位窓の関係

尿素が極めて効果的であることを見出した。そこで本研究では尿素と水と NaClO_4 からなる新規三元系高濃度水溶液の電気化学特性について調査した。

参考文献

1. NEDO 再生可能エネルギー技術白書 第2版、2014年2月.
2. A. Lewandowski, and A. Świdorska-Mocek, *J. Power Sources*, **194** (2009) 601.
3. W. Li, J. R. Dahn, and D. S. Wainwright, *Science*, **264**, (1994) 1115.
4. W. Li, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1742.
5. G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu, *J. Power Sources*, **74** (1998) 198.
6. J. Köhler, H. Makihara, H. Uegaito, H. Inoue, and M. Toki, *Electrochim. Acta*, **46** (2000) 59.
7. M. Manickam, P. Singh, S. Thurgate, and K. Prince, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **9** (2006) A471.
8. G. J. Wang, N. H. Zhao, L. C. Yang, Y. P. Wu, H. Q. Wu, and R. Holze, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 4911.
9. G. J. Wang, L. Fu N. Zhao, L. Yang, Y. Wu, and H. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 295.
10. L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, and K. Xu, *Science*, **350** (2015) 938.
11. K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 13121.
12. J. Vatamanu, and O. Borodin, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8** (2017) 4362.
13. K. Miyazaki, T. Shimada, S. Ito, Y. Yokoyama, T. Fukutsuka, and T. Abe, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 4979.
14. L. Suo, D. Oh, Y. Lin, Z. Zhuo, O. Borodin, T. Gao, F. Wang, A. Kushima, Z. Wang, H. Kim, Y. Qi, W. Yang, F. Pan, J. Li, K. Xu, and C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**

- (2017) 18670.
15. S. Kondou, E. Nozaki, S. Terada, M. L. Thomas, K. Ueno, Y. Umebayashi, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 20167.
 16. H. Ohtaki, and T. Radnai, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 1157.
 17. 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.
 18. Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, and A. Yamada, *Nat. Energy*, **1** (2016) 16129.
 19. H. Wang, K. Huang, Y. Zeng, S. Yang, and L. Chen, *Electrochim. Acta*, **52**, (2007) 3280.
 20. X. Liu, T. Saito, T. Doi, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **189**, (2009) 706.
 21. S. Ko, Y. Yamada, K. Miyazaki, T. Shimada, E. Watanabe, Y. Tateyama, T. Kamiya, T. Honda, J. Akikusa, and A. Yamada, *Electrochem. Commun.*, **104** (2019) 106.
 22. L. Chen, J. Zhang, Q. Li, J. Vatamanu, X. Ji, T. P. Pollard, C. Cui, S. Hou, J. Chen, C. Yang, L. Ma, M. S. Ding, M. Garaga, S. Greenbaum, H.-S. Lee, O. Borodin, K. Xu, and C. Wang, *ACS Energy Lett.*, **5** (2020) 968.
 23. A. D. Tevar, and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) A870.
 24. S.-I. Park, I. Gocheva, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, (2011) A1067.
 25. X. Wu, Y. Cao, X. Ai, J. Qian, and H. Yang, *Electrochem. Commun.*, **31**, (2013) 145.
 26. X. Wu, M. Sun, Y. Shen, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, *ChemSusChem*, **7** (2014) 407.
 27. X. Wu, M. Sun, S. Guo, J. Qian, Y. Liu, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, *ChemNanoMat*,

- 1 (2015) 188.
28. K. Nakamoto, Y. Kano, A. Kitajou, and S. Okada, *J. Power Sources*, **327**, (2016) 327.
29. P. R. Kumar, Y. H. Jung, J. E. Wang, and D. K. Kim, *J. Power Sources*, **324** (2016) 421.
30. K. Nakamoto, R. Sakamoto, M. Ito, A. Kitajou, and S. Okada, *Electrochemistry*, **85** (2017) 179.
31. L. Suo, O. Borodin, Y. Wang, X. Rong, W. Sun, X. Fan, S. Xu, M. A. Schroeder, A. V. Cresce, F. Wang, C. Yang, Y.-S. Hu, K. Xu, and C. Wang, *Adv. Energy Mater.*, **7** (2017) 1701189.
32. D. Reider, R.-S. Kühnel, and C. Battaglia, *ACS Materials Lett.*, **1** (2019) 44.
33. M. Lee, S. Kim, D. Chang, J. Kim, S. Moon, K. Oh, K. Park, W. Seong, H. Park, G. Kwon, B. Lee, and K. Kang, *Mater. Today*, **29** (2019) 26.
34. Q. Zheng, S. Miura, K. Miyazaki, S. Ko, E. Watanabe, M. Okoshi, C.-P. Chou, Y. Nishimura, H. Nakai, T. Kamiya, T. Honda, J. Akikusa, Y. Yamada, and A. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 14202.
35. L. Jiang, L. Liu, J. Yue, Q. Zhang, A. Zhou, O. Borodin, L. Suo, H. Li, L. Chen, K. Xu, and Y.-S. Hu, *Adv. Mater.*, **32** (2020) 1904427.
36. H. Qin, Z. P. Song, H. Zhan, and Y. H. Zhou, *J. Power Sources*, **249** (2014) 367.
37. 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.
38. R.-S. Kühnel, D. Reber and C. Battaglia, *ACS Energy Lett.*, **2** (2017) 2005.
39. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, Chap. 4, p. 79 (2011).
40. J. D. Toner, and D. C. Catling, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **181** (2016) 164.

41. F. Wang, X. Fan, T. Gao, W. Sun, Z. Ma, C. Yang, F. Han, K. Xu, and C. Wang, *ACS Cent. Sci.*, **3** (2017) 1121.
42. L. Jiang, Y. Lu, C. Zhao, L. Liu, J. Zhang, Q. Zhang, X. Shen, J. Zhao, X. Yu, H. Li, X. Huang, L. Chen, and Y.-S. Hu, *Nat. energy*, **44** (2019) 495.
43. D. P. Leonard, Z. Wei, G. Chen, F. Du, and X. Ji, *ACS Energy Lett.*, **3** (2018) 373.
44. Y. Zhang, and P. S Cremer, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **10** (2006) 658.

第 2 章

高濃度 NaClO_4 水溶液の 局所構造解析

2.1. 緒言

蓄電池の大型化に際して最優先される要求性能はエネルギー密度から、経済性、安全性にシフトする。蓄電池の低コスト化を実現するための鍵を握るのは、脱非水溶媒と脱 Li である。そこで、高コストパフォーマンス志向な二次電池として電解液に引火点無く安価な水溶液を使用し、電荷のキャリアとして資源量豊富で低コストである Na を用いた水系 Na イオン電池が研究されている。水系 Na イオン電池は安全性、経済性、導電性の面で優れた特性を有する一方で、電解液に熱力学的な電位窓が 1.23 V の水を用いていることから高電圧な電池設計が困難である。ところが、2015 年に液中の塩を高濃度化することで電位窓の拡大が可能となることを見出された¹⁻²。実際、東大の山田らは、LiTFSA と LiBETA の混合高濃度水溶液にて 3 V 級水系 Li イオン電池も実現可能であると報告している³。しかし、高コストパフォーマンスな大型蓄電池を目指すためには、レアメタルである Li や製造コストの高い LiTFSA や LiBETA などのイミド塩ではなく、代わりに資源量が豊富である Na や Mg などの安価な無機塩を電解質塩に用いることが必要である。当研究室では、水に対して大きな溶解度を持つ安価な NaClO₄ に着目し、高濃度な 17 m NaClO₄ 水溶液の電位窓が、低濃度 1 m NaClO₄ 水溶液よりも拡大することを見出し、この濃厚電解液を用いて水の電位窓を超えた電位で動作する高電圧水系 Na イオン電池の実証に成功している⁴。しかし、NaClO₄ 水溶液の電位窓の濃度依存性に関する報告は少なく、高濃度で広い電位窓を有する理由の詳細は明らかになっていない。

水系 Li イオン電池における高濃度電解液の電位窓拡大メカニズムは、1章で述べたように、主に①Li⁺イオンに配位した水分子の HOMO 準位の低下およびアニオンの正極表面への集積、②アニオンの還元分解生成物を主成分とする負極上の SEI 被膜の形成とされている。いずれも高濃度電解液の溶液構造が大きく関わ

っているため、 NaClO_4 水溶液における電位窓拡大メカニズムを理解するためにはその溶液構造を明らかにすることは重要である。高濃度な NaClO_4 水溶液はMDシミュレーションにより解析が行われているが⁵、 Na^+ イオンに配位していないフリーな水分子の数や Na^+ イオン周りの局所構造が解明されておらず、詳細な解析が求められる。

本研究では NaClO_4 水溶液の粘度とイオン伝導度の濃度依存性とラマン分光を用いた Na^+ イオン周りの局所構造を解析した。さらに、溶媒和していないフリーな水分子を定量的に評価するためにDSC測定を試みた。DSCを用いた水分子の静的構造の定量的評価は水を含浸させた高分子の系で行われており、水分子は高分子と強く相互作用する順に不凍水、中間水、自由水に分類される⁶。これらの水分子は凍結、融解する温度で判別することができ、自由水は 0°C 付近、中間水は昇温過程で 0°C 以下の温度で凍結、融解するが、不凍水は凍結しない。これらの水分子の量はDSC曲線上のそれぞれのピーク面積から算出することが可能である⁷。今回、このDSC測定を用いた水分子の判別手法を水溶液系に適用する。すなわち、イオンと強く相互作用する順に不凍水、中間水、自由水と分類し、DSC曲線上からそれぞれの水分子の量を算出する。それによって、イオンに配位していると考えられる不凍水が NaClO_4 水溶液に占める割合を濃度ごとに調査した。さらに、 NaClO_4 水溶液の詳細な溶媒和構造を調査するため、水溶液のX線回折と組み合わせたEmpirical Potential Structure Refinement (EPSR)モデリングを用いた。このEPSRモデリングにより水溶液中の溶媒の水、水和イオン、イオン対に関する部分構造因子、二体相関関数、配位数、三次元空間密度関数を導出することが可能となる。

本章では各種分析により NaClO_4 水溶液の局所構造の濃度依存性について調査を行い、高濃度化に伴う電位窓拡大の要因について議論した。

2.2. 実験

2.2.1 NaClO₄ 水溶液の伝導度、密度、粘度測定

NaClO₄ (Kishida Chemical Co., Ltd.) は購入し、さらなる高純度化をせずにそのまま用いた。NaClO₄ 水溶液を調製する際には超純水 (Auto Pure WD501UV, Yamato Scientific Co., Ltd.) を用いた。各濃度の NaClO₄ 水溶液の電気伝導度を周波数応答アナライザ (SI-1250; Solarton)、密度と粘度を粘度計 (SVM 3000; Anton Paar GmbH) で測定した。

2.2.2 DSC 測定

イオン周辺の水分子の静的構造を調査するため、示差走査熱量計 (DSC, X-DSC7000, Seiko Instruments Inc.) を用いた。各濃度の NaClO₄ 水溶液をアルミニウムパンに入れ、密閉した。NaClO₄ 水溶液は 5 °C min⁻¹ の早さで -100 °C まで冷却した。その後、同じ温度の変化率で 50 °C まで加熱した。NaClO₄ 水溶液中に含まれる自由水、中間水、不凍水の量は以下の式で算出される⁷。

$$W_1 = W_0 \times 1000 / (1000 + Mw + C) \quad (1)$$

$$W_1 = W_f + W_{fb} + W_{nf} \quad (2)$$

$$W_f = \Delta H_f \times W_0 / 334 \quad (3)$$

$$W_{fb} = \Delta H_{fb} \times W_0 / 334 \quad (4)$$

ここで、 W_0 、 W_1 、 Mw 、 C 、 W_f 、 W_{fb} 、 W_{nf} はそれぞれ試料の重さ、水の重さ、溶質の分子量、濃度、自由水または自由水に近い中間水の重さ、不凍水に近い中間水の重さ、不凍水の重さを示す。また、 ΔH_f と ΔH_{fb} はそれぞれ自由水または自由水に近い中間水と不凍水に近い中間水の凍結のエンタルピー変化を示す。

2.2.3 ラマン分光分析

NaClO₄ 水溶液の局所構造を解析するためラマン分光分析を行った。ラマン分光測定は 298 K で Nd:YAG レーザーを用いた FT-Raman/IR 分光計により実行した。ラマンスペクトルは、光学分解能 4.0 cm⁻¹ で得られ、十分に高い S/N 比を達成するために 40 回積算した。

2.2.4 X 線回折測定と EPSR モデリング

各濃度の NaClO₄ 水溶液は直径 1 mm、厚み 0.01 mm のガラスキャピラリー (TOHO Co., Ltd.) に封入した。空セルと NaClO₄ 水溶液の X 線散乱強度は X 線回折分析計 (DIP301、Bruker AXS) を用い、常温、常圧条件下で測定した。X 線源は Mo 極 (50 kV, 200 mA, λ = 0.7107 Å) を用いた。

イメージングプレート上に記録されたサンプルの 2 次元回折パターンは、2DP プログラム (Rigaku) を用いて 1 次元強度に統合された。サンプルおよびキャピラリーの吸収補正後、空のガラスキャピラリーの強度をサンプルの強度から差し引いた。次に、実験データの漸近線を、大きな散乱ベクトル ($Q > 12.0 \text{ \AA}^{-1}$) で計算されたコヒーレント強度と比較することによって、減算された強度を電子単位に正規化した。正規化係数は Krogh-Moe と Norman の積分法によりさらに調べた。両者の方法の値は 3% 以内で互いに一致した。溶液の構造関数 $i(Q)$ は、下記の式のように正規化された強度から溶液中のすべての原子からの独立散乱を差し引くことにより計算した。

$$i(Q) = KI_{cor}(Q) - \sum n_i [f_i^2(Q) + (\Delta f_i'')^2 + I_i^{inc}(Q)] \quad (5)$$

ここで、 K は正規化係数、 $I_{cor}(Q)$ は補正された実験強度、 n_i は1つの水分子を含む化学量論的体積 V における i 番目の原子の数、 $f_i(Q)$ は補正された原子 i の原子散乱係数異常分散の実際の部分であり、 $\Delta f_i''$ は文献⁸から得られた虚部である。 $I_i^{inc}(Q)$ は、Cromerの論文⁹から引用した原子 i のBreit-Dirac反跳関数に対して補正された非干渉性散乱強度である。 Q の重み付き構造関数 $Q \cdot i(Q)$ は、動径分布関数 (RDF) にフーリエ変換した。

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q \cdot i(Q) \cdot M(Q) \cdot \sin(Qr) dQ \quad (6)$$

ここで、 ρ_0 は試料の平均電子密度である ($\rho_0 = [\sum n_i f_i(0)]^2 / V$)。修正関数 $M(Q)$ は、以下のように表される。

$$M(Q) = \frac{\sum n_i [f_i^2(0) + (\Delta f_i'')^2]}{\sum n_i [f_i^2(Q) + (\Delta f_i'')^2]} \exp(-kQ^2) \quad (7)$$

定数 k は、フーリエ変換の打ち切り誤差を最小にするために 0.01 \AA^2 として選択される減衰係数である。水分子の分子内構造のピーク形状を計算し、逆フーリエ変換を行うことにより、RDFから偽性の波紋を除去した¹⁰。次に、後のEPSRモデリングに用いたコヒーレント散乱強度 $I^{coh}(Q)$ を式(8)により計算した。

$$I^{coh}(Q) = KI_{cor}(Q) - \sum n_i [I_i^{incoh}(Q)] \quad (8)$$

なお、回折データのすべての補正および処理は、プログラムKURVLR¹¹を用いて行った。

本質的に、EPSR は研究される系の標準 Monte Carlo シミュレーションである。EPSR は基本的に四つの原子の動きがあり、分子の並進全体、分子の回転全体、ある場所における、特定の分子のヘッド基の回転運動、そして分子内の実際の原子の並進運動である。動きは、原子や分子の (x, y, z) 座標のランダム変化、あるいは、適当に選んだ角度におけるランダム量による分子の別の回転から構成される。分子内部のヘッド基の回転について、分子内構造 (距離や角度) は入力パラメーターで定義されているが、回転は自由度がある。動きの採用は、通常の方法に基いており、その動きが系のポテンシャルエネルギーの変化、つまり $\Delta U = U_{\text{before}} - U_{\text{after}}$ が 0 以下であれば、その動きは常に採用され、0 より大きい場合、その動きは特定の $\exp[-\Delta U/kT]$ を伴って採用される。

本研究では、測定試料濃度を再現するように単位セル中に水分子、 Na^+ イオンと ClO_4^- イオンを表 2-1 のように配置した。EPSR における全ポテンシャルは基準ポテンシャルエネルギー U_{ref} と経験的ポテンシャル (EP) エネルギー U_{Ep} からなる。 U_{ref} は式 (9) で表される Lennard-Jones 項と Coulomb 項からなる。

$$U_{\text{ref}}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (9)$$

パラメーター ε_{ij} と σ_{ij} の値は、水については SPC/E ポテンシャルを、 Na^+ イオンの値は Y. Zhou¹² らの、 ClO_4^- イオンは D. T. Bowron¹³ らの値を用いた (表 2-2)。まず、基準ポテンシャルを用いて系が平衡になるまで Monte Carlo 計算を 1 万以上繰り返す。系が平衡に達した後、系の構造因子を計算して測定した値と比較する。次に、構造因子の差を用いて経験ポテンシャル U_{Ep} を計算する。得られた U_{Ep} を用いて基準ポテンシャルを修正して得た後、新しいポテンシャルにより Monte Carlo 計算を続ける。モデル計算による構造因子と実験値が一致すると、

表 2-1 EPSR モデリングの単セルのセットアップ

Concentration (m)	Water molecules	Na ⁺ cations	ClO ₄ ⁻ anions	Density / atoms Å ⁻³	Box size length (Å)
1	1000	18	18	0.09877	31.571
5	1000	90	90	0.09535	33.361
10	1000	180	180	0.09177	35.426
13	1000	234	234	0.08991	36.589
17	1000	306	306	0.08792	38.030

表 2-2 NaClO₄ 水溶液の EPSR モデリングのパラメーター

	O _w	H	Na	Cl	O _{Cl}
ε (kJ mol ⁻¹)	0.65	0.00	0.514	0.566	0.65
σ (Å)	3.16	0.00	2.29	4.19	3.16
mass	16	2.00	23	35.45	16
charge	-0.8476	0.4238	1.00	1.88	-0.72

U_{Ep} の計算を止め、十分な統計量に達するまで Monte Carlo 計算を数万回繰り返し、構造情報を積算する。最終的に得られた構造からイオンの水和、溶媒水、イオン対に関する部分構造因子、二体相関関数、平均配位数、空間密度分布関数を計算した。すべての計算はプログラム EPSR25¹⁴ を用いた。

2. 2. 5 NaClO₄ 水溶液の LSV 測定

NaClO₄ 水溶液の電位窓を確認するため、電気化学測定装置 HZ-Pro S4 (Hokuto Denko Corp.) を用いてリニアスイープボルタンメトリー (LSV) を実施した。作用極と対極に Pt 板を、参照極に Ag/AgCl 電極 (RE-6, BAS Inc.) を用いた三電極式セルにより、走査速度を 0.1 mV s⁻¹ として測定した。

2. 2. 6 NTP 電極の作製

NaTi₂(PO₄)₃ (NTP) をゾルゲル法により作製した。チタン(IV)ブトキシド (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) と NH₄H₂PO₄ (Nacalai Tesque, Inc.)、NaNO₃ (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) とクエン酸 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) を化学量論比でエタノールに溶解した後、80 °C で攪拌し、スラリーを得た。溶媒が蒸発するまで加熱し続け、乾燥した粉末を得た。得られた粉末を 350 °C で 5 時間焼成した。焼成後のサンプルを粉砕し、800 °C で 24 時間焼成した。得られた粉末とアセチレンブラック (AB; Denki Kagaku) を重量比 70:25 でボールミルによりカーボンコートした。カーボンコート後の粉末を 800 °C で 1 時間、Ar 雰囲気中で焼成した。焼成後のサンプルとポリテトラフルオロエチレン (Polyflon PTFE F-104; Daikin Industries, Ltd) を重量比 95:5 で混合し、約 7.5 mg の直径 6 mm のペレットに打ち抜いた。対極の活物質に用いる Na₂Ni[Fe(CN)₆] (NaNiHCF) は共沈法で合成した。0.04 M NiCl₂ 水溶液 (Wako Pure Chemical

Industries, Ltd) を 0.02 M $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液 (Sigma-Aldrich Co. LLC) に攪拌しながら滴下した。得られた分散液を濾過し、超純水により数回洗浄した。得られたサンプルを 100 °C で一晩真空乾燥した。得られた NaNiHCF 粉末と AB を 70:25 の重量割合で混合した。混合物は PTFE と 95:5 の重量割合で混合し、ディスク状に打ち抜いた。NTP と NaNiHCF のペレットは Ti メッシュ (Thank Metal Co., Ltd) で挟み、電極とした。

2.2.7 NTP の充放電試験

様々な濃度の NaClO_4 水溶液を電解液に用いた際の NTP のハーフセル特性を三電極式セルにより測定した。対極に NTP よりも過剰量の NaNiHCF を、参照極に Ag/AgCl を用いて測定した。

2.2.8 NTP の充放電前後の表面分析

X 線光電子分光分析 (XPS) を Mg Ka 線を用いる JEOL JPS-9010MC で実行した。充放電後の測定セルは Ar 雰囲気グローブボックス中で解体し、1, 2-ジメトキシエタンで洗浄した後、真空乾燥した。乾燥後のサンプルをトランスファーベッセルで XPS 測定装置まで移動し、測定を行った。

2.3. 結果と考察

2.3.1 NaClO₄ 水溶液のイオン伝導度と粘度の関係

図 2-1 に各濃度の NaClO₄ 水溶液の粘度とイオン伝導度を示す。NaClO₄ の塩濃度が高いほど粘度は高くなるが、イオン伝導度は 7 m で最大値を示し、それ以降は低下した。最大濃度である 17 m NaClO₄ 水溶液の粘度は 7.9 mPa・s、イオン伝導度は 121 mS cm⁻¹ であった。NaClO₄ 水溶液の粘度は非水電解液の粘度 (6.8 mPa・s: 1 M NaClO₄ in PC) に匹敵するが、イオン伝導度は非水電解液 (6.5 mS cm⁻¹) よりも一桁以上大きい¹⁵。これらの結果から、NaClO₄ 水溶液は高塩濃度でもイオン伝導性が大きく損なわれていないことが示唆された。図 2-2 に NaClO₄ 水溶液の Walden plots と理想溶液としての KCl 水溶液の Walden plots を示す。ここで、Walden の法則は $\Lambda \times \eta = \text{const.}$ (Λ : モル伝導度、 η : 粘度) である。1 m NaClO₄ 水溶液では、KCl 水溶液の直線に近く、塩濃度が高くなるにつれて KCl の直線よりも下にシフトした。これらの結果から、1 m の NaClO₄ 水溶液では NaClO₄ は完全に解離しているが、塩濃度が高くなると Na⁺イオンと ClO₄⁻イオンの間にイオン対が形成されることが示唆された。

2.3.2 NaClO₄ 水溶液の DSC 分析

図 2-3(a)に各濃度の NaClO₄ 水溶液の冷却時において得られた DSC 曲線を示す。0 m の純水では一般的な自由水の凍結に由来する発熱ピークが観測されたのに対し、1 m と 5 m の濃度では凝固点降下により、より低温側に発熱ピークのシフトが観測された。凍結温度が純水の場合と異なることから、水分子が Na⁺イオンと相互作用している状態にあると考えられるため、自由水に近い中間水の凍結に帰属される。また、10 m 以上の濃厚水溶液ではこの発熱ピークは -100 °C までで観測されなかった。一方、図 2-3(b)に示す昇温過程の DSC 曲線においては、

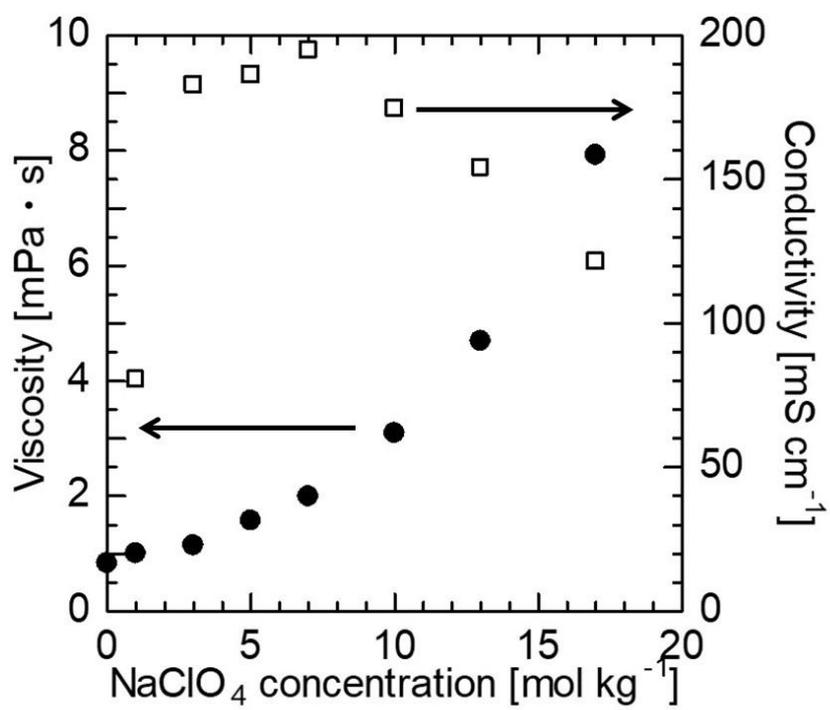


図 2-1 NaClO₄ 水溶液の粘度と電気伝導度の濃度依存性

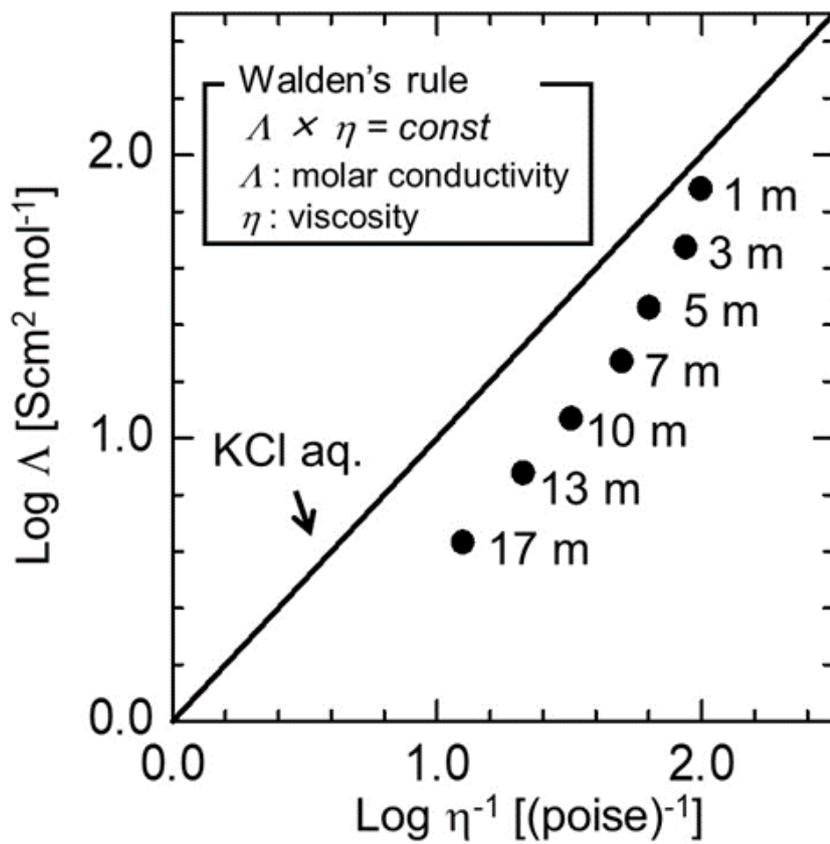


図 2-2 NaClO₄ 水溶液の Walden プロット

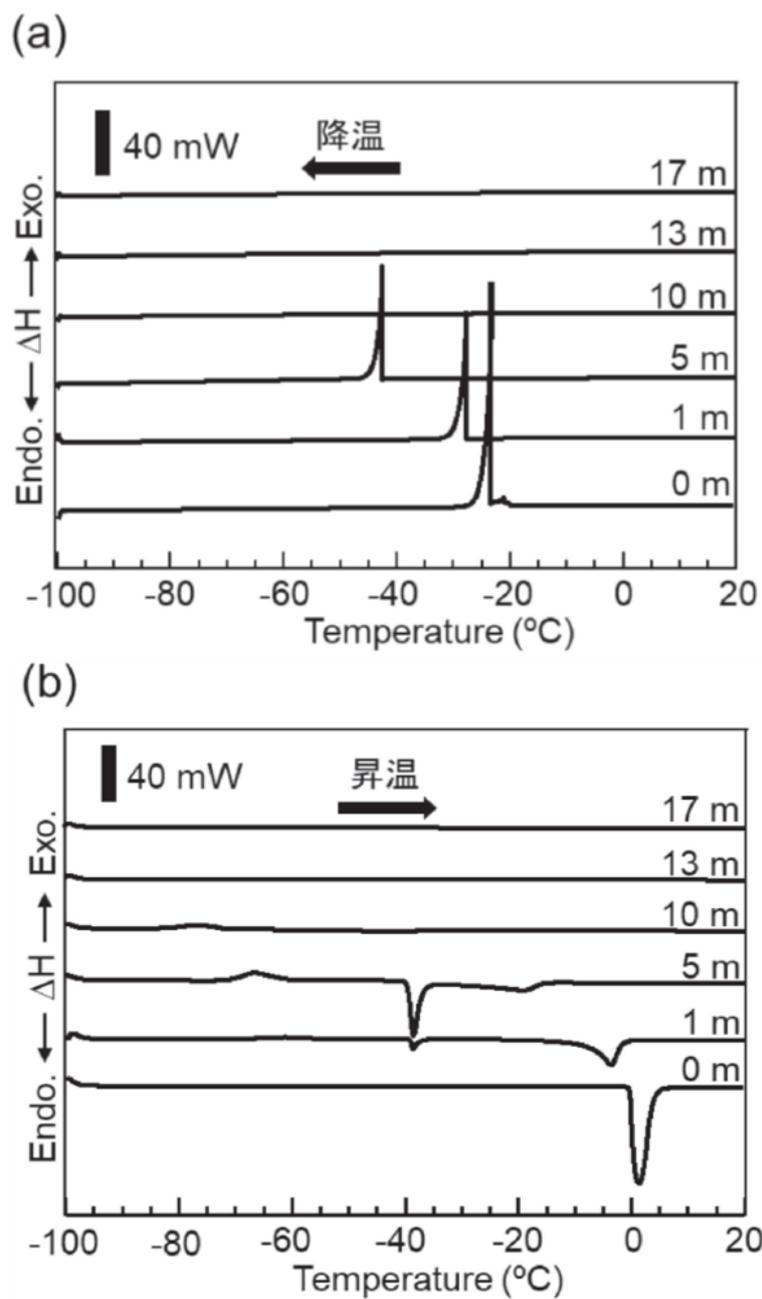


図 2-3 各濃度の NaClO_4 水溶液の(a)降温時と(b)昇温時の DSC 曲

0 m では自由水の融解、1 と 5 m の低濃度水溶液では中間水の融解に帰属される吸熱ピークが観測された。また、10 m では不凍水に近い中間水に関するピークのみが観測された。13 m 以上では不凍液化しているため融解に起因する吸熱ピークも観測されず、不凍水のみが存在すると考えられる。続いて、得られた DSC 曲線からそれぞれの水分子の存在比を算出した。図 2-4 は、各濃度の NaClO_4 水溶液中に占める自由水・中間水・不凍水の割合を示している。なお、中間水は自由水に近い中間水と、不凍水に近い中間水の量を合算している。0 m では Na^+ イオンが存在しないため、ほぼすべての水分子が自由水として存在するが、 NaClO_4 の濃度が 1 m に増加すると、 Na^+ イオンと相互作用する中間水と不凍水になるため、自由水は消失する。 NaClO_4 の濃度の増加につれて中間水の量は徐々に減少し、13 m 以上で中間水が存在しなくなることが明らかになった。そのため、13 m を超える濃厚水溶液では Na^+ イオンに配位する不凍水のみが存在し、 Na^+ イオンに配位していない自由水が消失することが確認された。

2.3.3 NaClO_4 水溶液のラマン分光分析

ClO_4^- イオン周辺の局所構造を明らかにするために、各濃度の ClO_4^- 伸縮振動 ($910\text{-}960\text{ cm}^{-1}$) のラマンスペクトルの典型的なフィッティング結果を図 2-5 に示す。 ClO_4^- のバンドスペクトルは、塩濃度が 1 m から 17 m に増加するにつれてブルーシフトし、カチオンとアニオンの配位環境が変化していることが示唆された。先行研究^{16,17}では、 ClO_4^- イオンのバンドは free anion (FA)、solvent-separated ion pair (SSIP)、contact ion pair (CIP) の 3 つの成分を持つことが報告されている。図 2-6(a)は、様々な NaClO_4 濃度での各成分の割合を示す。FA の分率は塩濃度の増加とともに大きく低下したが、SSIP は 5 m までは増加傾向にあり、5 m 以上では逆の傾向が見られた。また、CIP は 7 m で確認され、塩濃度の上昇とともに

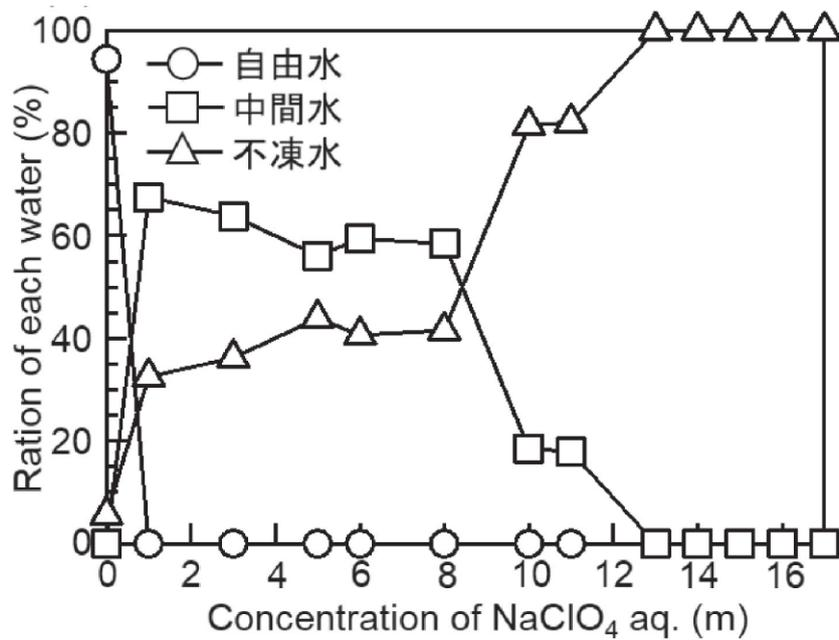


図 2-4 NaClO₄ 水溶液の各濃度における自由水、中間水、不凍水の割合

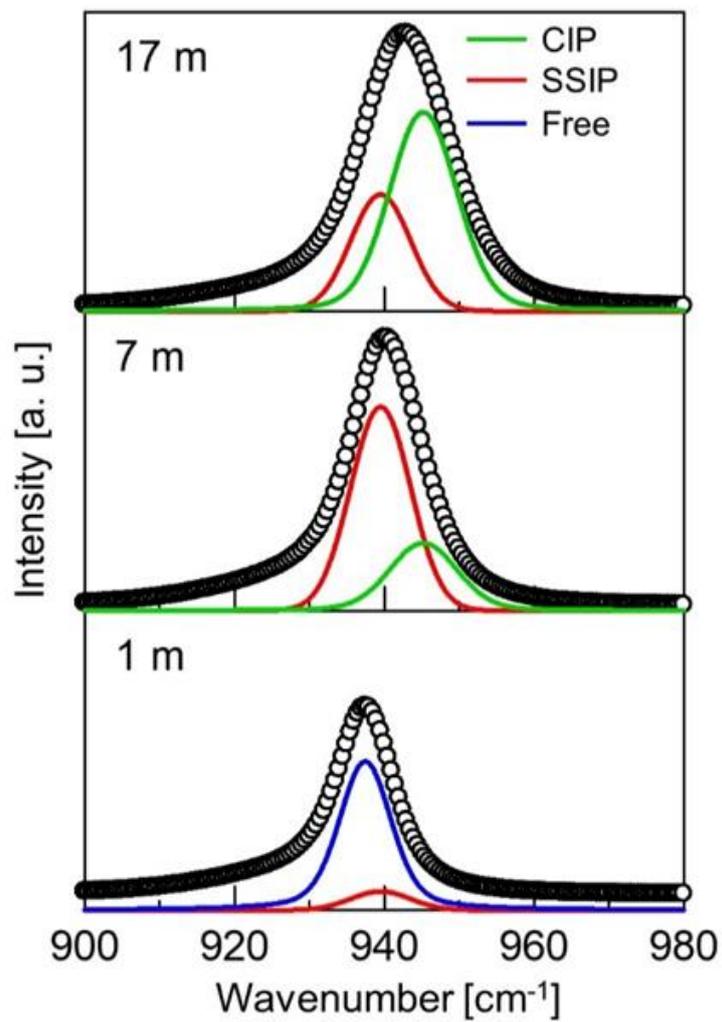


図 2-5 1 m、7 m、17 m NaClO₄ 水溶液における ClO₄ 伸縮モードのカーブフィッティング結果

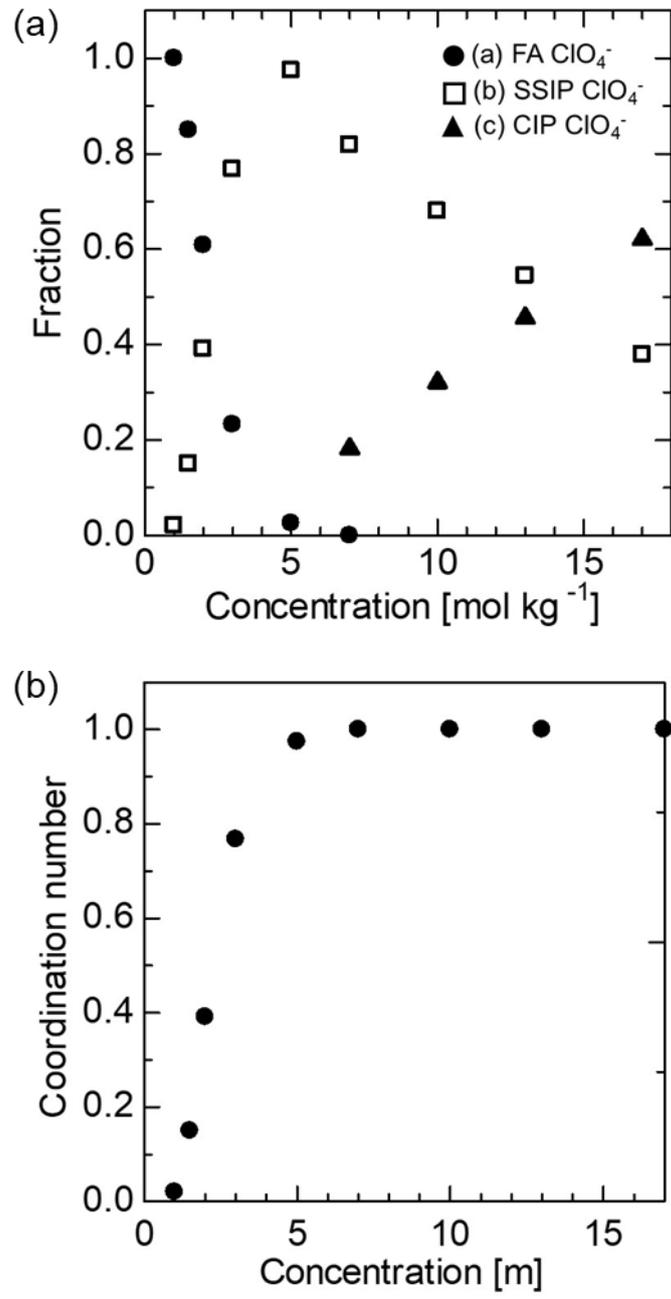


図 2-6 NaClO_4 水溶液中の FA、SSIP、CIP の割合(a)と ClO_4^- イオン周りの平均配位数(b)の NaClO_4 濃度依存性

割合が増加した。図 2-6(b)に各組成のラマンバンドの面積から算出した ClO_4^- イオンの配位数を示す¹⁸。 ClO_4^- イオンのほとんどは 1 m で遊離しているが、塩濃度の増加に伴い ClO_4^- の配位数が増加していることがわかった。最終的には、5 m 以上の濃度ですべての ClO_4^- イオンが Na^+ イオンまたは水分子に配位することが明らかになった。この結果は、Walden プロットで得られた結果とよく一致する。 NaClO_4 水溶液中の H_2O 分子周辺の構造変化を明らかにするために、O-H 伸縮振動モードのスペクトル変化を検証した。図 2-7 に結果を示しており、純水では 3200 cm^{-1} 付近の H_2O の対称 ($\nu_s(\text{OH})$ モード) と 3400 cm^{-1} 付近の非対称 ($\nu_a(\text{OH})$ モード) の 2 つの伸張振動帯が観測された^{3,16}。これらのバンドピークの強度は NaClO_4 濃度が高くなるにつれて減衰し続け、7 m には Na^+ イオンの水和のピーク (3600 cm^{-1} 付近) が現れた。この結果は DSC 結果とおおよそ一致する。

2.3.4 NaClO_4 水溶液の全構造関数と全動径分布関数

得られた NaClO_4 水溶液の X 線回折結果から算出した構造因子と EPSR で再現した構造因子を図 2-8(a)に示す。EPSR 解析には Q が 12 \AA^{-1} 以下における構造因子を用いた。いずれの濃度においてもピーク位置は実験値と一致しており、EPSR 結果は実験値を良く再現している。1 m の濃度では、構造因子における $Q = 2 \sim 3\text{ \AA}^{-1}$ のピークは二つに分裂していることが明らかになった。このことは水分子が水素結合により四面体構造を形成していることに起因している。10 m 以上では $Q = 3\text{ \AA}^{-1}$ のピークが減少していることから水の四面体構造が壊れていることが示唆される。

図 2-8(a)の構造因子をフーリエ変換して得られた全動径分布関数を図 2-8(b)に示す。第一ピークにずれがあるものの、EPSR 計算と実験値は良く一致していると言える。約 0.95 \AA の第一ピークは水分子中の O-H 間の相互作用によるもので

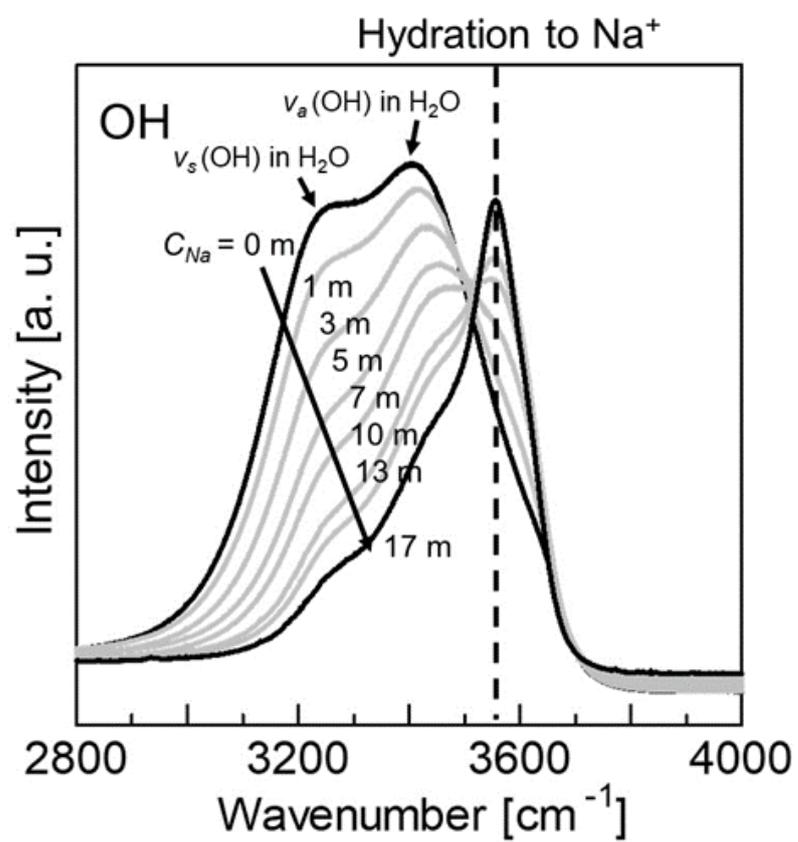


図 2-7 様々な濃度の NaClO₄ 水溶液の OH 伸縮振動モードのラマンスペクトル

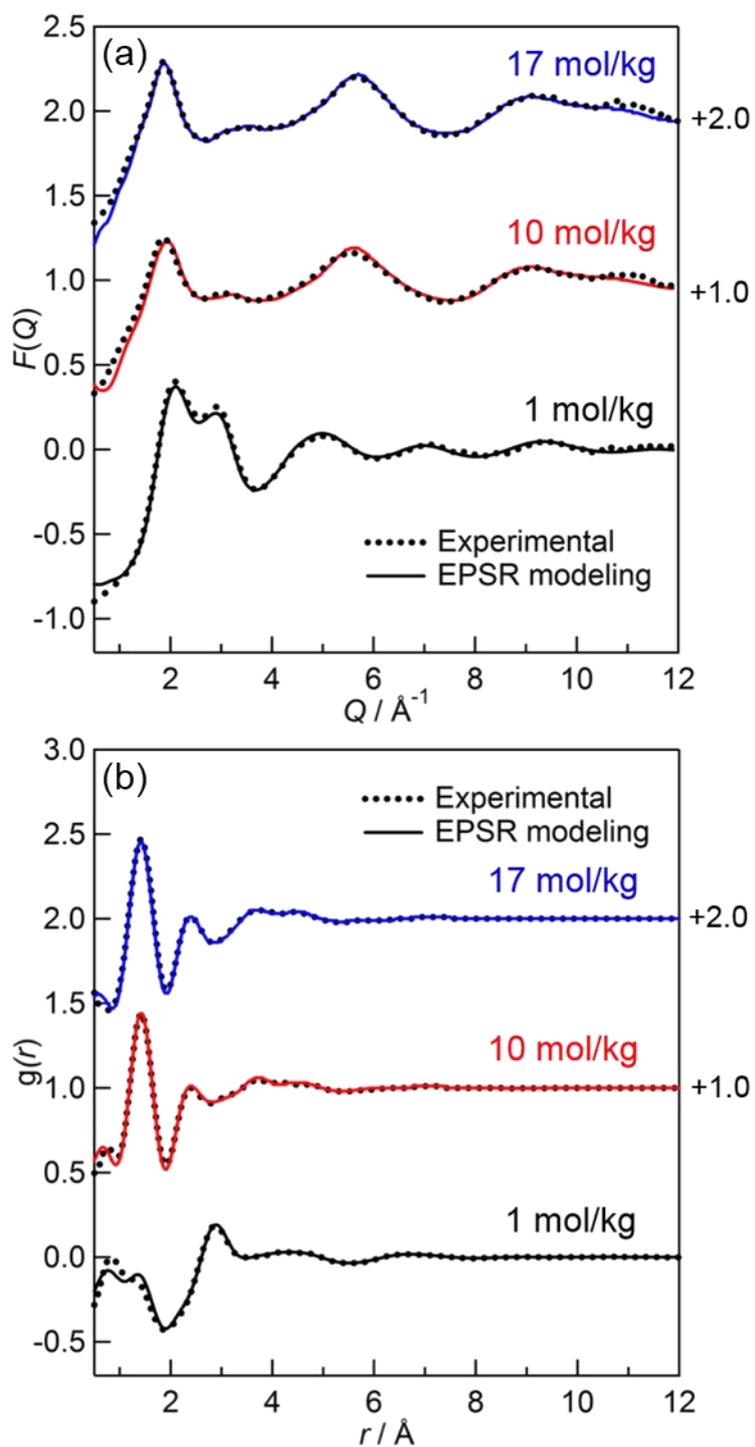


図 2-8 EPSR から算出した様々な濃度の NaClO₄ 水溶液の構造因子(a)と動径分布関数(b)

ある。1.5 Å 付近の第二ピークは報告されている ClO_4^- イオン中の Cl-O 間の距離に等しい。濃度が高くなるにつれ、 ClO_4^- イオンの数が増加するため、10、17 m ではピークの強度が大きくなったと考えられる。1 m で観測された 2.8 Å 付近のピークは主に水素結合を伴う水分子間の O 原子間 ($\text{O}_w\text{-O}_w$) 距離と一致する。一方で、10、17 m ではこのピークは観測されなかった。そのため、10 m 以上の濃度では水の四面体構造が壊れていることが示唆された。また、10、17 m の動径分布関数では 2.4 Å 付近に新たなピークが観測された。 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造¹⁹と報告例¹²から、このピークは $\text{Na}^+\text{-O}_w$ の第一水和殻に帰属される。

2.3.5 NaClO_4 水溶液中の水分子間の構造

EPSR モデリングから得られた各濃度における水分子間 $\text{O}_w\text{-O}_w$ の二体相関関数 $g(r)$ を図 2-9 に示す。1 m の NaClO_4 水溶液において 2.8 Å、4.6 Å、6.9 Å にピークが観測され、溶媒水は四面体構造を形成していることが示唆された。一方で、10 m と 17 m の濃度では第二近傍と第三近傍のピークが大きく変化していることが明らかになった。これは濃度が上がることで、水分子の四面体構造が壊れていることを示している。さらに、3.1 Å 付近に新たなピークが観測され、濃度が増加するとともにこのピークは大きくなった。この傾向は MD シミュレーションを用いた系でも報告されている⁵。このピークは Na^+ イオン周りに正八面体配位した水分子間の距離と一致する。そのため、高濃度において水分子の状態は水素結合による水分子間の四面体構造を形成するよりも Na^+ イオンに配位した状態の方が支配的であることが示唆される。この傾向は、DSC 結果とラマン分析結果と一致する。

図 2-10 に 1 m と 17 m における溶媒水の第一配位殻 (左側) と第二配位構造 (右側) の空間密度関数を示す。1 m の第一配位殻では、中心水分子の水素原子の

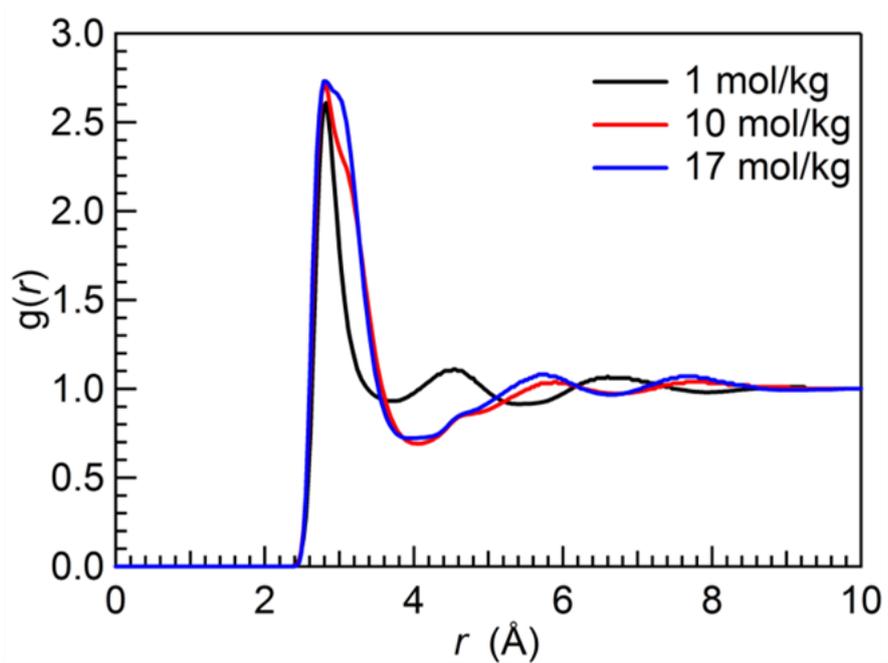
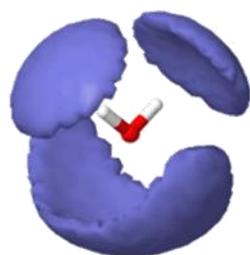
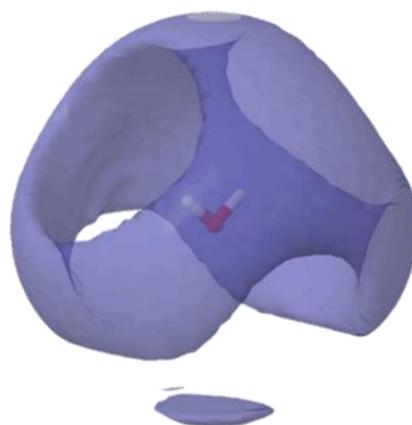


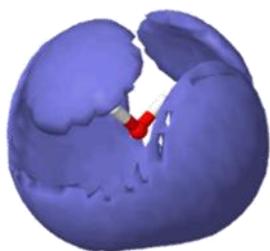
図 2-9 各濃度における O_w-O_w の二体相関関数



1 m, 第一配位殻



1 m, 第二配位殻



17 m, 第一配位殻



17 m, 第二配位殻

図 2-10 1 m と 17 m における O_w-O_w 間の(左側)第一配位殻と(右側)第二配位殻の空間密度関数

方向に隣接する水分子が局在化しており、水素結合を形成していることが分かる。一方で、酸素原子の孤立電子対側では水分子の分布が広がっていることが推察され、この分布は一般的な水溶液系で見られる。また、第二配位殻では第一配位殻に水が分布していない領域に広く分布しており、四面体構造を形成していることを示している。一方で、17 m の第一配位殻では1 m よりも孤立電子対側で水分子の分布が広がっていることが明らかになった。また、第二配位殻では水分子の周りに一様に水分子が分布しており、四面体構造が形成されていないことが明らかになった。

2.3.6 NaClO₄ 水溶液中の Na⁺イオンの周りの局所構造

図 2-11(a)に各濃度の Na⁺-O_w の二体相関関数 $g(r)$ を示す。第一ピークから Na⁺イオンの第一水和殻中の水分子の酸素原子との距離は約 2.3 Å と見積もられた。濃度が増加してもこのピーク位置は変化しないことが明らかになった。また、第二配位殻のピーク位置は1 m では 4.7 Å、10 と 17 m では 4.4 Å とわずかに短距離側にシフトしていることがわかった。図 2-11(b)に Na⁺-O_{Cl} (O_{Cl}: ClO₄⁻イオンの O 原子)の二体相関関数 $g(r)$ を示す。Na⁺-O_{Cl} における第一ピークは約 2.3 Å に観測されるため、ClO₄⁻イオンは Na⁺イオンの第一水和殻に侵入してイオン対を形成していることが明らかになった。図 2-12(a)と(b)には Na⁺イオン周りの水分子と ClO₄⁻イオンの配位数分布をそれぞれ示している。なお、原子対 i - j の配位数 n_{ij} は幾何学的条件「原子 i - j 間距離が最小距離 (r_{\min}) から最大距離 (r_{\max}) の間にある場合、その原子は配位している」により定義した。 n_{ij} は式 (10) により計算した。

$$n_{ij} = 4\pi\rho_j \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} g_{ij}(r)r^2 dr \quad (10)$$

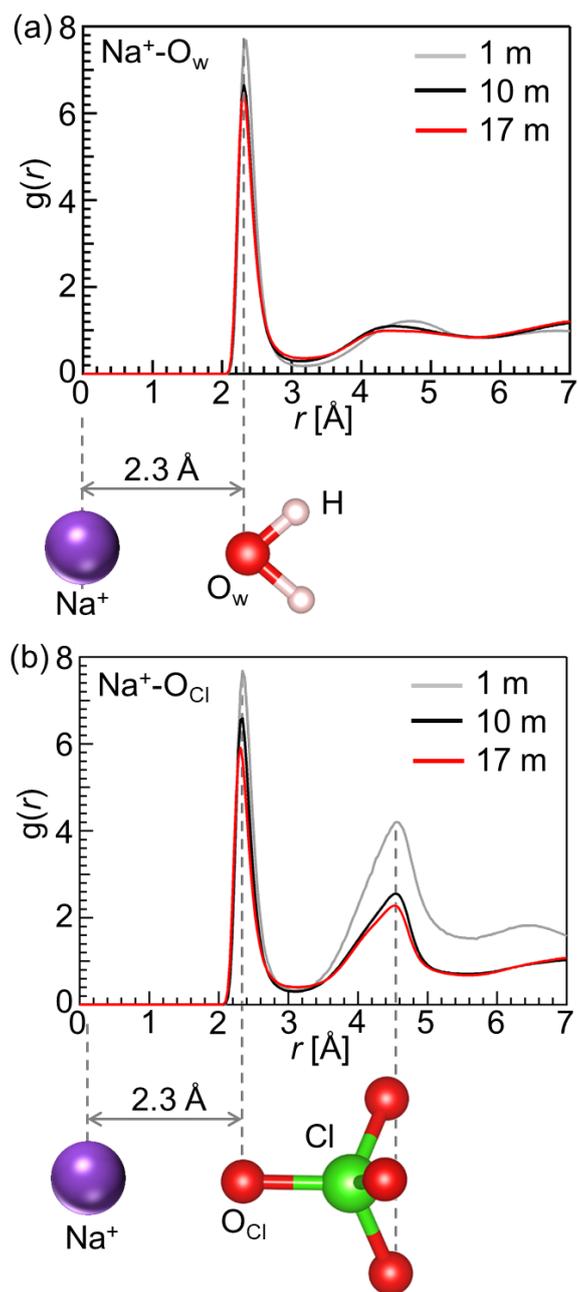


図 2-11 1 m、10 m と 17 m における(a) $\text{Na}^+\text{-O}_w$ (b) $\text{Na}^+\text{-O}_{\text{Cl}}$ の二体相関関数

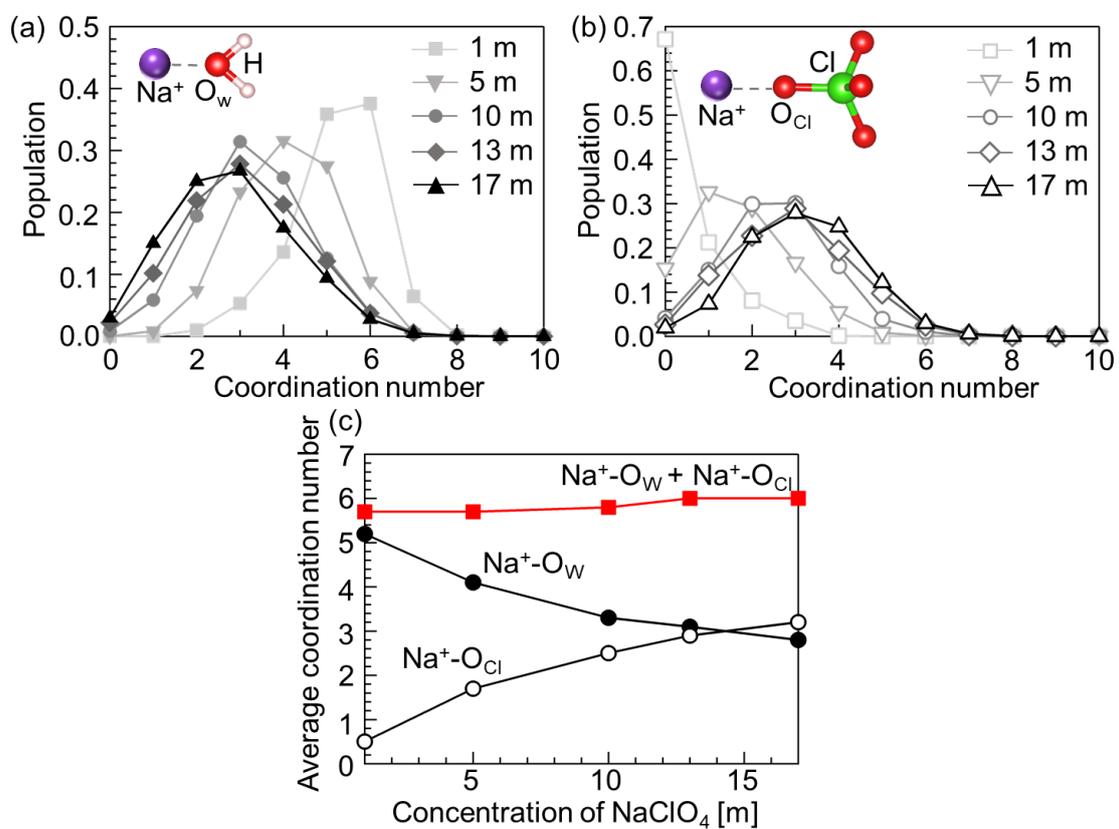


図 2-12 様々な濃度の NaClO₄ 水溶液における(a)Na⁺-O_w と(b)Na⁺-O_{Cl} の配位数分布と(c)それぞれの平均配位数と両者の合計値

ここで ρ_j は原子 j の数密度である。

濃度が上がるにつれ、 $\text{Na}^+\text{-O}_w$ の分布は低配位数側にシフトすることが分かった。一方、 $\text{Na}^+\text{-O}_{\text{Cl}}$ の分布は濃度が高くなるにつれて高配位数側にシフトすることが明らかになった。図 2-12(c)には各濃度における $\text{Na}^+\text{-O}_w$ と $\text{Na}^+\text{-O}_{\text{Cl}}$ の平均配位数と両者の合計を示している。1 m から 17 m へ NaClO_4 の濃度が増加するにつれ、 $\text{Na}^+\text{-O}_w$ の平均配位数は 5.2 から 2.8 まで減少し、逆に $\text{Na}^+\text{-O}_{\text{Cl}}$ は 0.5 から 3.2 に増加した。さらに、各濃度における $\text{Na}^+\text{-O}_w$ と $\text{Na}^+\text{-O}_{\text{Cl}}$ の配位数を足し合わせた数はおおよそ 6 で一定であり、 Na^+ イオンの周りに水分子と ClO_4^- イオンが八面体配位していると予想される。また、17 m NaClO_4 水溶液の Na^+ イオンと水分子のモル比は、1:3.3 と計算でき、これは EPSR 計算から得られた水の配位数の値と近いと推察できる。

図 2-13 に 1 m と 17 m における Na^+ イオンに配位する水分子 (左側) と ClO_4^- イオン (右側) の第一配位殻の空間密度関数を示している。1 m では Na^+ イオン周りの水分子の配位する位置はおおよそ八面体位置となることが明らかになった。17 m では水分子の分布が小さくなっており、このことは Na^+ イオンに配位する水分子の数が減少していることを示している。一方、 $\text{Na}^+\text{-O}_{\text{Cl}}$ の空間密度関数においても八面体位置に配位していることが明らかになった。また、1 m と比べて 17 m では分布が広がっており、 ClO_4^- イオンの配位数の増加を示している。以上の EPSR 結果より、17 m NaClO_4 水溶液中では図 2-14 に示すように Na^+ イオンの周り局所構造は正八面体構造の配位座に水分子と ClO_4^- イオンが平均的に 3 個ずつランダムに占める構造をとることが示唆された。

2.3.7 NaClO_4 水溶液の LSV 測定

図 2-15 に Pt 電極を用いた 1、7、10 および 17 m の NaClO_4 水溶液の LSV 曲線

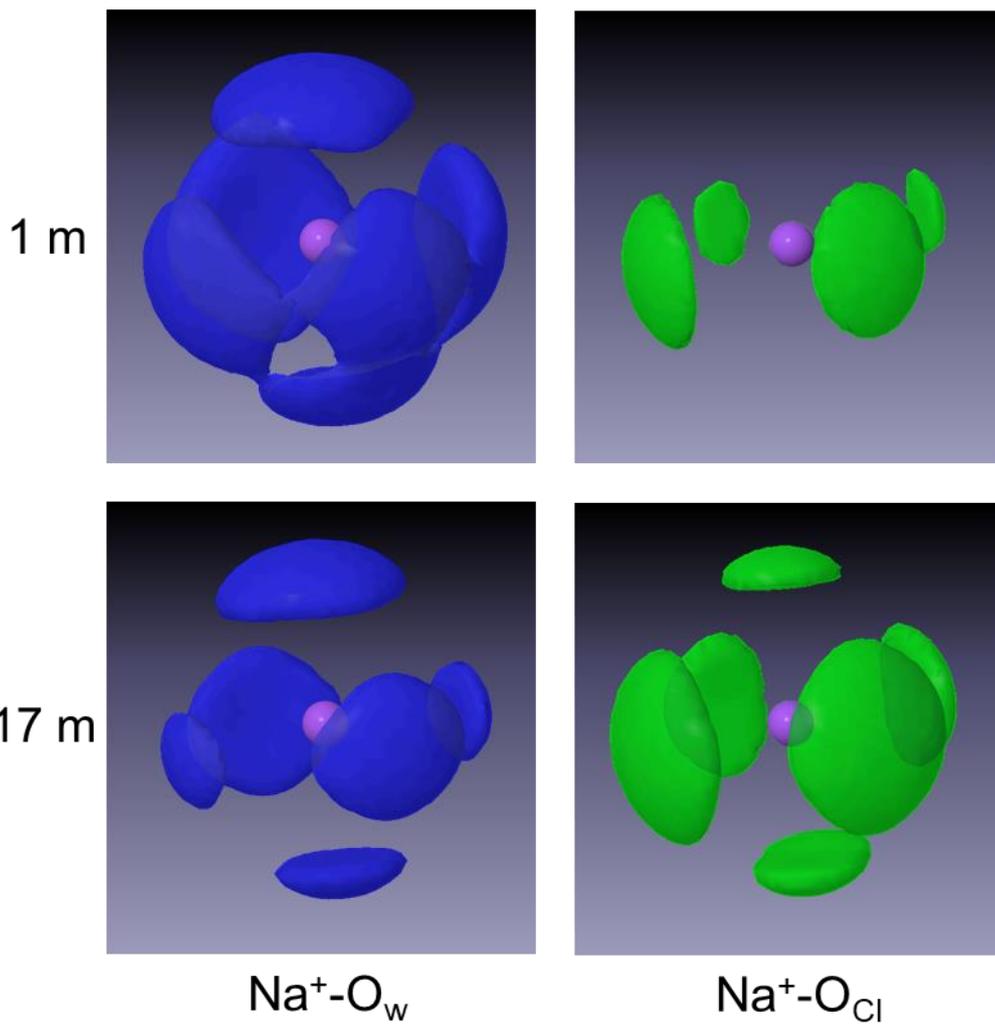


図 2-13 1 m と 17 m の NaClO_4 水溶液の $\text{Na}^+\text{-O}_w$ と $\text{Na}^+\text{-O}_{\text{Cl}}$ の空間密度関

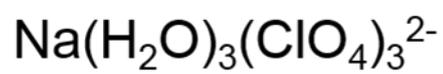
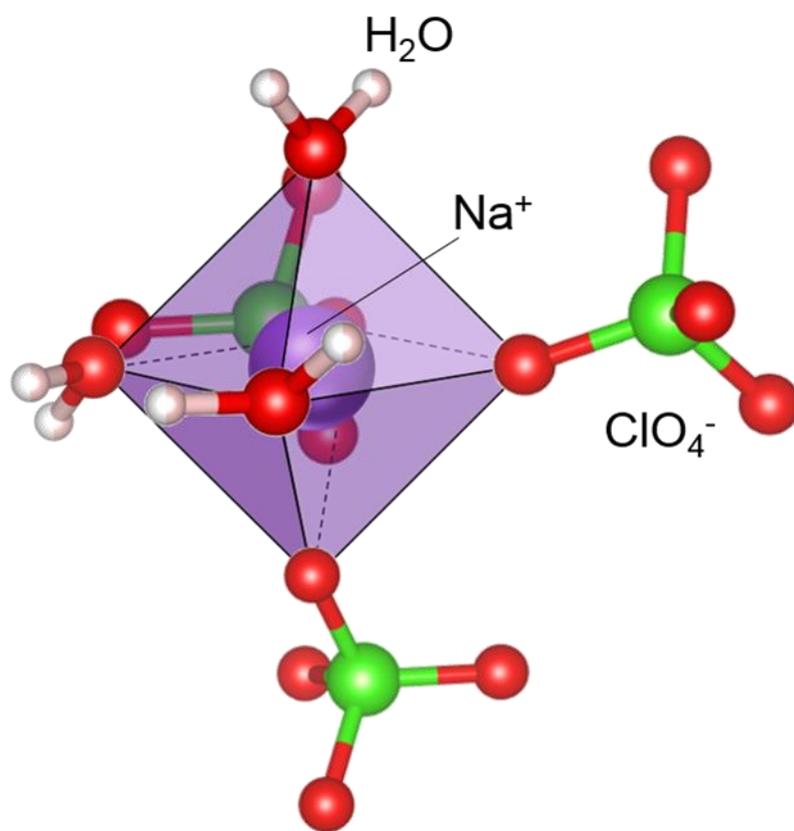


図 2-14 17 m の NaClO_4 水溶液中の Na^+ イオン周りの局所構造の模式図

を示す。酸化電流は 1 m と 7 m で 1.2 V vs. Ag/AgCl、10 m と 17 m で 1.6 V vs. Ag/AgCl に観測された。ここで、NaClO₄ 水溶液の pH 値はそれぞれ 7.2 (1 m)、6.4 (7 m)、6.3 (10 m)、5.9 (17 m) であった。ネルンスト式から計算された水の熱力学的な酸化電位は Ag/AgCl に対して、それぞれ 0.61 V (1 m)、0.66 V (7 m)、0.66 V (10 m)、0.68 V (17 m) であった。この結果から、塩濃度の増加とともに酸素発生反応 (OER) が抑制されることがわかった。一方、Ag/AgCl に対して -0.4 V (1 m, 7 m) 及び -0.9 V (10 m, 17 m) で還元電流が観測された。水の熱力学的な還元電位は、Ag/AgCl に対してそれぞれ -0.62 V (1 m), -0.57 V (7 m), -0.57 V (10 m), -0.55 V (17 m) であり、水素発生反応 (HER) も塩濃度の増加とともに抑制された。NaClO₄ 水溶液の実用的な電位窓は、1 m 及び 17 m でそれぞれ 1.6 V 及び 2.5 V であった。この傾向は、報告されている高濃度水系電解液系と一致していた。特に、OER の抑制には高濃度電解液中での水分子と Na⁺イオンの配位が関与していると考えられる。Li(TFSA)_{0.7}(BETA)_{0.3}·2H₂O で報告されているように、カチオンに配位した水分子の HOMO 準位は純水よりも低く、水の HOMO 準位の低下が高濃度電解液中の OER の抑制に寄与していると考えられている³。DSC 測定結果、ラマン分析結果、EPSR 結果から 17 m NaClO₄ 水溶液ではほとんどの水分子が Na⁺イオンに配位していることから、水分子の HOMO 準位が低下し、OER が抑制されたと考えられる。しかしながら、HER の抑制効果については明らかでない。

2.3.7 NTP 電極の充放電特性および表面形態

図 2-16 に 1、7、10 および 17 m NaClO₄ 水溶液を電解質に用いた NTP の充放電プロファイルを示す。これらの充放電測定は、25 °C で -0.9 V から -0.3 V vs. Ag/AgCl の間で 2 mA cm⁻² の速度で行った。その結果、電解質中の NaClO₄ 濃度

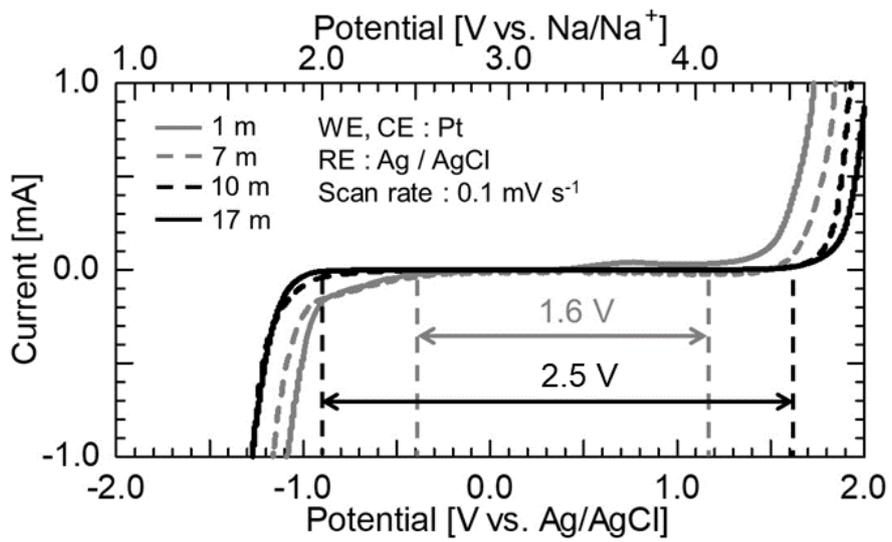


図 2-15 Pt を電極に用いた 1 m、7 m、10 m と 17 m の NaClO₄ 水溶液の LSV 曲線

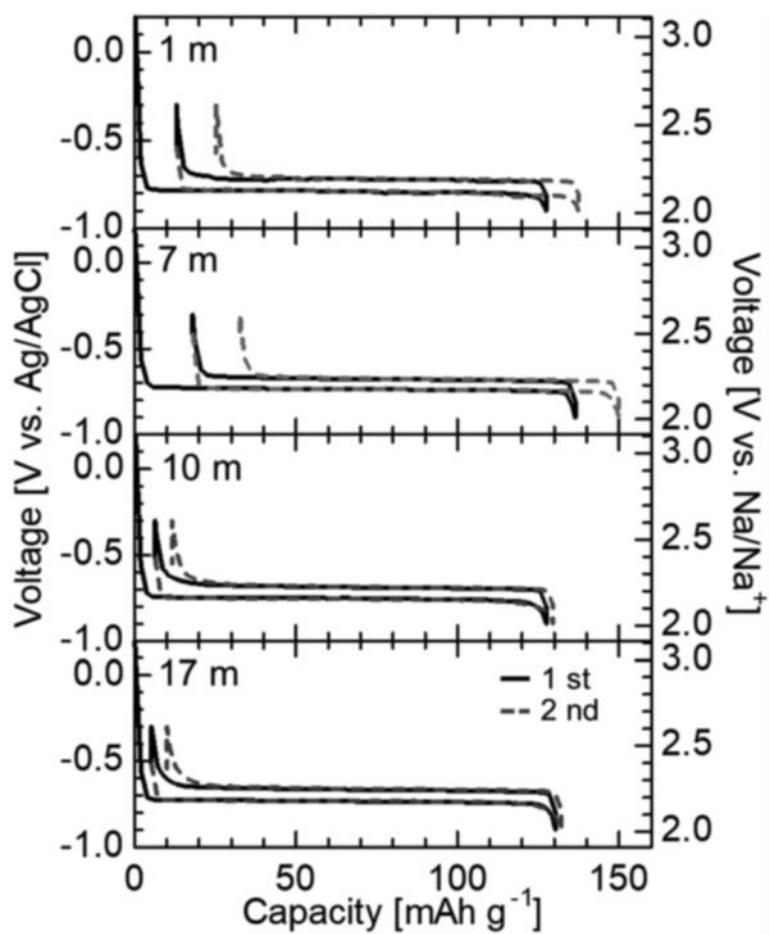


図 2-16 1 m、7 m、10 m と 17 m の NaClO₄ 水溶液を電解液に用いた NTP の充放電曲線

が上昇しても、初期の放電容量はほとんど変化しなかったが、濃度の増加とともに不可逆容量は減少した。特に、10 m 以上の NaClO₄ 濃度では不可逆容量は変化しなかった。この結果は、LSV 測定で観測された安定な電位窓の傾向と一致した。これらの現象は、塩濃度の増加に伴って遊離水を減少させることで HER が抑制される可能性を示唆している。さらに、HER の抑制は電極表面の Na₂CO₃ 層の生成に関係していることが報告されている¹⁶。NTP 電極上の固体電解質界面 (SEI) 層の生成を明らかにするために、NTP 電極を用いて XPS 測定を行った。図 2-17 は、初期状態の NTP 電極と 17 m NaClO₄ 水溶液を用いた 5 サイクル後の C 1s XPS ピークを示している。初期状態の NTP 電極では、AB 中の C-C 結合が 284.6 eV¹⁹ に、PTFE バインダー中の C-F 結合が 292.1 eV²⁰ に観測された。一方、5 サイクル後の NTP 電極では、289.5 eV と 286 eV に 2 つのピークが現れた。289.5 eV のピークは炭酸塩 (O-C=O)²¹ と一致しており、NTP 電極上に Na₂CO₃ が SEI として形成されていることが示唆された。また、286 eV のピークは、NTP 電極の洗浄に用いたジメトキシエタン中の C-O 結合¹⁹ と考えられる。これらの結果から、電極上の Na₂CO₃ 層が HER から電極表面を保護していることが示唆された。

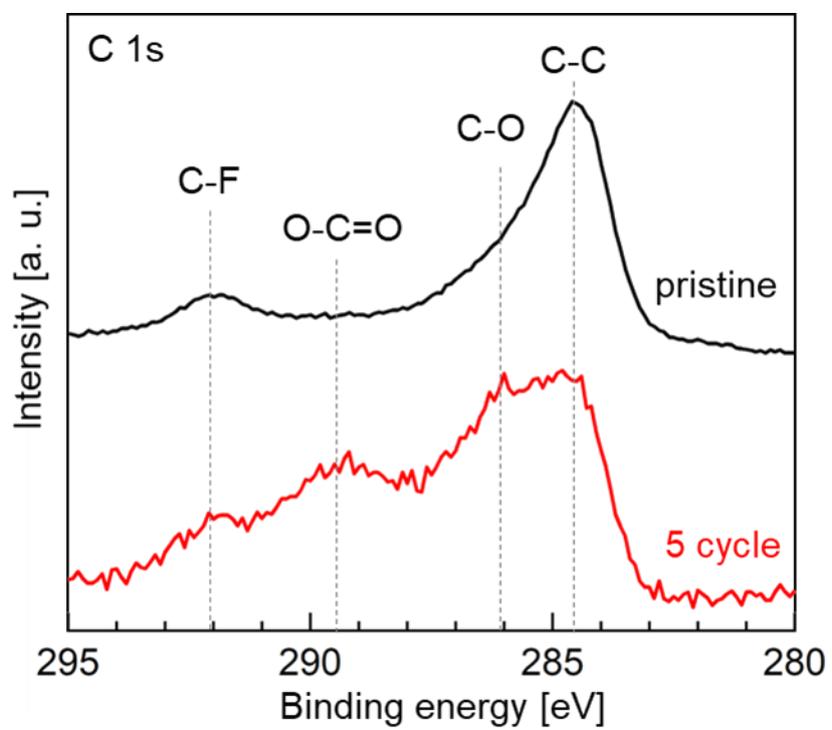


図 2-17 初期状態と 17 m NaClO₄ 水溶液中で 5 サイクル充放電した後の NTP の C 1s XPS スペクトル

2.4. 結言

高濃度 NaClO_4 水溶液について、ラマン分光法及び X 線回折法と EPSR モデリングを組み合わせて調査を行った。1 m の NaClO_4 水溶液では NaClO_4 は完全に解離したが、5 m ではすべての ClO_4^- イオンが Na^+ イオンや H_2O 分子に配位していた。このことは、より高い塩濃度で Na^+ イオンと ClO_4^- イオンの間にイオン対が形成されたことを意味している。17 m の NaClO_4 水溶液では、 Na^+ イオンは 3 つの水分子と 3 つの ClO_4^- イオンとの 8 面体配位を経て、ほとんどの水分子が Na^+ イオンに水和していることが明らかになった。さらに、濃度が 10 m から 17 m に増加しても安定な電位窓は変化しないことが明らかになり、これは水系電解質中にフリーな水分子が残存していることに相当する。今回の研究では、 NaClO_4 水溶液の静的構造のみに注目したが、高濃度電解液の特性を明らかにするためには、 Na^+ イオンの拡散のような動的構造の研究も必要である。

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, Y. Wang, X. Rong, W. Sun, X. Fan, S. Xu, M. A. Schroeder, A. V. Cresce, F. Wang, C. Yang, Y.-S. Hu, K. Xu, and C. Wang, *Adv. Energy Mater.*, **7** (2017) 1701189.
3. Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama and A. Yamada, *Nat. Energy*, **2** (2016) 16129.
4. K. Nakamoto, R. Sakamoto, M. Ito, A. Kitajou, and S. Okada, *Electrochemistry*, **85** (2017) 1.
5. J.-H. Choi and M. Cho, *J. Phys Chem.*, **145** (2016) 174501.
6. M. Tanaka, T. Hayashi and S. Morita, *Polymer Journal*, **45** (2013) 701.
7. K. Sato, S. Kobayashi, M. Kusakari, S. Watahiki, M. Oikawa, T. Hoshiba, M. Tanaka, *Macromol. Biosci.* **15** (2015) 1296.
8. E. Prince, *International Tables for Crystallography*, Kluwer Academic Publishers, 3rd edn, 2004, vol. C.
9. D. T. Cromer, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 4857.
10. R. Kaplow, S. L. Strong and B. L. Averbach, *Phys. Rev.*, **138** (1965) A1336.
11. G. Johansson and M. Sandström, *Chem. Scr.*, **4** (1973) 195.
12. Y. Zhou, S. Higa, C. Fang, Y. Fang, W. Zhanga and T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017) 27878.
13. D. T. Bowron, E. C. Beret, E. Martin-Zamora, A. K. Soper, and E. S. Marcos, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 962.

14. EPSR25 <<https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/Empirical-Potential-Structure-Refinement.aspx>>
15. A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J. M. Tarascon and M. R. Palaci'n, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 8572.
16. M. Lee, S. Kim, D. Chang, J. Kim, S. Moon, K. Oh, K. Park, W. Seong, H. Park, G. Kwon, B. Lee and K. Kang, *Mater. Today*, **29** (2019) 26.
17. Y.-H. Zhang and C. K. Chan, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 5956.
18. K. Fujii and K. Fujino, *Bunseki Kagaku*, **67** (2018) 727.
19. J.-O. Lundgren, *Acta Cryst.*, **B36** (1980) 1774.
20. S. Ye, Z. Li, T. Song, D. Cheng, Q. Xu, H. Liu and Y. Wang, *RSC Adv.*, **7** (2017) 56743.
21. X. L. Zhu, S. B. Liu, B. Y. Man, C. Q. Xie, D. P. Chen, D. Q. Wang, T. C. Ye and M. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 3122.
22. Y.-C. Lin, Y.-Y. Chen, B.-Y. Yu, W.-C. Lin, C.-H. Kuo and J.-J. Shyue, *Analyst*, **134** (2009) 945.

第 3 章

プルシアンブルー類縁体

KMn[Cr(CN)₆]負極を用いた

高電圧水系 Na イオン電池

3.1. 緒言

コストパフォーマンス志向の大型蓄電池候補として、引火点の無い水溶液と安価な Na を組み合わせた水系 Na イオン電池が研究されている¹⁻⁸。しかし、水は熱力学的な電位窓が 1.23 V と非水溶媒 (4-5 V) と比べて狭いため、水溶液を電解液に使用することは電池電圧の低下を招く。そこで、2015 年に L. Suo らのグループから水系電解液の電位窓拡大のため、21 m LiTFSA 水溶液の高濃度電解液が提案された⁹。その後、21 m LiTFSA + 7 m LiOTf 水溶液¹⁰、Li(TFSA)_{0.7}(BETA)_{0.3}·2H₂O¹¹、Li(PTFSA)_{0.6}(TFSA)_{0.4}·2H₂O¹² などの高濃度電解液が報告された。一方、Na 系においても、17 m NaClO₄ 水溶液¹³、9.26 m NaOTf 水溶液¹⁴、35 m NaTFA 水溶液¹⁵、9 m NaOTf + 22 m TEAOTf 水溶液¹⁶、Na(PTFSA)_{0.65}(TFSA)_{0.14}(OTf)_{0.21}·3H₂O¹⁷ などの高濃度電解液が見出されており、いずれも水の 1.23 V の電位窓より広い電位窓を持つことが報告されている。様々な電解液が提案されているが、これらの中でも安価な無機塩である NaClO₄ 水溶液が高コストパフォーマンスな二次電池の電解液として適していると考えられる。当研究室では 17 m NaClO₄ 水溶液を電解液に、正極に Na₂Mn[Fe(CN)₆]、負極に NaTi₂(PO₄)₃ (NTP) を用いることで平均放電電圧が 1.4 V の水系 Na イオン電池を報告した¹³。しかし、高濃度電解液を用いる水系 Li イオン電池の系では平均放電電圧が 2 V を超えるものも報告されており、当研究室で報告した水系 Na イオン電池は Li 系と比較して十分に電池電圧が高いとは言い難い。また、K. Kang らのグループから 17 m NaClO₄ 水溶液を電解液に用いた Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇)/NTP の水系 Na イオン電池が提案されているが¹⁸、こちらも平均放電電圧が 0.8 V 程度と電池電圧は高くない。電池電圧は正極と負極の酸化還元電位に依存するため、電解液の電位窓の上限および下限近傍で酸化還元する正極と負極を組み合わせることが電池の高電圧化には重要である。

水系 Na イオン電池は様々な正極、負極の組み合わせのものが報告されているが、負極に関しては安価な Ti 化合物 NASICON 型 NTP の報告が非常に多い^{2, 3, 6, 7, 8, 13, 14, 17}。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 (約 $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) 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 mAh g^{-1} と非常に有望な材料であることが理由である。一方で、 17 m NaClO_4 水溶液の電位窓下限は $-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近であるため¹³、NTP の反応電位よりも低電位側に約 0.5 V のマージンが存在する。そのため、NTP よりも低い反応電位を持つ材料を見出すことができれば、より高電圧な水系 Na イオン電池が構築可能である。そこで、本研究では約 $-1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ に反応電位を持つプルシアンブルー類縁体の $\text{KMn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ (図 3-1) に注目し⁵、これを負極に用いることで高電圧な水系 Na イオン電池の作製を試みた。

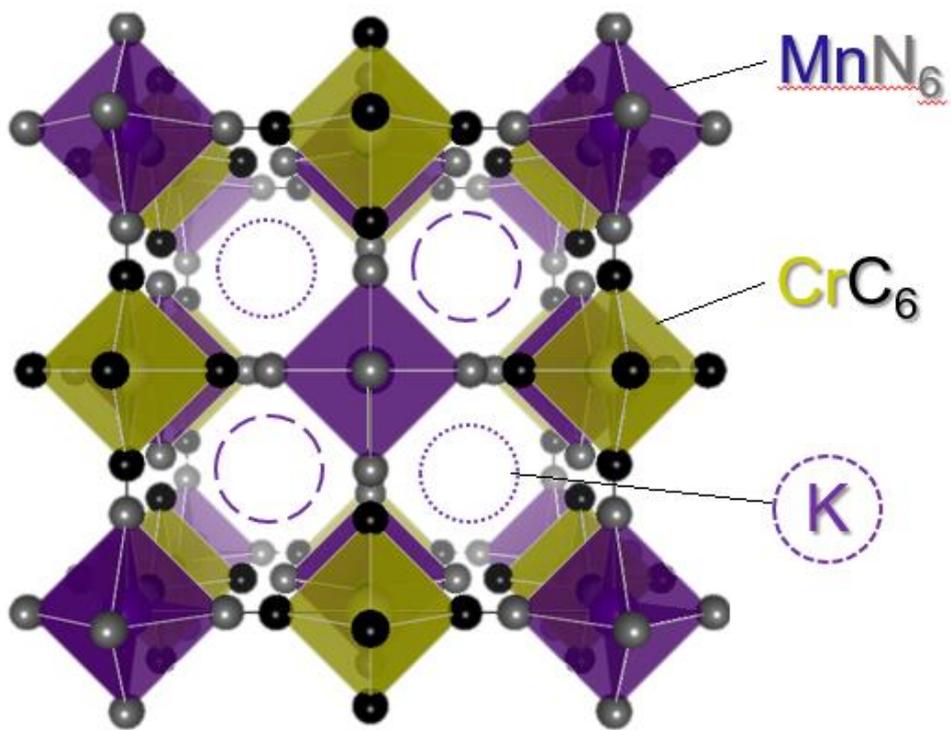


図 3-1 KMHCC の結晶構造

3.2. 実験

3.2.1 KMHCC の合成と電極の調製

$K_xMn[Cr(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ (KMHCC) は共沈法によって合成した。ヘキサシアノクロム(III)酸カリウム ($K_3Cr(CN)_6$, Sigma-Aldrich) を超純水に溶解させた。その後、塩化マンガン ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, Wako Pure Chemical Industries Ltd.) 水溶液を、上述の溶液に滴下し、室温で 2 時間攪拌した。得られた分散液を遠心分離で沈殿物を得た。得られた沈殿物を水とエタノールで数回繰り返し洗浄を行った。洗浄後の沈殿物を一晩 120 °C で真空乾燥し黄土色の活物質粉末を得た。活物質粉末を X 線回折装置 (XRD、50 kV and 300 mA、Cu-K α 、RINT-TTR III、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.) および熱重量分析 (TGA、Thermo Plus TG8110、Rigaku Corp.) および EDS 分析 (JSM-6060LA/VI、JEOL Ltd.) を用いて含有金属の組成および含水量を決定した。また生成物 KMHCC を走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-6340F、JEOL Ltd.) で観察した。導電性を付与するために KMHCC とアセチレンブラック (acetyleneblack、AB) とを重量比で 70:25 となるように秤量し、乳鉢上で十分混合を行った。

3.2.2 NMHCF の合成と電極の調整

$Na_xMn[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ (NMHCF) は既報の報文^{19, 20}に倣い KMHCC と同様に共沈法によって合成した。ヘキサシアノ鉄(II)ナトリウム ($Na_4Fe(CN)_6$ 、Sigma-Aldrich)、過剰量の塩化ナトリウム (NaCl、Nacalai Tesque) を超純水とエタノール混合溶媒に溶解させた。その後、塩化マンガン水溶液を、上述の溶液に滴下し、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、沈殿物を得た。この沈殿物を一晩 100 °C で真空乾燥し緑白色の活物質を得

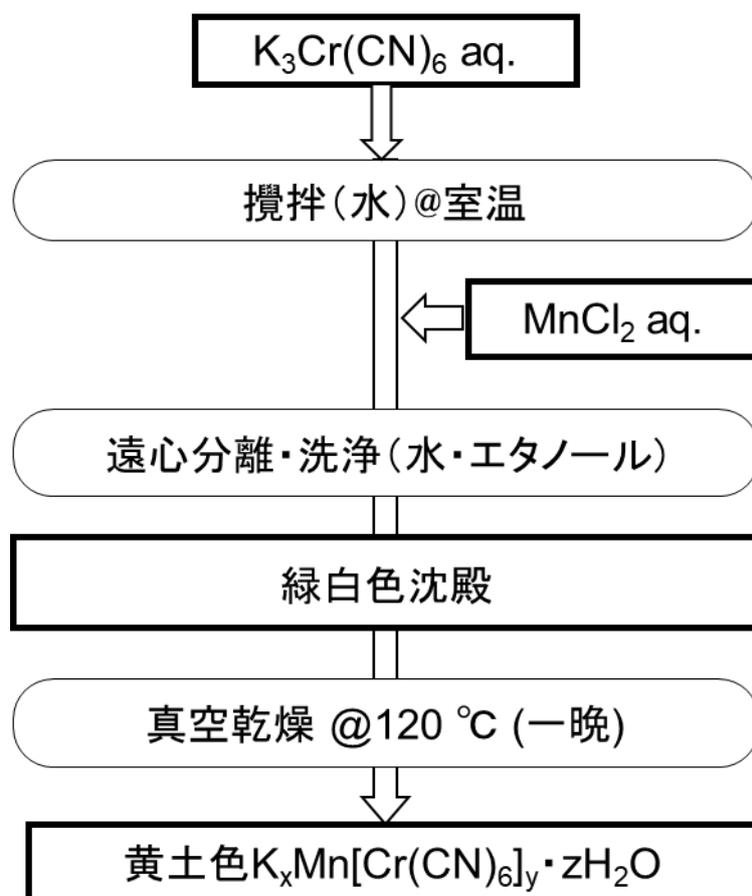


図 3-2 KMHCC の合成スキーム

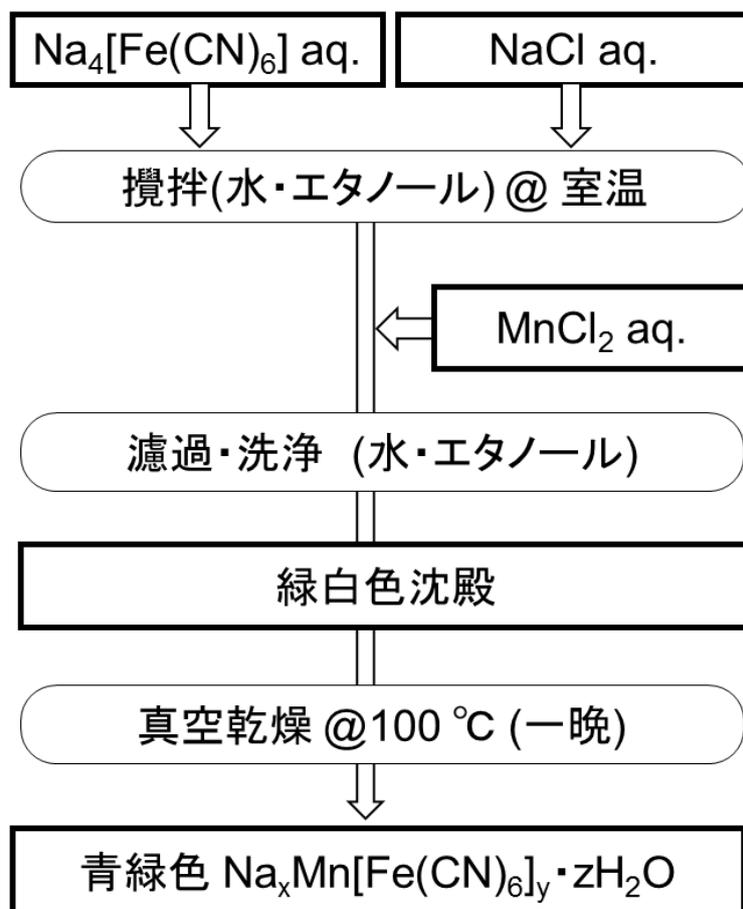


図 3-3 NMHCF の合成スキーム

た。活物質粉末を XRD 分析により、同定を行った。また、ICP-AES、TGA および EDS 分析を用いて含有金属の組成および含水量を決定した。また生成物 NMHCF を SEM で観察した。NMHCF とアセチレンブラック (acetyleneblack, 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。

3.2.3 電気化学特性試験

導電性改善処理を行った各活物質とポリテトラフルオロエチレン (Polyflon PTFE F-104, Daikin Industries, Ltd.) 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、 $\phi 3$ mm のコルクボーラーで打ち抜き、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 17 m NaClO₄ 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.) 用い、KMhCC の対極には Zn 板 (Zn, Nilaco Corp.) 電極を用いた 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。NMHCF 正極用ハーフセルに関しては、NMHCF 電極を作用極、参照極に銀塩化銀電極および対極に NTP ペレット電極を用い三極式ビーカーセル (正極用ハーフセル) 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。また 2 極式ビーカーセル (フルセル) を大気化で作製した。この時、正負極容量比が 1:1 となるように重量比を 1:2 とした。

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.) にて充放電試験を行った。

3.3. 結果と考察

3.3.1 KMHCC、NMHCC 粉末のキャラクタリゼーション

図 3-4 に得られた NMHCF と KMHCC の写真、XRD 分析結果、SEM 画像と EDS 分析結果をまとめて示す。NMHCF 粉末は青緑色であり、KMHCC 粉末は黄土色であった。図 3-4(a)、(c)に示すように得られた NMHCF と KMHCC はそれぞれ空間群 $Pm-3m$ と $Fm-3m$ の立方晶 $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ICSD #75-463) と立方晶 $\text{Mn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.67}$ (ICSD #71-0692) のピークパターンに帰属されることを確認した。この XRD の結果から NMHCF と KMHCC はどちらもプルシアンブルー型の構造を有することを確認した。また図 3-4(b)、(d)に NMHCF と KMHCC の SEM 画像と EDS スペクトルをそれぞれ示す。EDS 分析より NMHCF には Na、Mn、Fe、C、N、および O の元素から、KMHCC には K、Mn、Cr、C、N、および O から構成されていることが確認できる。ICP-AES および TGA の結果より、生成物の組成はそれぞれ $\text{Na}_{1.24}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 1.28 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_{0.01}\text{Mn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.72} \cdot 2.01\text{H}_2\text{O}$ であることを確認した。図 3-4(b)の SEM 画像から NMHCF の粒子径は約 200 nm であることを確認した。一方、図 3-4(d)の SEM 画像から KMHCC は 1-5 μm 程度の粒子径を有することが分かった。

3.3.2 NMHCF と KMHCC ハーフセルの CV と充放電測定結果

図 3-5(a)に 17 m NaClO_4 水溶液中における NMHCF 正極 (赤線)、KMHCC 負極 (青線) の CV プロファイルと Ti メッシュを電極としたリニアスイープボルタモグラム (LSV、破線) を示す。なお、走査速度は 0.5 mV s^{-1} として行った。また、緑色で示した領域は、17 m NaClO_4 水溶液の電位窓を示している。NMHCF 正極では 0.6 V 付近に 1 つ目のピーク対、1.2 V 付近に 2 つ目のピーク対、および 1.5 V 付近に酸素発生に起因するピークを観測した。一方、17 m NaClO_4 水溶液中の

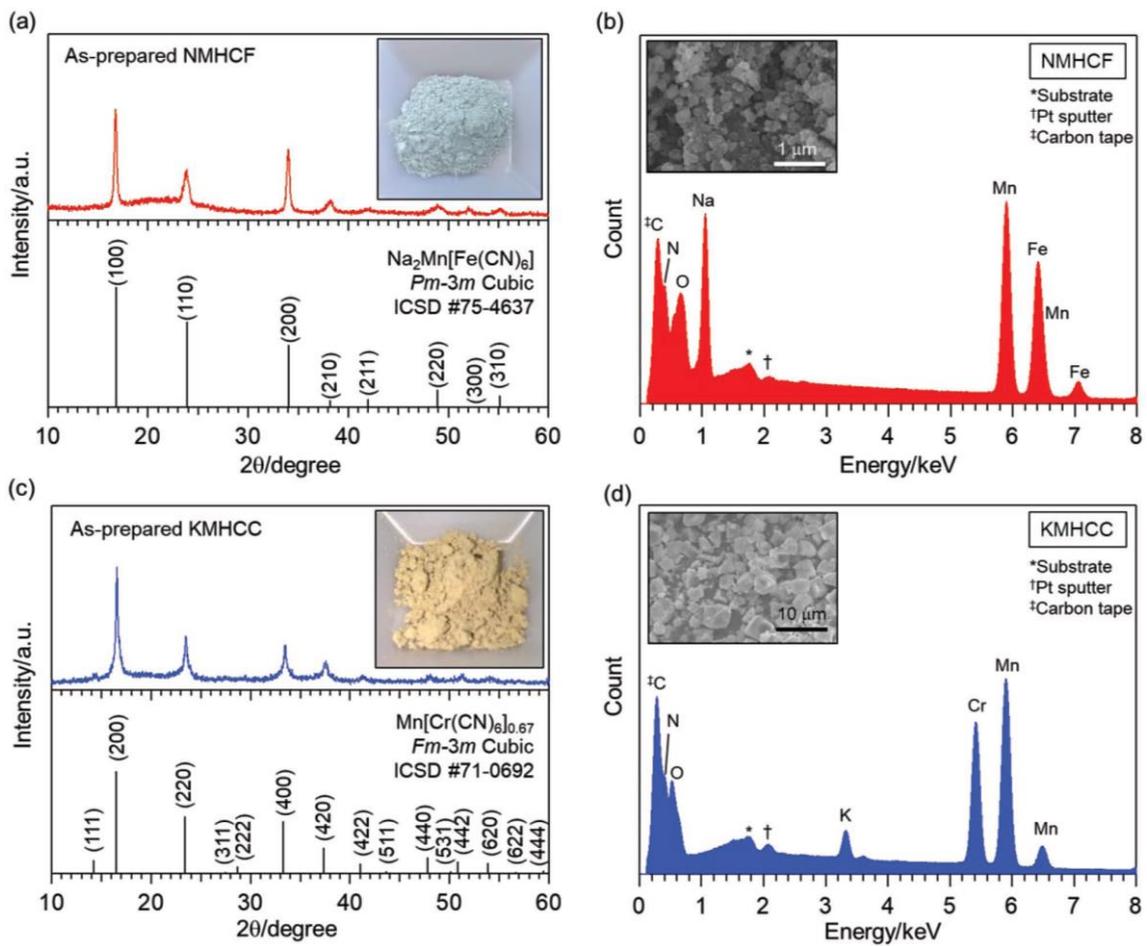


図 3-4 NMHCF の XRD と写真(a)、EDS スペクトルと SEM 画像(b)、KMHCC の XRD と写真(c)、EDS スペクトルと SEM 画像(d)

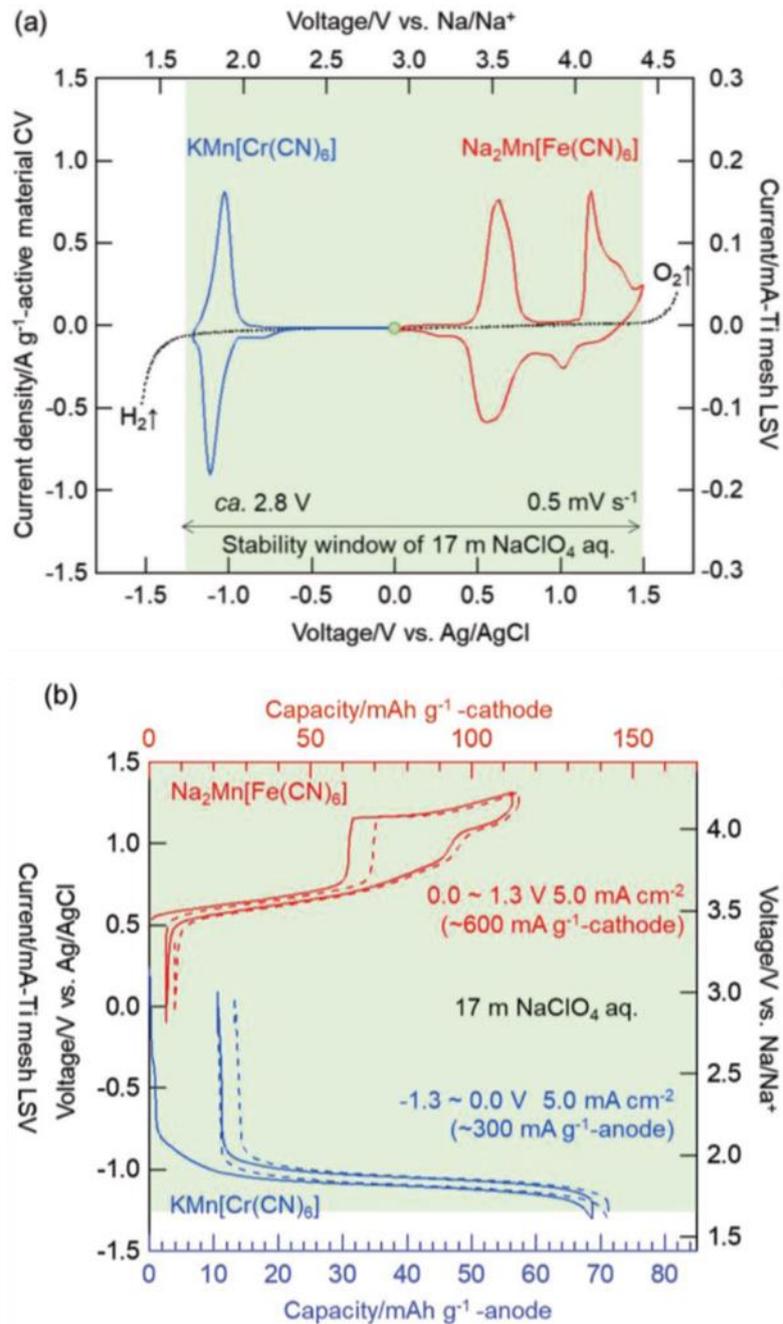
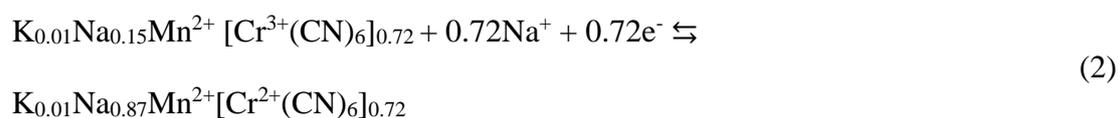
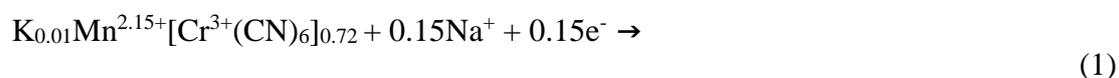


図 3-5 NMHCF と KMHCC の CV 曲線(a)と充放電プロファイル(b)

KMHCC 負極では約-1.0 V に対称な酸化還元ピークを観測したが、-0.8 V 付近にわずかに不可逆な還元ピークを観測した。図 3-5(b)に 17 m NaClO₄ 水溶液中における NMHCF//NTP ハーフセルおよび KMHCC//Zn ハーフセルの充放電プロファイルを示す。それぞれ Ag/AgCl に対して NMHCF 正極は 0.6 および 1.2 V 付近で電位平坦部を示し KMHCC 負極は-1.1 V で電位平坦部を示した。これらは NMHCF 正極では Fe²⁺/Fe³⁺のレドックス対と Mn²⁺/Mn³⁺のレドックス対に、KMHCC 負極では Cr²⁺/Cr³⁺のレドックス対に起因する Na⁺挿入脱離反応にそれぞれ対応している。KMHCC 負極における Mn の初期原子価数は Cr³⁺を含む K_{0.01}Mn[Cr(CN)₆]_{0.72}·2.01H₂O の電荷中性より 2.15 と推定できる。KMHCC 中のレドックス対である Mn^{2.15+}および 0.72Cr³⁺それぞれの 2 価への還元による理論放電容量はそれぞれ 17 および 80 mAh g⁻¹ で、全理論放電容量 97 mAh g⁻¹ 中、Cr²⁺/Cr³⁺レドックスの寄与は 82%と見積もられる。実際の 5.0 mA cm⁻²での初期充放電のクーロン効率は 84%であり、これは Cr のレドックス容量比とよく一致することから、-1.3~0 V の電位範囲では KMHCC 中の Cr が可逆的な充放電を担っており、Mn は不可逆的な充放電であることが推定された。KMHCC は下記(1)式に示す不可逆的な反応と下記(2)式に示す可逆的な反応により充放電していると考えられる。



3. 3. 3 NMHCF/17 m NaClO₄ aq./KMHCC フルセル特性

図 3-6(a)に 5 mA cm⁻²の電流密度で測定した NMHCF/17 m NaClO₄ aq./KMHCC

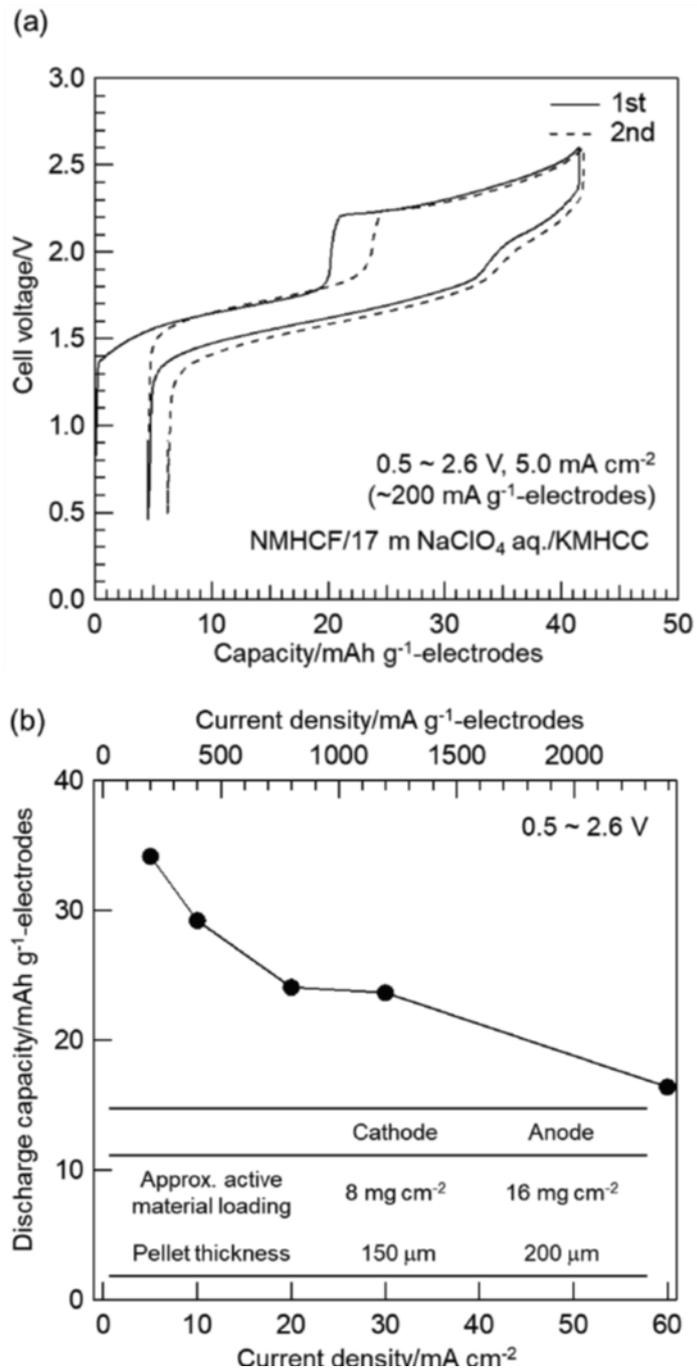


図 3-6 NMHCF/17 m NaClO₄ aq./KMHCC の充放電プロファイル(a)とレート特性(b)

構成のフルセルの充放電プロファイルを示す。全ての電位平坦部は高濃度な 17 m NaClO₄ 水溶液の電位窓拡大効果により拡大した範囲内で観測され、最も高い電位平坦部は 2.0~2.6 V の範囲であり、これは 17 m NaClO₄ 水溶液の電位窓のほぼ上限であった。正負極総重量当たりで初回放電容 33 mAh g⁻¹、平均放電電圧 1.7 V であり、報告されてる水系 Na イオン電池の中では過去最高の平均放電電圧を示した。また、図 3-6(b)に NMHCF/17 m NaClO₄ aq./KMHCC フルセルのレート特性を示した。作製したフルセルは良好なレート特性を有しており、例えば 60C (60 mA cm⁻², 2400 mA g⁻¹) の高速充放電でも 16 mAh g⁻¹ を維持した (1C は 1 mA cm⁻² または 40 mA g⁻¹)。一般的に、電極内における低い拡散性および電解質における低いイオン導電性は充放電プロファイルにおいて大きな過電圧を引き起こし、電極の利用効率低下の原因となる。したがって従来のリチウムイオン電池における電極の厚さは通常 100 μm に制限される。しかしながら、高濃度水系ナトリウムイオン電池におけるレート性能及び電極の充放電特性は 150~200 μm を超える厚い電極を用いても高いままであった。これらの結果は NaClO₄ を用いた高濃度水系電解質の高いイオン伝導率 (108 mS cm⁻¹) と、用いている NMHCF および KMHCC 電極のフレームワーク中の多数の格子間スペースによって実現される Na⁺ の急速拡散に起因すると考えられる。今回用いたシアノヘキサクロメートを含む系のエネルギー密度 (58 Wh kg⁻¹) は、現在報告されているヘキサシアノクロメートを含まない類縁体のエネルギー密度 (25 Wh kg⁻¹) と比べて 2 倍以上である²¹。

図 3-7(a)、(b)に NMHCF/17 m NaClO₄ aq./KMHCC 構成のフルセルの 5C (5 mA cm⁻²) と 30C (30 mA cm⁻²) におけるサイクル特性とクーロン効率を示す。これらの図より 5C でのサイクル特性は乏しく、30C でのサイクル特性は良好であり、そのクーロン効率をほぼ 100%維持することを示している。このフルセルでは 17

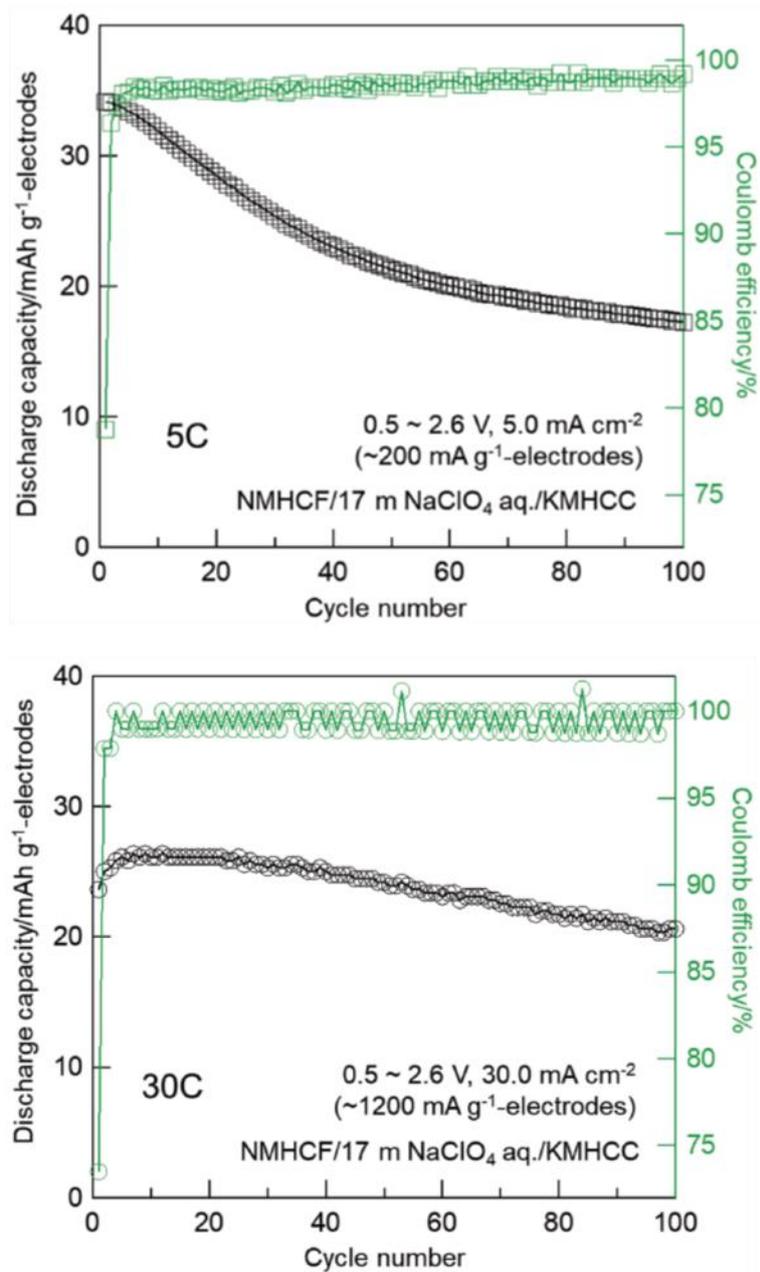


図 3-7 NMHCF/17 m NaClO₄ aq./KMhCC の 5C(a)と 30C(b)のサイクル特性

m NaClO₄ 水溶液の電位窓である 2.8 V に非常に近い 2.6 V まで充電されるので、低い電流密度で充放電する際には、微量ではあるが無視できないほどの水の電気分解が起こり、サイクル劣化に影響を与えると考えている。一方、これらの望ましくない副反応である水の電気分解は高い電流密度で充放電することでその影響を小さくすることができると考えられる。

NaF 被膜の形成によるサイクル安定化を目的として 17 m NaClO₄ 水溶液の代わりに 9 m NaTFSA 水溶液を電解液に用いて充放電を実施した。その充放電プロファイルとサイクル特性を図 3-8(a)、(b)に示す。9 m NaTFSA 水溶液を電解液に用いた際にはサイクル安定化効果は見られず、むしろサイクル特性は劣化した。飽和濃度の 9 m NaTFSA や 9 m NaOTf 水溶液では 21 m LiTFSA や 22 m LiOTf 水溶液と比べて濃度が低く、さらには被膜の主成分である NaF (約 4 wt%)²² は LiF (0.13 wt%)²³ と比べて溶解度が高い。結果として、9 m の高濃度であるが、NaF が電解液中に溶出し、副生成物の OH⁻ と F⁻ が塩基に弱いプルシアンブルー構造を破壊したと考えられる。NaClO₄ は爆発性の物質として知られているが、その水溶液はかなり安全で取り扱いやすい。低リスクで、より Na イオン電池に適した Na 塩に関する議論が M. Pasta らにより行われているが⁵、プルシアンブルー型電極材料を用いる水系 Na イオン電池に関しては NaTFSA や NaOTf などのフルオロアルキルスルホニル塩を使用することは困難であると考えられる。

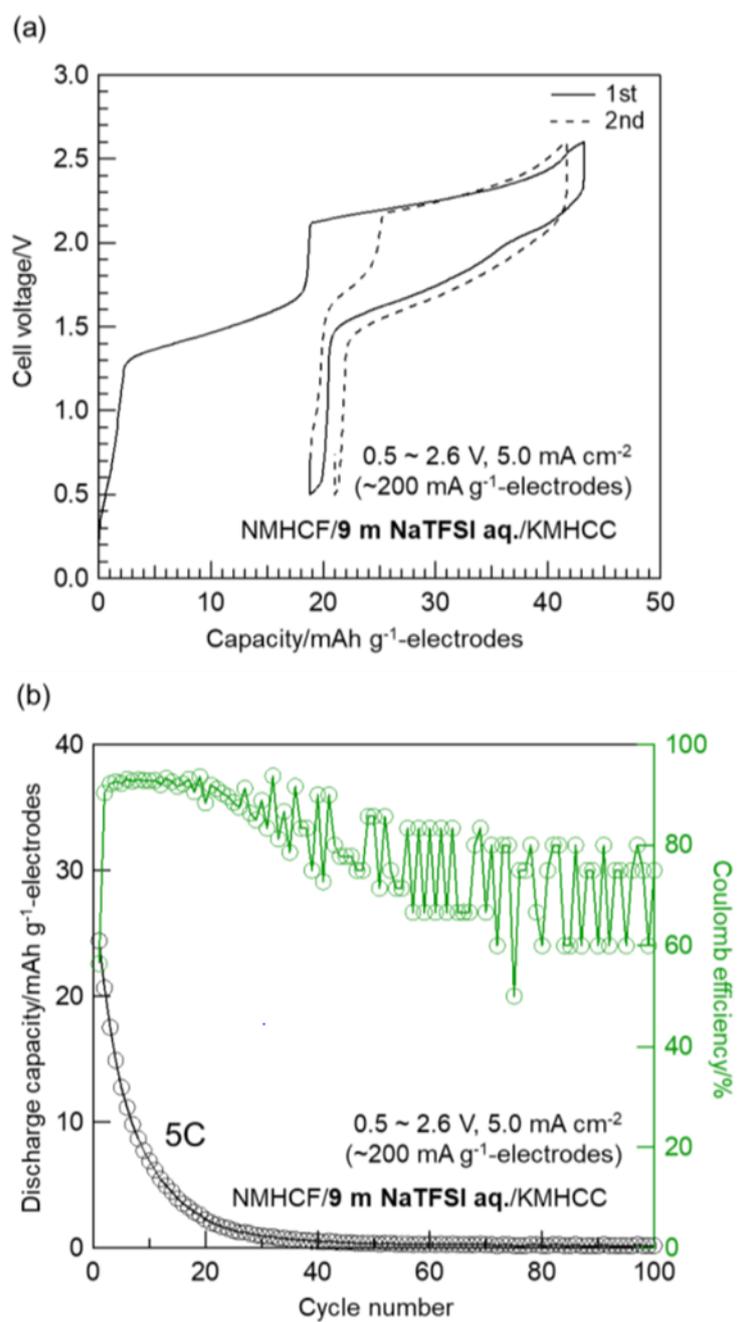


図 3-8 NMHCF/9 m NaOTf aq./KMhCC の充放電プロファイル(a)とサイクル特性(b)

3.4. 結論

NMHCF 正極、KMHCC 負極と高濃度な 17 m NaClO₄ 水溶液を電解液に用いることで作動電圧が 2 V を超える高電圧水系 Na イオン電池を実現した。作製した水系 Na イオン電池は高濃度な NaClO₄ 水溶液の高いイオン伝導度と Na⁺イオンの拡散が容易な NMHCF と KMHCC のオープンフレームワークにより良好なレート特性を示した。以上より、高濃度水系電解液を用いた NMHCF//KMHCC は、大型蓄電池の有望な候補となり得るといえる。

参考文献

1. D. Tevar and J. F. Whitacre, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) A870.
2. X. Wu, Y. Cao, X. Ai, J. Qian, and H. Yang, *Electrochem. Commun.*, **31** (2013) 145.
3. X. Wu, M. Sun, Y. Shen, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, *ChemSusChem*, **7** (2014) 407.
4. H. Qin, Z. P. Song, H. Zhan, and Y. H. Zhou, *J. Power Sources*, **249** (2014) 367.
5. 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.
6. X. Wu, M. Sun, S. Guo, J. Qian, Y. Liu, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, *ChemNanoMat*, **1** (2015) 188.
7. K. Nakamoto, Y. Kano, A. Kitajou, and S. Okada, *J. Power Sources*, **327** (2016) 327.
8. P. R. Kumar, Y. H. Jung, J. E. Wang, and D. K. Kim, *J. Power Sources*, **324** (2016) 421.
9. L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, and K. Xu, *Science*, **350** (2015) 938.
10. 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.
11. Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, and A. Yamada, *Nat. Energy*, **1** (2016) 16129.
12. S. Ko, Y. Yamada, K. Miyazaki, T. Shimada, E. Watanabe, Y. Tateyama, T. Kamiya, T. Honda, J. Akikusa, and A. Yamada, *Electrochem. Commun.*, **104** (2019) 106488.
13. K. Nakamoto, R. Sakamoto, M. Ito, A. Kitajou, and S. Okada, *Electrochemistry*, **85**, (2017) 179.

14. L. Suo, O. Borodin, Y. Wang, X. Rong, W. Sun, X. Fan, S. Xu, M. A. Schroeder, A. V. Cresce, F. Wang, C. Yang, Y.-S. Hu, K. Xu, and C. Wang, *Adv. Energy Mater.*, **7** (2017) 1701189.
15. R.-S. Ku"hnel, D. Reber and C. Battaglia, *ACS Energy Lett.*, **2** (2017) 2005.
16. L. Jiang, L. Liu, J. Yue, Q. Zhang, A. Zhou, O. Borodin, L. Suo, H. Li, L. Chen, K. Xu and Y. S. Hu, *Adv. Mater.*, **32** (2020) 1904427.
17. Q. Zheng, S. Miura, K. Miyazaki, S. Ko, E. Watanabe, M. Okoshi, C.-P. Chou, Y. Nishimura, H. Nakai, T. Kamiya, T. Honda, J. Akikusa, Y. Yamada, and A. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 14202.
18. M. H. Lee, S. J. Kim, D. Chang, J. Kim, S. Moon, K. Oh, K.-Y. Park, W. M. Seong, H. Park, G. Kwon, B. Lee, and K. Kang, *Mater. Today*, **29** (2019) 26.
19. C. Yuan, Y. Zhang, Y. Pan, X. Liu, G. Wang, D. Cao, *Electrochim. Acta*, **116** (2014) 404.
20. K. W. Nam, S. Kim, S. Lee, M. Salama, I. Shterenberg, Y. Gofer, J.-S. Kim, E. Yang, C. S. Park, J.-S. Kim, S.-S. Lee, W.-S. Chang, S.-G. Doo, Y. N. Jo, Y. Jung, D. Aurbach and J. W. Choi, *Nano Lett.*, **15** (2015) 4071.
21. Y. Orikasa, T. Masese, Y. Koyama, T. Mori, M. Hattori, K. Yamamoto, T. Okado, Z.-D. Huang, T. Minato, C. Tassel, J. Kim, Y. Kobayashi, T. Abe, H. Kageyama and Y. Uchimoto, *Sci. Rep.*, **4** (2014) 5622.
22. H. Foote, J. Schairer, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, (1930) 4202.
23. C. Stubblefield, R. Bach, *J. Chem. Eng. data*, **17** (1972) 491.

第4章

カオトロピック添加剤を用いた 水系 Na イオン電池用 高濃度電解液の開発

4.1. 緒言

水系 Na イオン電池は安全性、経済性、イオン伝導性に優れた二次電池として大型蓄電池への応用が期待されている。これまで通常の水系電解液の電位窓が 1.23 V と狭いことが高電圧な電池設計を困難にしていたが、1 章で紹介したように高濃度な 21 m LiTFSA 水溶液が広い電位窓を持つことが見出され¹、水系電池の高電圧化が可能となった。当研究室では Li 水溶液系のみならず、より安価な Na 水溶液系においても 17 m NaClO₄ もの高濃度水溶液にすることで、約 2.8 V まで電位窓を拡大できることを見出した²。本論文の 3 章ではこの電解液を用いて約 1.7 V の平均作動電圧で動作する Na₂Mn[Fe(CN)₆]/KMn[Cr(CN)₆]水系 Na イオン電池を作製したが³、電解液の電気分解を完全に抑制することができないため、サイクル特性が乏しかった。本論文の 2 章では電位窓の拡大した電解液を得るためにはすべての水分子がイオンに配位するほどの高濃度な電解液を作製することが有効であるという指針を得た⁴ため、本章では NaClO₄ 水溶液の電位窓のさらなる拡大を目的として、より高濃度な電解液の作製を試みる。

しかしながら、電解質の飽和溶解度は電解質ごとに決まっているため、飽和溶解度を超える濃度の電解液を作製することは困難である。最近では溶解度向上の手段として、PTFSA の非対称なカウンターアニオンの使用⁵や TEAOTf などの inert-cation の添加などが検討されているが⁶、これらはそれぞれイミド塩を使用することから高価であること、カチオン種とアニオン種が増えるため Na⁺イオン輸率が低下することなどが課題として残る。そこで本研究ではホフマイスター系列におけるカオトロピック添加剤に注目した。本添加剤は水分子の水素結合ネットワークに介在して溶質の溶解度を相乗的に増大させるもので、さまざまなイオン性化合物や中性有機化合物が知られている⁷。そのなかから比較的安価なものを選び、NaClO₄ 水溶液の飽和溶解度を向上させ得るものを探索したと

ころ尿素が極めて効果的であることを見出した。そこで本章では尿素と水と NaClO_4 からなる新規三元系高濃度水溶液の電気化学特性について調査した。

4.2. 実験

4.2.1. 尿素添加電解液の作製

NaClO₄ (Kishida Chemical Co., Ltd.) と尿素 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) は購入し、さらなる高純度化をせずにそのまま用いた。NaClO₄ 水溶液を調製する際には超純水 (Auto Pure WD501UV, Yamato Scientific Co., Ltd.) を用いた。尿素水溶液に対する NaClO₄ の溶解度を下記の手順により調査した。まず、0 ~ 30 m の任意の濃度の尿素水溶液を作製する。作製した尿素水溶液に 1 m に相当する量の NaClO₄ を加え、室温で混合することにより溶解した。完全に NaClO₄ が溶解した場合にはさらに 1 m 相当の NaClO₄ を添加し、NaClO₄ が溶け残るまでこの工程を続け、完全に溶解する最大濃度を NaClO₄ の溶解度とした。得られた電解液の電気伝導度を導電率メーター (SevenExcellence pH/Ion/Cond meter S475, METTLER TOLEDO Inc.) により測定した。

4.2.2. 電解液の構造解析

尿素添加 NaClO₄ 水溶液の溶液構造を調査するため、各濃度の尿素添加 NaClO₄ 水溶液の FT-IR 測定と X 線回折と組み合わせた EPSR モデリングによる解析を行った。FT-IR 測定は室温で FT-IR 分光計 (FT-IR 680 plus, JASCO Corporation) により実行した。各濃度の NaClO₄ 水溶液は直径 1 mm、厚み 0.01 mm のガラスキャピラリー (TOHO Co., Ltd.) に封入した。空セルと NaClO₄ 水溶液の X 線散乱強度は X 線回折分析計 (DIP301, Bruker AXS) を用い、常温、常圧条件下で測定した。X 線源は Mo 極 (50 kV, 200 mA, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) を用いた。得られた回折パターンはサンプルおよびキャピラリーの吸収補正後、空のガラスキャピラリーの強度をサンプルの強度から差し引いた。次に、実験データの漸近線を、大きな散乱ベクトル ($Q > 12.0 \text{ \AA}^{-1}$) での計算されたコヒーレント強度と比較すること

によって、減算された強度を電子単位に正規化した。溶液の構造関数 $i(Q)$ は、正規化された強度から溶液中のすべての原子からの独立散乱を差し引くことにより計算した。 Q の重み付き構造関数 $Q \cdot i(Q)$ をフーリエ変換することにより動径分布関数 (RDF) を得た。次に、後の EPSR モデリングに用いたコヒーレント散乱強度 $I^{coh}(Q)$ を式(1)により計算した。

$$I^{coh}(Q) = KI_{cor}(Q) - \sum n_i [I_i^{incoh}(Q)] \quad (1)$$

ここで、 K は正規化係数、 $I_{cor}(Q)$ は実験強度、 n_i は 1 つの水分子を含む化学量論的体積 V における i 番目の原子の数、 $I_i^{incoh}(Q)$ は、Cromer の論文⁸ から引用した原子 i の Breit-Dirac 反跳関数に対して補正された非干渉性散乱強度である。なお、回折データのすべての補正および処理は、プログラム KURVLR⁹ を用いて行った。

EPSR モデリングでは、測定試料濃度を再現するように単位セル中に水分子、 Na^+ イオン、 ClO_4^- イオンと尿素分子を表 4-1 のように配置した。各原子のパラメーターは水については SPC/E ポテンシャルを、 Na^+ イオンの値は Y. Zhou¹⁰ らの、 ClO_4^- イオンは D. T. Bowron¹¹ らの、尿素は A. K. Soper らの値¹² を用いた (表 4-2)。EPSR モデリングではまず、基準ポテンシャルを用いて系が平衡になるまで Monte Carlo 計算を 1 万回以上繰り返す。系が平衡に達した後、構造因子の差を用いて経験ポテンシャルを計算する。得られた経験ポテンシャルを用いて基準ポテンシャルを修正した後、新しいポテンシャルにより Monte Carlo 計算を続ける。モデル計算による構造因子と実験値が一致することを確認し、十分な統計量に達するまで Monte Carlo 計算を数万回繰り返し、構造情報を積算する。最終的に得られた構造からイオンの水和、イオン対とイオン-尿素間に関する二体相関

表 4-1 EPSR モデリングの単セルのセットアップ

Concentration of NaClO ₄ (m)	H ₂ O	Na ⁺	ClO ₄ ⁻	urea	Density / atoms Å ⁻³	Box size length (Å)
1	1000	18	18	324	0.10173	38.265
10	1000	180	180	324	0.09526	41.221
17	1000	306	306	324	0.09210	43.205
25	1000	450	450	324	0.08922	45.297

表 4-2 尿素添加 NaClO₄ 水溶液の EPSR モデリングのパラメーター

	O _w	H _w	Na	Cl	O _{Cl}	O _u	C	N	H _u
ε (kJ mol ⁻¹)	0.65	0.00	0.514	0.566	0.65	0.878	0.439	0.711	0.00
σ (Å)	3.16	0.00	2.29	4.19	3.16	2.96	3.75	3.25	0.00
mass	16	2.00	23	35.45	16	16	12	14	2.00
charge	-0.848	0.424	1.00	1.88	-0.72	-0.39	0.142	-0.39	0.333

関数、平均配位数を計算した。すべての計算はプログラム EPSR25¹³ を用いた。なお、詳細な X 線回折結果の解析手法と EPSR モデリングの計算方法は本論文の 2 章の実験項を参照されたい。

4. 2. 3. 尿素添加 NaClO₄ 水溶液の LSV 測定

作製した尿素添加 NaClO₄ 水溶液の電位窓を確認するため、リニアスイープポルタンメトリー (LSV) を実施した。LSV 測定には Ti メッシュ (Thank Metal Co., Ltd) を作用極および対極に用い、銀塩化銀電極 (Ag-AgCl/saturated KCl、RE-6、BAS Inc.) を参照極に用いた三電極式セルで行った。測定は Versastat 3 (AMETEK Inc.) で 0.5 mV s⁻¹ の走査速度で行った。なお、電流値が 10 μA 以下の範囲を電位窓とした。

4. 2. 4. NMHCF と KMHCC の合成

Na₂Mn[Fe(CN)₆] \cdot nH₂O (NMHCF) は共沈法によって合成した。ヘキサシアノ鉄(II)ナトリウム (Na₄Fe(CN)₆、Sigma-Aldrich)、過剰量の塩化ナトリウム (NaCl、Nacalai Tesque) を超純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 (MnCl₂ \cdot 4H₂O、Wako Pure Chemical Industries Ltd.) 水溶液を、上述の溶液に滴下し、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、沈殿物を得た。この沈殿物を一晩 100 °C で真空乾燥し緑白色の NMHCF を得た。KMn[Cr(CN)₆] \cdot nH₂O (KMHCC) は共沈法によって合成した。ヘキサシアノクロム(III)酸カリウム (K₃Cr(CN)₆、Sigma-Aldrich) を超純水に溶解させた。その後、塩化マンガン水溶液を、上述の溶液に滴下し、室温で 2 時間攪拌した。得られた分散液を遠心分離で沈殿物を得た。得られた沈殿物を水とエタノールで数回繰り返し洗浄を行った。洗浄後の沈殿物を一晩 120 °C で真空乾燥し

KMHCC を得た。NMHCF と KMHCC を XRD 分析 (XRD、50 kV and 300 mA、Cu-K α 、RINT-TTR III、Rigaku Corporation) により、同定を行った。NMHCF または KMHCC とアセチレンブラック (acetyleneblack, AB) を重量比にして 70:25 となるようにそれぞれ秤量し、乳鉢上で十分混合を行った。

4.2.5. 充放電試験

導電性改善処理を行った各活物質とポリテトラフルオロエチレン (Polyflon PTFE F-104、Daikin Industries, Ltd.) 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、 $\phi 3$ mm のコルクボーラーで打ち抜き、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。

電解液に尿素添加した NaClO₄ 水溶液を用いた。Ag/AgCl を参照極に用い、NMHCF を作用極に用い、対極には活性炭 (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) 電極を用いた三極式ビーカーセル (ハーフセル) を大気下で作製した。また NMHCF 正極と KMHCC 負極を用いて二極式ビーカーセル (フルセル) を大気化で作製した。この時、NMHCF 正極と KMHCC 負極の容量比が 1:1 となるように重量比を 1:1 とした。

4.3. 結果と考察

4.3.1. 尿素添加 NaClO₄ 水溶液の溶解度

図 4-1(a)に尿素水溶液の濃度に対する NaClO₄ の溶解度をプロットした図を示す。尿素を含まない場合には NaClO₄ の飽和溶解度は約 17 m であるが、尿素を含む場合には NaClO₄ の溶解度は増加することが明らかになった。尿素有量が増加するにつれ NaClO₄ の溶解度も増加し、尿素が 18 m の濃度の時に NaClO₄ は 25 m で最高濃度となった。一方で、尿素が 18 m 以上の濃度では NaClO₄ の溶解度は減少した。図 4-1(b)に NaClO₄ の最大濃度である 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液における NaClO₄、尿素と水の量と混合後の高濃度電解液の写真を示している。水に対して多量の溶質が溶解しており、混合後も流動性を保った液体状態であることがわかる。この濃度における NaClO₄、尿素、水分子のモル比は 1 : 0.72 : 2.2 であり、17 m NaClO₄ 水溶液における NaClO₄ と水分子のモル比 (1 : 3.3) と比べて Na⁺イオン 1 個あたりの水分子の数が減少している。図 4-2(a)に尿素有または含有しない NaClO₄ 水溶液の濃度と電気伝導度の関係を示している。なお、尿素含有水溶液の尿素濃度は 18 m で一定である。尿素有または含有しない NaClO₄ 水溶液では濃度が増加するにつれて、電気伝導度が増加し、5~7 m で最大となる。それ以降は濃度が増加するにつれ電気伝導度が減少するが、17 m においても約 120 mS cm⁻¹ の高い電気伝導度を示す。一方、尿素有 18 m 含む場合は、尿素有または含有しない系と比べて、同じ NaClO₄ 濃度においても電気伝導度が半分以下になることが明らかになった。また、NaClO₄ 濃度が 10 m 以上では電気伝導度が低下し、25 m では約 30 mS cm⁻¹ であった。この値は 17 m NaClO₄ 水溶液と比べて低いが、非水系電解液¹⁴ (6.5 mS cm⁻¹: 1 M NaClO₄ in PC) と比べて高いため、非水系よりも高いレート特性を示すことが可能である。図 4-2(b)に尿素有または含有しない NaClO₄ 水溶液の濃度と粘度の関係を示している。尿素有

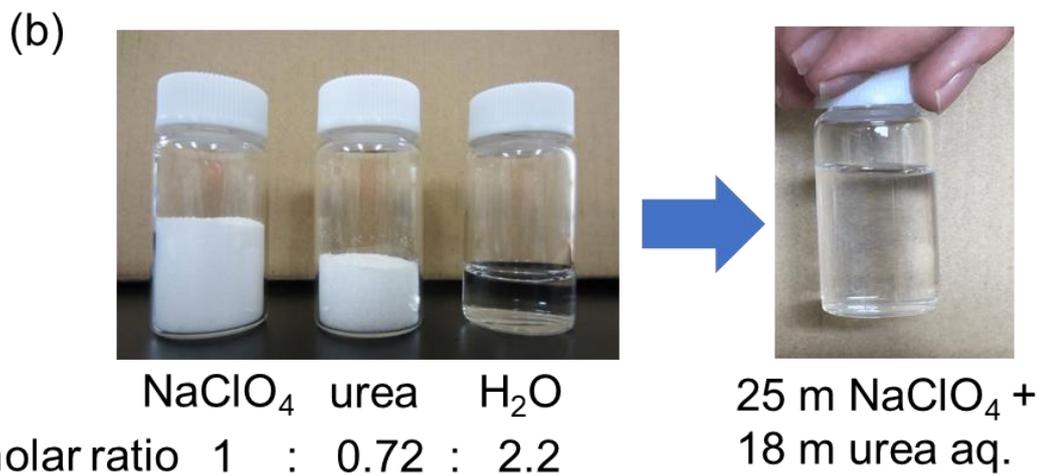
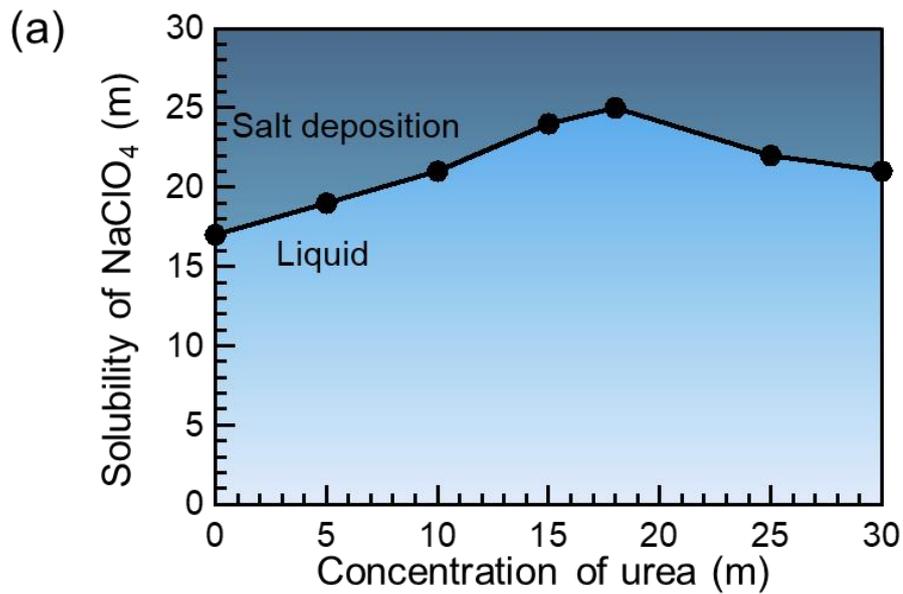


図 4-1 (a) NaClO_4 と尿素の溶解度の関係、(b) 25 m NaClO_4 + 18 m 尿素水溶液を作製する時の NaClO_4 、尿素と水の量

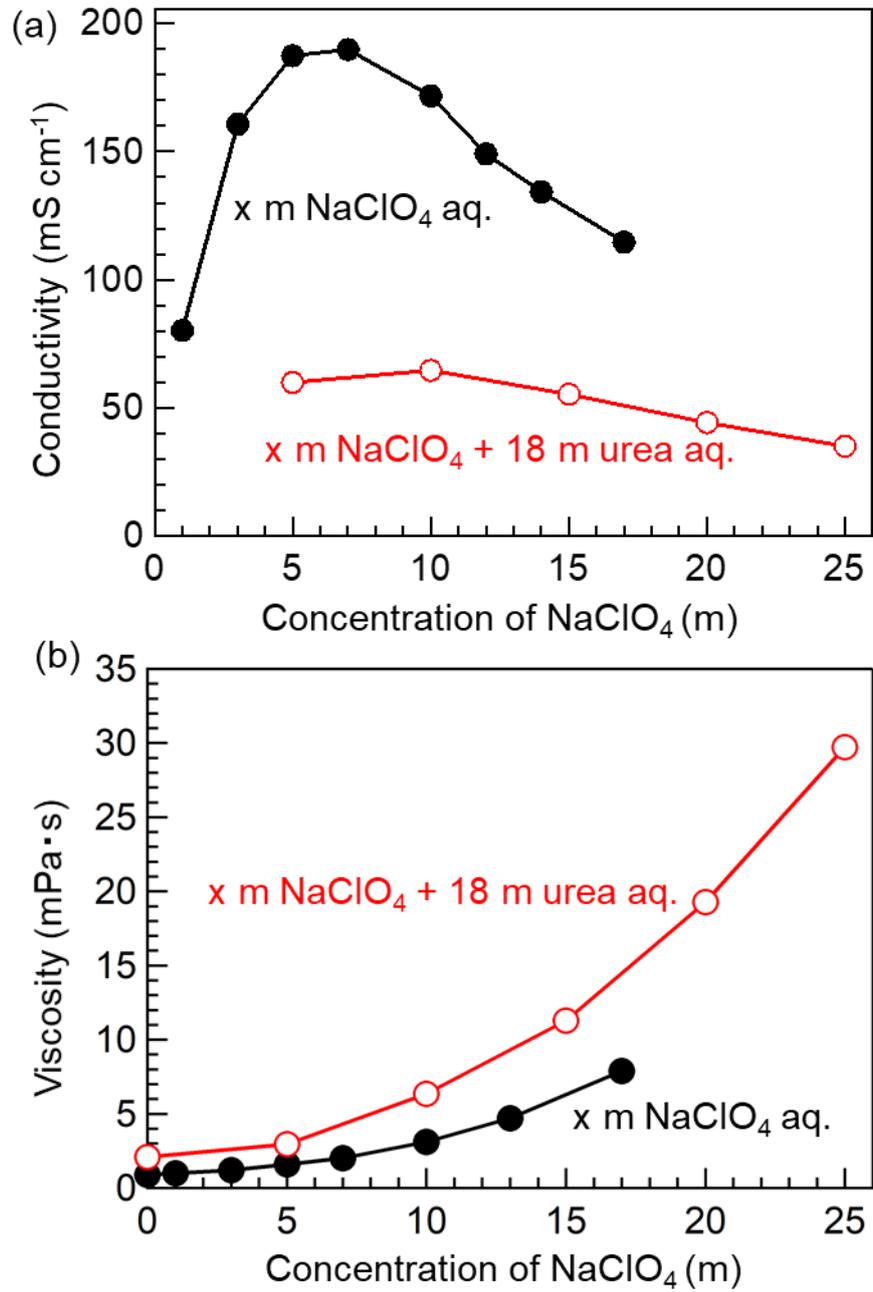


図 4-2 NaClO₄ 水溶液と尿素添加 NaClO₄ 水溶液の濃度と(a)電気伝導度の関係と(b)粘度の関係

含有する系では含有しない系に比べて粘度が増加し、最大濃度の 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液では 30 mPa·s となり、17 m NaClO₄ 水溶液 (7.9 mPa·s) と比べ、粘度が 3 倍以上増加したことが明らかになった。

4.3.2. 尿素添加 NaClO₄ 水溶液の溶液構造解析

尿素添加 NaClO₄ 水溶液の H₂O 分子周辺の構造変化を明らかにするため、FT-IR 分光分析により O-H 伸縮振動モードのスペクトル変化を調査した。図 4-3 に 17 m NaClO₄ 水溶液と様々な濃度の尿素添加 NaClO₄ 水溶液の IR スペクトルを示す。18 m 尿素水溶液では 3200 cm⁻¹ 付近に水の O-H 結合の伸縮振動に由来するピークが観測され、水分子は水素結合によりクラスターを形成していることを示している。また、3400 と 3500 cm⁻¹ 付近に尿素の N-H 結合の伸縮振動に由来するピークが観測された。一方、10 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液、25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液では NaClO₄ 濃度が増加するにつれて、3200 cm⁻¹ のピークが減少し、Na⁺イオンの水和に由来する 3600 cm⁻¹ のピークが増大した^{15,16}。このことから NaClO₄ の濃度が増加するにつれて水分子間の水素結合が切れ、水分子は Na⁺イオンに配位する状態が支配的となることが推察される。

続いて電解液中の Na⁺イオン周りの局所構造を理解するため、EPSR モデリングを実施した。得られた尿素添加 NaClO₄ 水溶液の X 線回折結果から算出した構造因子と EPSR で再現した構造因子を図 4-4(a)に示す。EPSR 解析には Q が 12 Å 以下における構造因子を用いた。いずれの濃度においてもピーク位置は実験値と一致しており、EPSR 結果は実験値を良く再現している。得られた構造因子をフーリエ変換して得られた全動径分布関数を図 4-4(b)に示す。こちらも EPSR 計算と実験値は良く一致していると言える。

図 4-5(a)に EPSR モデリングから得られた各濃度の尿素添加 NaClO₄ 水溶液の

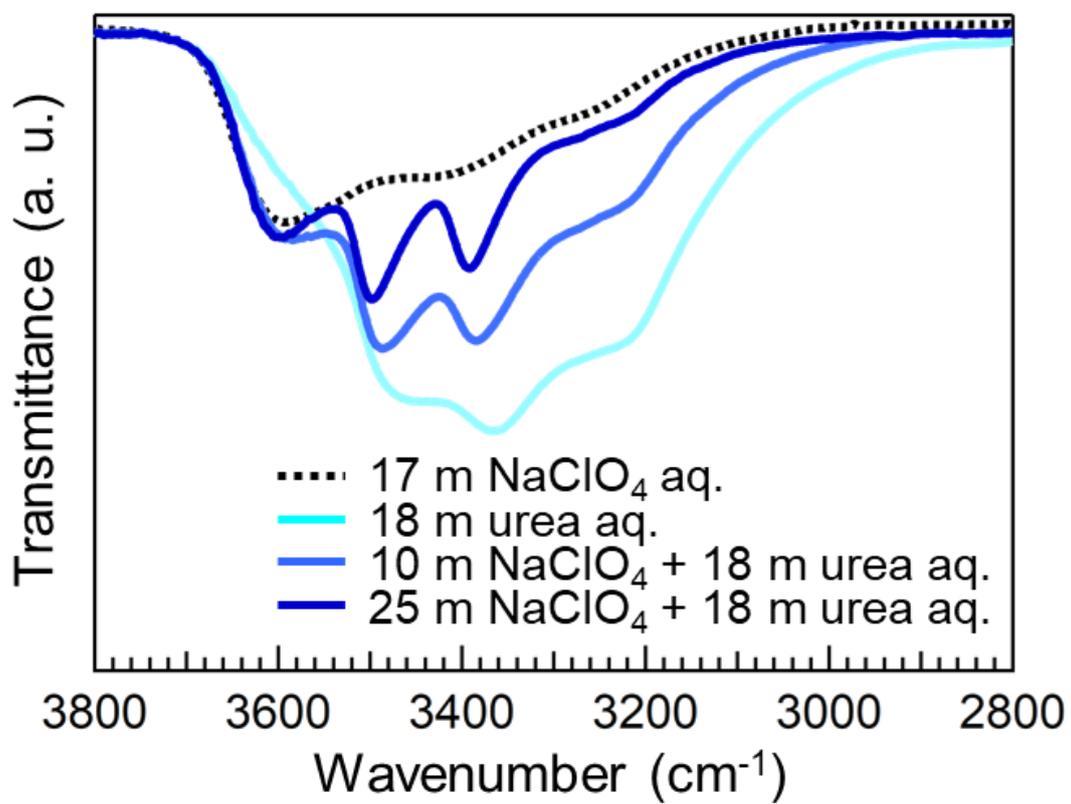


図 4-3 NaClO₄ 水溶液と尿素添加 NaClO₄ 水溶液の FT-IR スペクトル

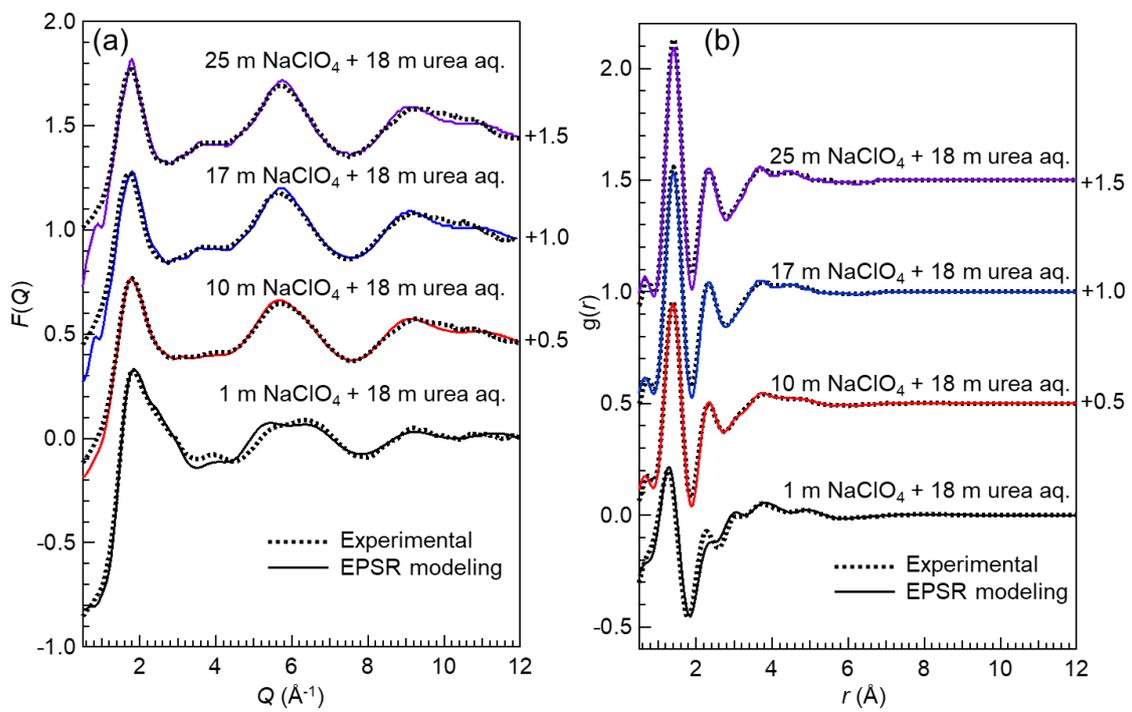


図 4-4 EPSR から算出した様々な濃度の尿素添加 NaClO₄ 水溶液の(a)構造因子と(b)動径分布関数

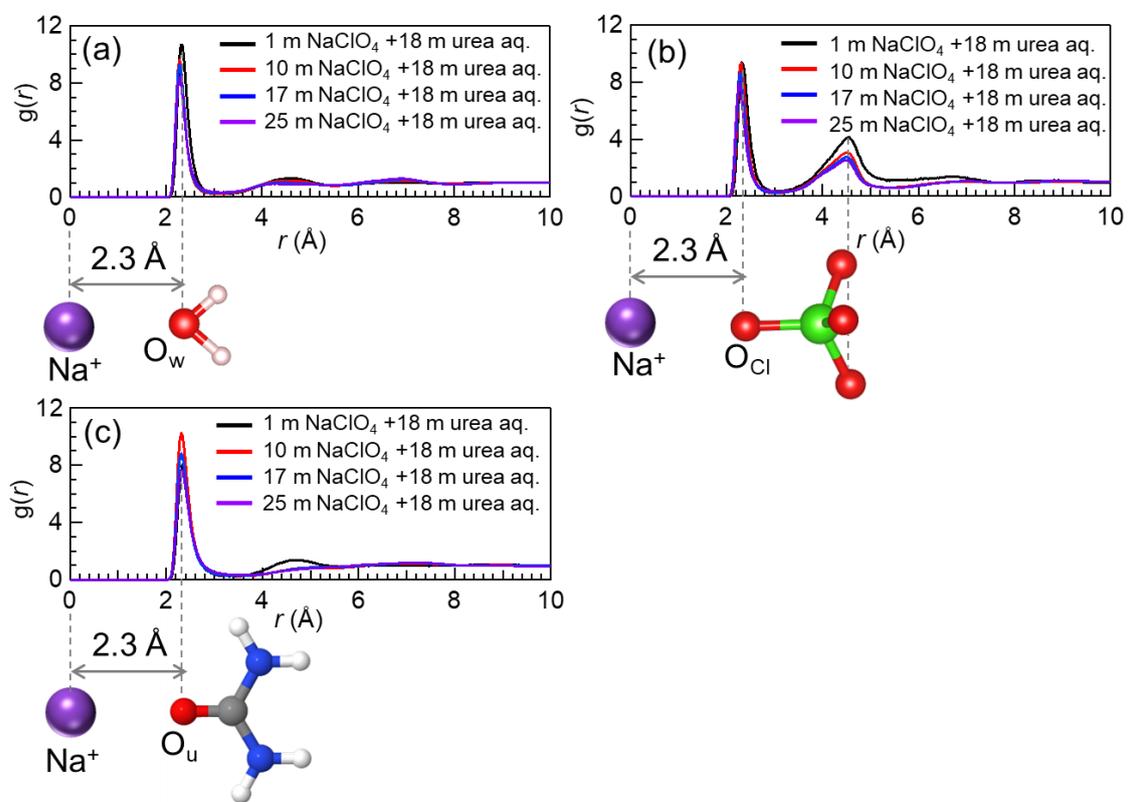


図 4-5 EPSR から算出した(a) Na^+ - O_w 、(b) Na^+ - O_{Cl} と(c) Na^+ - O_u の二対相関関数

Na^+ イオンと水分子の酸素原子 (Na^+-O_w) 間の二体相関関 $g(r)$ を示す。 Na^+-O_w は NaClO_4 濃度によらず、第一ピークは約 2.3 \AA で一定であり、 Na^+ イオンに水分子が配位していることが示唆される。なお、 Na^+ イオンに配位する水分子の距離は尿素添加のない 17 m NaClO_4 水溶液の系のもものと一致する。一方、 $1 \text{ m NaClO}_4 + 18 \text{ m}$ 尿素水溶液では 4.6 \AA 付近に第二近接ピークが見られるが、 NaClO_4 濃度の増加に伴いピークが減衰した。このピークは Na^+ イオンに配位している水分子と水素結合している水分子と考えられ、低濃度では水分子間の水素結合が多く形成されるが、高濃度では水分子間の水素結合の数が減少していることを示している。図 4-5(b)に Na^+ イオン周りの ClO_4^- イオンの酸素原子間 ($\text{Na}^+-\text{O}_{\text{Cl}}$) の二体相関関数を示す。第一ピークと第二ピークは 2.3 \AA と 4.5 \AA にそれぞれ観測された。これらのピークはイオン対を形成している ClO_4^- イオンの酸素原子の中で Na^+ イオンに配位しているものが 2.3 \AA 、配位していないものが 4.5 \AA の距離に対応している。図 4-6(c)に Na^+ イオンと尿素分子の酸素原子間 (Na^+-O_u) の二体相関関数を示す。 Na^+-O_w と $\text{Na}^+-\text{O}_{\text{Cl}}$ と同様に NaClO_4 濃度によらず第一近接ピークは 2.3 \AA で一定であった。このことは Na^+ イオンに尿素分子が配位していることを示している。そのため、水分子だけでなく尿素分子も NaClO_4 を溶解させる溶媒として機能していることから、尿素を添加することにより NaClO_4 の溶解度が向上したと考えられる。

続いて、得られた二体相関関数から Na^+ イオン周りの水分子、 ClO_4^- イオン、尿素イオンの平均配位数を算出した。結果を図 4-6 に示す。 1 m から 25 m に NaClO_4 濃度が増加するにつれて Na^+-O_w と Na^+-O_u は 4.0 から 1.9 と 1.3 から 0.8 にそれぞれ減少し、一方で $\text{Na}^+-\text{O}_{\text{Cl}}$ は 0.3 から 3.0 に増加した。なお、 NaClO_4 濃度の増加に伴う Na^+-O_w と $\text{Na}^+-\text{O}_{\text{Cl}}$ の平均配位数の増減の傾向は、尿素を含有しない NaClO_4 水溶液の系と一致する。また、 $25 \text{ m NaClO}_4 + 18 \text{ m}$ 尿素水溶液と 17 m

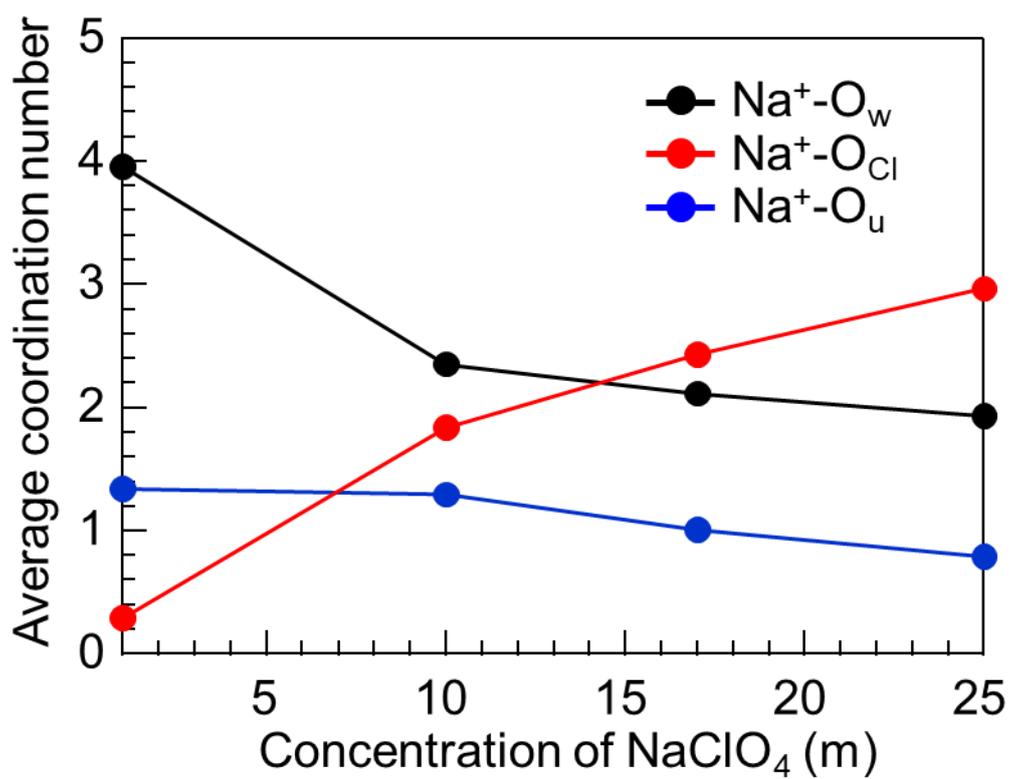


図 4-6 尿素添加 NaClO₄ 水溶液の濃度と Na⁺-O_w、Na⁺-O_{Cl} と Na⁺-O_u の平均配位数の関係

NaClO₄ 水溶液の Na⁺イオンと水分子のモル比は 1:2.2 と 1:3.3 とそれぞれ計算される。この Na⁺イオンと水分子のモル比と Na⁺-O_w の平均配位数との差から Na⁺イオンに配位していないフリーな水分子の数を概算することができ、25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液と 17 m NaClO₄ 水溶液ではそれぞれ 0.3 と 0.5 と算出された。この結果から尿素添加による NaClO₄ 濃度の増加により、電解液中のフリーな水分子を完全に無くせないまでも、減少させることが可能であることが明らかになった。

続いて、電解液中における水分子と尿素分子の水素結合状態を調査した。図 4-7(a)、(b)、(c)に水分子の水素原子(H_w)と水分子、ClO₄⁻イオン、尿素分子の酸素原子間の二体相関関数をそれぞれ示す。それぞれ濃度によらず、第一ピークは約 2 Å に観測され、水素原子は各分子の酸素原子に配位されていることが明らかになった。一般的に H⁺⋯O 間の距離が 2.45 Å 以下で、O-H⁺⋯O 角が 30° 以下であれば水素結合とみなせるため¹⁷、水分子は水素結合を形成する可能性が示唆された。しかし、二体相関関数からは角度の情報が得られないため、水素結合の形成を証明できないが、後述するスナップショットから水素結合の形成が確認できる。また、図 4-7(d)、(e)、(f)に尿素分子の水素原子(H_u)と水分子、ClO₄⁻イオン、尿素分子の酸素原子間の二体相関関数をそれぞれ示す。こちらも濃度によらず、第一ピークは約 2 Å に観測されたため、尿素分子においても水素結合が形成されている可能性が示唆された。EPSR モデリングからシミュレートされた系のスナップショットからより直感的に水素結合の有無について知ることができる。図 4-8 に 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液の EPSR モデリングの平衡後のスナップショットを示している。赤の破線は水分子の関与する水素結合、青の破線は尿素分子の関与する水素結合を示している。なお、水素結合描写の条件は H⁺⋯O 間の距離が 2.5 Å 以下かつ O-H⁺⋯O 角もしくは N-H⁺⋯O 角が 30° 以下としている。

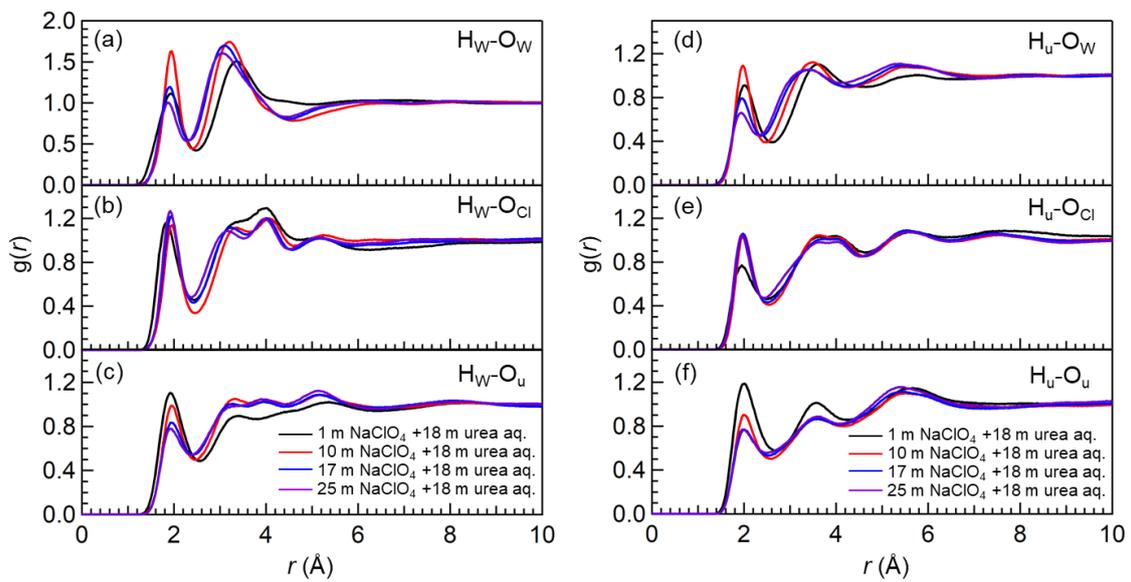


図 4-7 EPSR から算出した(a) H_W - O_W 、(b) H_W - O_{Cl} 、(c) H_W - O_u 、(d) H_U - O_W 、(e) H_U - O_{Cl} 、(f) H_U - O_u の二体相関関数

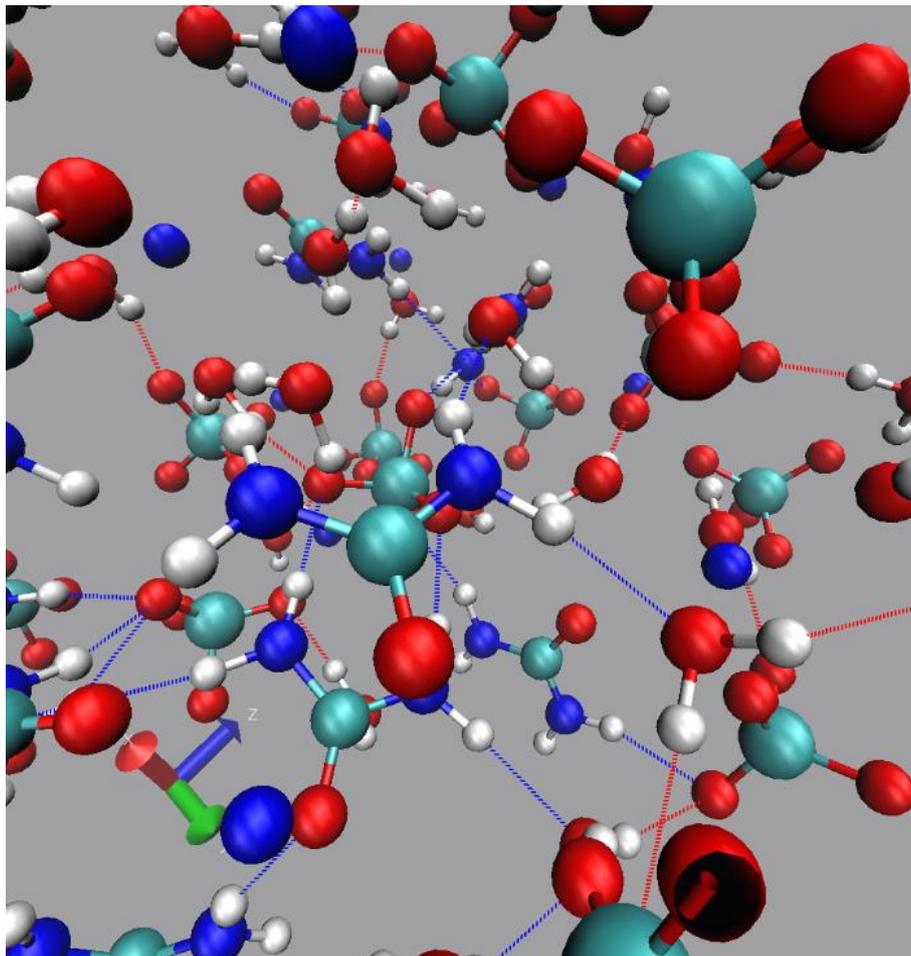


図 4-8 EPSR から算出した 25 m NaClO_4 + 18 m 尿素水溶液のシミュレーションボックスのスナップショット

このスナップショットから水溶液中のほとんどの分子が水素結合に関与していることが示唆された。Y. Ding らは尿素添加による尿素-溶質間の水素結合の形成が、水溶液中において溶質の溶解度を向上させる推進力になると報告している¹⁸。そのため、尿素添加による NaClO₄ の溶解度向上の理由として、尿素分子による水素結合の形成も一つの要因として考えられる。

4.3.3. 尿素添加 NaClO₄ 水溶液の LSV 結果

図 4-9 に Ti メッシュを電極に用いて測定した 18 m 尿素水溶液、17 m NaClO₄ 水溶液、25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液の LSV 曲線を示す。18 m 尿素水溶液では約 1.4 V vs. Ag/AgCl に酸化電流が、約-0.8 V vs. Ag/AgCl に還元電流が観測され、その電位窓は 2.2 V であった。この値は低濃度な 1 m NaClO₄ 水溶液の電位窓 (1.9 V) と近い²ため、高濃度な尿素水溶液では電位窓はほとんど拡大していないことが示唆される。一方、25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液では酸化電流が 1.7 V vs. Ag/AgCl に、還元電流が-1.4 V vs. Ag/AgCl に観測され、NaClO₄ の塩濃度増加により酸素発生反応と水素発生反応がそれぞれ抑制されることがわかった。電位窓は約 3.1 V と算出され、これは 17 m NaClO₄ 水溶液よりも広い。

4.3.4. NMHCF のハーフセル特性

図 4-10(a)に 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液と 17 m NaClO₄ 水溶液中で測定した NMHCF の充放電プロファイルを示す。両者とも 0.6 V vs. Ag/AgCl および 1.2 V vs. Ag/AgCl 付近に電位平坦部を観測した、これらは Fe²⁺/Fe³⁺と Mn²⁺/Mn³⁺のレドックス対に起因する Na⁺イオン挿入脱離反応にそれぞれ対応している。17 m NaClO₄ 水溶液では初回可逆容量が 118 mAh g⁻¹であるのに対して、25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液では 104 mAh g⁻¹に減少した。さらに、尿素添加により過電圧

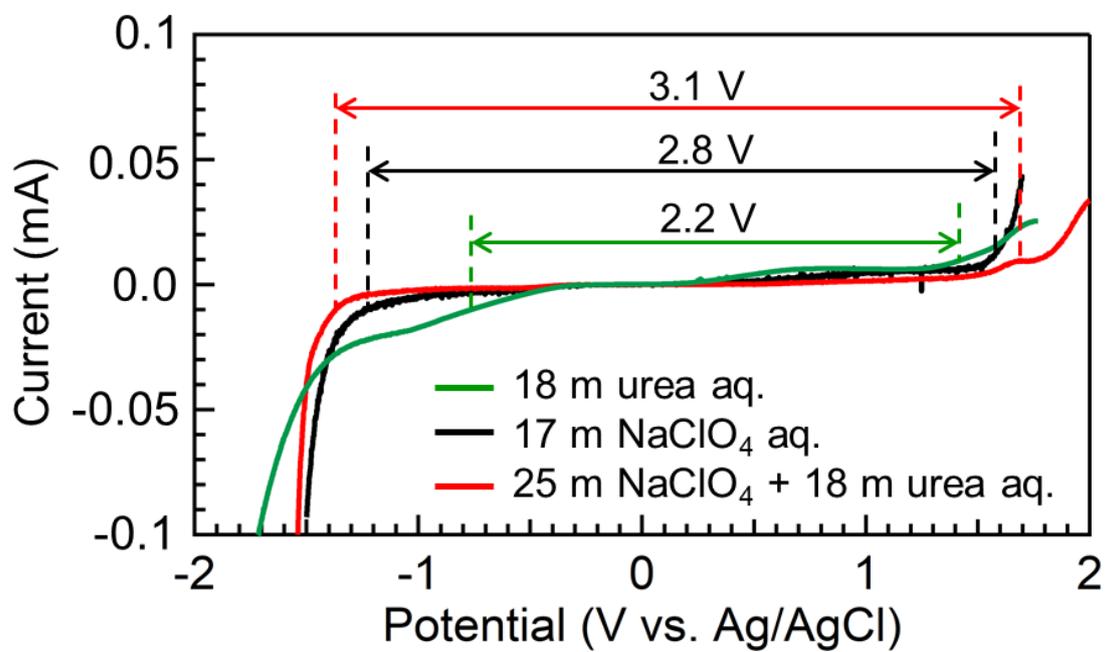


図 4-9 18 m 尿素水溶液、17 m NaClO₄ 水溶液と 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液の LSV 曲線

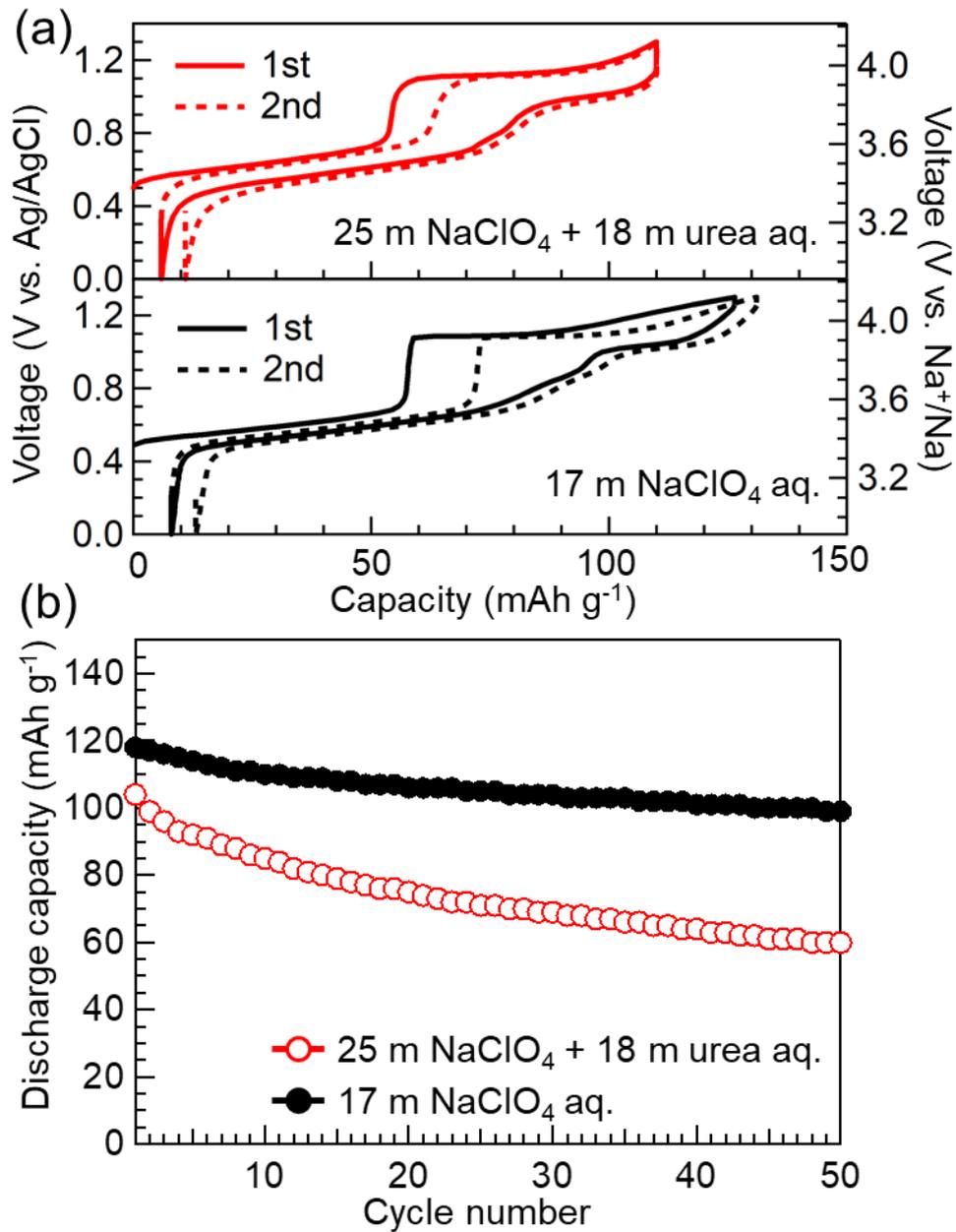


図 4-10 17 m NaClO₄ 水溶液と 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液で測定した NMHCF の(a)充放電プロファイルと(b)サイクル特性

が増加した。これらは尿素添加により電気伝導度が低下したためと考えられる。図 4-10(b)にそれぞれの電解液で測定した NMHCF のサイクル特性を示す。17 m NaClO₄ 水溶液では良好なサイクル特性を示す一方で、25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液ではサイクル特性が乏しいことが明らかになった。

尿素添加した電解液でサイクル劣化が顕著であった原因を調査するため、充放電前後の電解液の pH を測定した。表 4-3 に測定結果をまとめている。測定サンプルは充放電前、0.9 V まで充電後、1.3 V まで充電後、0.7 V まで放電後、0.2 V まで放電後の電解液である。17 m NaClO₄ 水溶液では初期状態は pH 値が 5 とわずかに酸性であり、0.9 V までの充電では pH は変化しないが、1.3 V に充電後は pH 値が 0.5 に低下した²。これは電極表面上で水分子のわずかな酸化分解により H⁺が生成したためと考えられる。その後の放電過程においても電解液は酸性に維持されている。一方、25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液では初期状態で pH 値がほぼ 7 で中性であり、0.9 V までの充電過程で pH は変化しない。1.3 V に充電した際には pH 値が 4 まで低下するが、17 m NaClO₄ 水溶液の場合と比べて酸性に大きくシフトしないことが分かった。これは以下の尿素的加水分解によると考えられる。まず、1.3 V に充電した際にわずかに水分子が酸化分解し、H⁺を生成、電極表面近傍で pH が低下する((2)式)。尿素は pH が 6.2 以下で (3)式のように加水分解することが知られており¹⁹、電極表面で加水分解することで(2)式で生成した H⁺を消費する。以上のように尿素的加水分解が緩衝液のような機能を示すため、充電過程で pH の変化が小さかったと考えられる。



表 4-3 各充放電状態における電解液の pH

State of charge on the first cycle	pH	
	17 m NaClO ₄ aq. ^[2]	25 m NaClO ₄ + 18 m urea aq.
Initial state	5	7.1
Charged up to 0.9 V	5	7.0
Charged up to 1.3 V	0.5	4.0
Discharge down to 0.7 V	0.8	4.6
Discharge down to 0.2 V	0.8	4.8

横山らは水の電気分解に伴う電極近傍の局所的な pH 変化が水系電解液の電位窓に影響を与えることを指摘している²⁰。(1)式の反応の酸素発生電位(E_{OER})はネルンスト式から(4)式のように記載でき、pH に応じて変化する。すなわち、pH が低下すると酸素発生電位は高くなる。

$$E_{OER} = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{F} pH \quad (4)$$

17 m NaClO₄ 水溶液では充電過程で pH が 5 から 0.5 に変化し、酸素発生電位は約 0.27 V 高くなるため、電位窓が高電位側にシフトする。一方、尿素添加した電解液では pH は 7 から 4 へと変化するため、酸素発生電位は約 0.18 V しか上昇せず、pH の変化にともなう電位窓のシフトが小さい。したがって、尿素添加した電解液では pH の変化が抑制されるため、高電位側で電位窓が拡大せず、水の酸化分解が顕著となり、サイクル劣化したと考えられる。

一方で、pH が変化しない 0.9 V 以下の電位範囲における NMHCF の充放電特性を調査した。NMHCF の充放電プロファイルとサイクル特性を図 4-11(a)と(b)に示す。両電解液とも 0 V ~ 0.8 V の電位範囲で可逆に充放電しており、可逆容量は両者とも約 60 mAh g⁻¹であった。また、両者とも優れたサイクル特性を示すことが明らかになった。そのため、尿素添加した電解液では pH が極端に酸性にシフトしない条件であれば、安定に充放電できることが示唆された。

4.3.5. NMHCF//KMhCC フルセル特性

図 4-12(a)と(b)に 17 m NaClO₄ 水溶液と 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液を用いた NMHCF//KMhCC のフルセル特性とサイクル特性を示す。充放電試験は 0~2 V の電位範囲、5 mA cm⁻² の電流密度で行った。両電解液とも可逆に充放電して

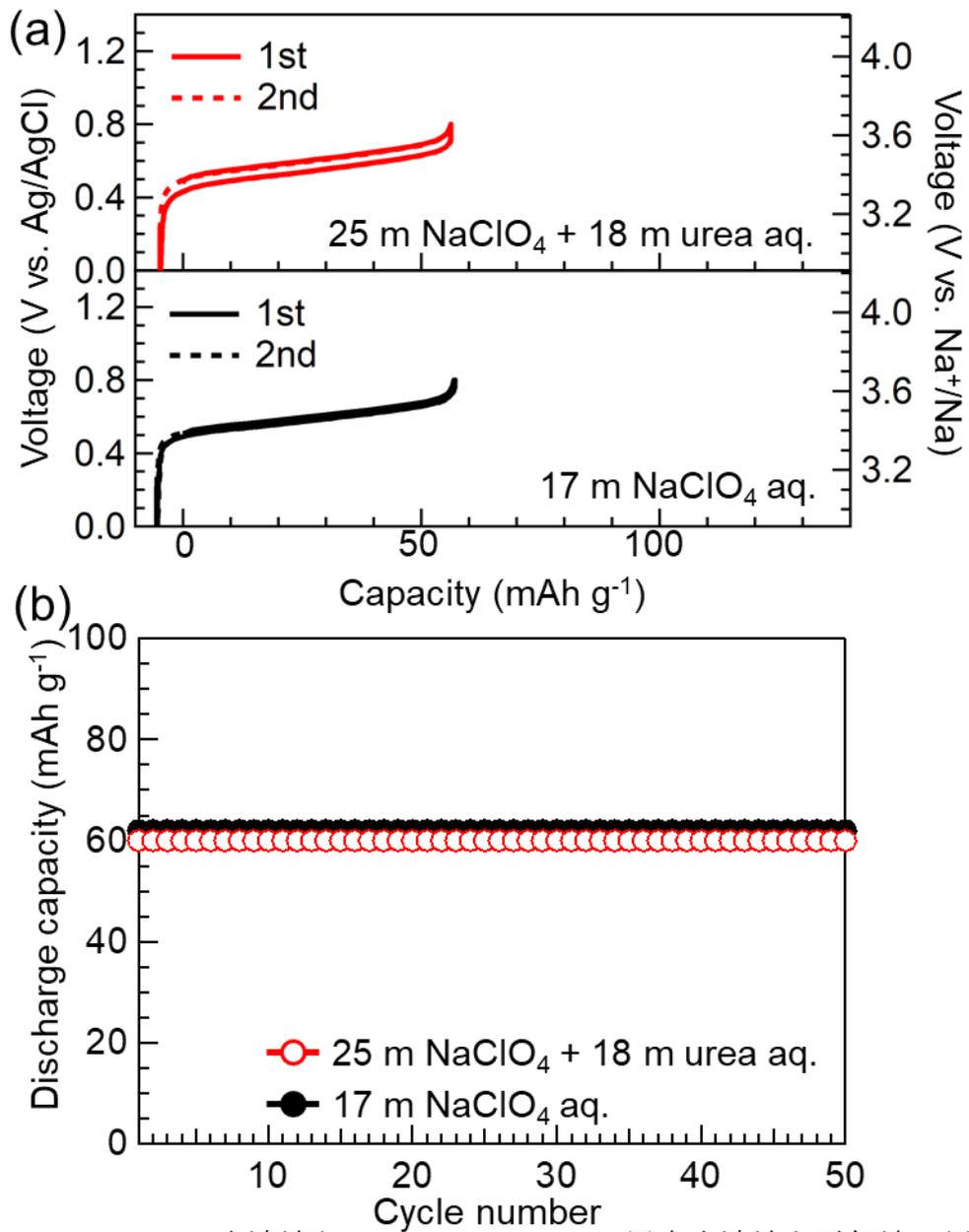


図 4-11 17 m NaClO₄ 水溶液と 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液を電解液に用い、0~0.8 V の電位範囲で測定した NMHCF の(a)充放電プロファイルと(b)サイクル特性

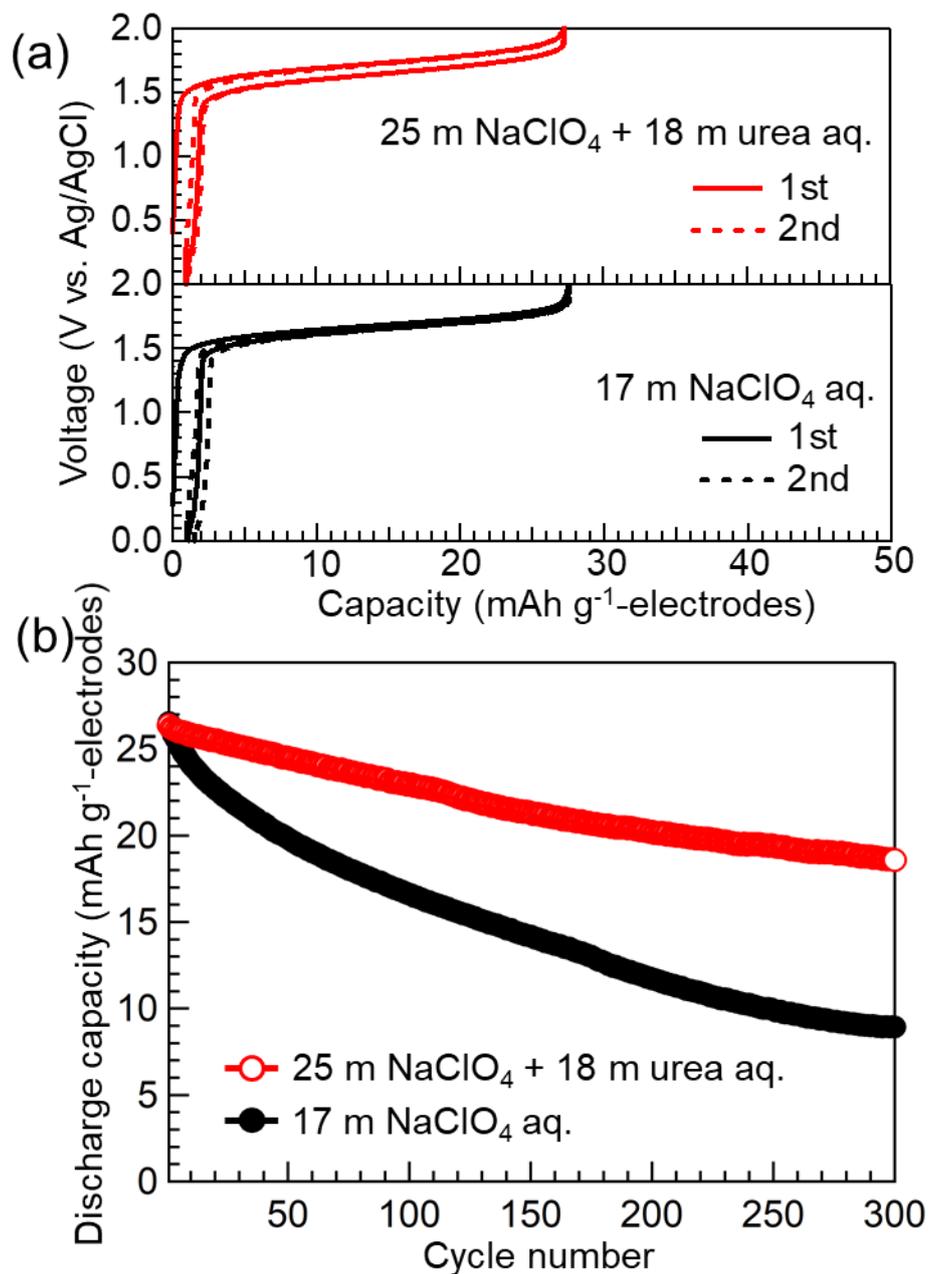


図 4-12 17 m NaClO₄ 水溶液と 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液を電解液に用い、0~2 V の電位範囲で測定した NMHCF//KMhCC の(a)充放電プロファイルと (b)サイクル特性

おり、初回可逆容量は両者とも 26 mAh g^{-1} であった。平均放電電圧は 1.6 V であり、水の電位窓である 1.23 V を超える高電圧な水系 Na イオン電池であることが明らかになった。また、 17 m NaClO_4 水溶液を用いた際には 300 サイクル後には初回可逆容量の 34% を維持していることが分かった。一方で、 $25 \text{ m NaClO}_4 + 18 \text{ m}$ 尿素水溶液を用いた際の 300 サイクル後における容量維持率は 71% であり、尿素添加により高濃度化した電解液では良好なサイクル特性を示すことが明らかになった。 17 m NaClO_4 水溶液を用いた系において、NMHCF 正極は電解液の電位窓の上限電位 ($1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) よりもかなり低い電位 ($0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) で充放電するが、KMhCC 負極は電位窓の下限電位 ($-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) に近い電位 ($-1.1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) で充放電することから、負極上でわずかな水の還元分解が起こり、サイクル劣化に影響を与えたと考えられる。一方、 $25 \text{ m NaClO}_4 + 18 \text{ m}$ 尿素水溶液の電位窓の下限電位は $-1.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ のため、負極上での水の電気分解の影響が小さいと推察される。この負極上の電解液の電気化学安定性は電解液の pH と SEI 被膜に起因すると考えられる。 $25 \text{ m NaClO}_4 + 18 \text{ m}$ 尿素水溶液は 17 m NaClO_4 水溶液よりも pH が高いため、ネルンスト式より水の還元分解電位が低電位側にシフトし、負極上で水の還元分解が起こりにくくなると考えられる。また、本論文の 2 章で高濃度 NaClO_4 水溶液を電解液に用いた際に負極表面に Na_2CO_3 の SEI 被膜が形成されることを報告したが、電解液中に尿素が存在する場合には尿素の分解生成物を主成分とする SEI 被膜が形成されることも報告されている²¹。そのため、 $25 \text{ m NaClO}_4 + 18 \text{ m}$ 尿素水溶液では 17 m NaClO_4 水溶液よりも多様な SEI 被膜が形成され、効果的に水の還元分解を抑制したと考えられる。

4.4. 結論

本研究では NaClO_4 水溶液に対する尿素の添加効果について調査を行った。尿素存在下では NaClO_4 の溶解度は向上し、尿素が 18 m の時、 NaClO_4 が 25 m で最大濃度となった。なお、安価な尿素を添加剤に用いるため、高濃度化した 25 m NaClO_4 + 18 m 尿素水溶液においても 17 m NaClO_4 水溶液とほぼ同等に低コストな電解液となる (表 4-4)。尿素添加した電解液では EPSR モデリングの結果から、 Na^+ イオンに水分子、 ClO_4^- イオンに加えて尿素分子も配位していることが明らかになった。さらに、尿素分子は各分子間の水素結合に関与していることが示唆された。以上のように尿素分子は Na^+ イオンと ClO_4^- イオンと強く相互作用し、溶媒として機能していることから NaClO_4 の溶解度が向上したと考えられる。尿素添加により NaClO_4 の溶解度の向上に成功したが、尿素分子の H^+ に対する安定性が悪いため、尿素添加した電解液では水の電気分解を伴って充放電する高電位正極の使用が制限されることが明らかになった。溶解度を向上させるための添加剤としては、充放電に伴い生成する H^+ と OH^- に対する高い安定性を持つものを検討する必要がある。

表 4-4 電解液のコスト

電解液	コスト (\$/L)
1 M LiPF ₆ in EC/DMC (1:1 vol%)	680
21 m LiTFSA aq.	722
21 m LiTFSA + 7 m LiOTf aq.	1,010
Li(TFSA) _{0.7} (BETA) _{0.3} (H ₂ O) ₂	7,438
35 m NaFSA aq.	56,450
25 m NaFSA + 10 m NaTFSA	47,936
17 m NaClO ₄ aq.	126
25 m NaClO ₄ + 18 m urea aq.	131

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. K. Nakamoto, R. Sakamoto, M. Ito, A. Kitajou, and S. Okada, *Electrochemistry*, **85** (2017) 1.
3. K. Nakamoto, R. Sakamoto, Y. Sawada, M. Ito and S. Okada, *Small Methods*, **3** (2019) 1800220.
4. R. Sakamoto, M. Yamashita, K. Nakamoto, Y. Zhou, N. Yoshimoto, K. Fujii, T. Yamaguchi, A. Kitajou, and Shigeto Okada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22** (2020) 26452.
5. Q. Zheng, S. Miura, K. Miyazaki, S. Ko, E. Watanabe, M. Okoshi, C.-P. Chou, Y. Nishimura, H. Nakai, T. Kamiya, T. Honda, J. Akikusa, Y. Yamada, and A. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 14202.
6. L. Jiang, L. Liu, J. Yue, Q. Zhang, A. Zhou, O. Borodin, L. Suo, H. Li, L. Chen, K. Xu, and Y.-S. Hu, *Adv. Mater.*, **32** (2020) 1904427.
7. Y. Zhang, and P. S Cremer, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **10** (2006) 658.
8. D. T. Cromer, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 4857.
9. G. Johansson and M. Sandström, *Chem. Scr.*, **4** (1973) 195.
10. Y. Zhou, S. Higa, C. Fang, Y. Fang, W. Zhanga and T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017) 27878.
11. D. T. Bowron, E. C. Beret, E. Martin-Zamora, A. K. Soper, and E. S. Marcos, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 962.
12. A. K. Soper, E. W. Castner, and A. Luzar, *Biophys. Chem.*, **105** (2003) 649.
13. EPSR25 <<https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/Empirical-Potential-Structure->

Refinement.aspx>

14. A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J. M. Tarascon and M. R. Palaci'n, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 8572.
15. M. Lee, S. Kim, D. Chang, J. Kim, S. Moon, K. Oh, K. Park, W. Seong, H. Park, G. Kwon, B. Lee and K. Kang, *Mater. Today*, **29** (2019) 26.
16. Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama and A. Yamada, *Nat. Energy*, **2** (2016) 16129.
17. D. Bandyopadhyay, S. Mohan, S. K. Ghosh, and N. Choudhury, *J. Phys. Chem. B*, **118** (2014) 11757.
18. Y. Ding, C. Zhang, L. Zhang, H. Wei, Y. Li, and G. Yu, *ACS Energy Lett.*, **3** (2018) 2641.
19. TJ. Rodríguez-Jiménez, DL. Ojeda-Barrios, F. Blanco-Macías, RD. Valdez-Cepeda, R. Parra-Quezada, *Rev. Chapingo. Ser. Hortic.*, **22** (2016) 69.
20. Y. Yokoyama, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018) A3299.
21. Z. Hou, M. Dong, Y. Xiong, X. Zhang, Y. Zhu, and Y. Qian, *Adv. Energy Mater.*, **10** (2020) 1903665.

第 5 章

総括

総括

化石燃料を使用しない再生可能エネルギーの大量導入に向けては電力の出力変動と余剰電力の緩和が可能な定置用大型蓄電池に期待が集まっている。この大型蓄電池には高エネルギー密度志向の Li 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 Na イオン電池が有利である。

著者は、高電圧な水系 Na イオン電池の構築を目指して、高濃度な 17 m NaClO₄ 水溶液の電位窓拡大メカニズムの解明と低電位負極の開発および新規高濃度電解液の開発を行うことで、今後世界規模で需要が伸びるであろう安価な水系 Na イオン電池候補を提案した。

第 2 章では、今まで明らかになっていなかった高濃度 NaClO₄ 水溶液の電位窓拡大の原因について、溶媒和構造を明らかにすることにより解明を試みた。DSC 分析、ラマン分光分析および EPSR モデリングから、17 m NaClO₄ 水溶液ではほとんどの水分子が Na⁺ イオンに配位しており、Na⁺ イオンの水和に関与していないフリーな水分子はわずかにしか存在しないことが明らかになった。Na⁺ イオンに配位した水分子は HOMO 準位が低下するため、酸化安定性が向上したと考えられる。一方で、NaTi₂(PO₄)₃ 負極を 17 m NaClO₄ 水溶液中で充放電したところ、充放電試験後に Na₂CO₃ 被膜の形成が確認された。負極表面に形成された Na₂CO₃ が SEI 被膜となり、水分子の電極への接触を妨げるため、還元分解が抑制されたと考えられる。また、Na₂CO₃ は水溶性のため、低濃度な NaClO₄ 水溶液では電解液中に容易に溶出し、SEI 被膜として有効に働かなかつたと考えられる。

第 3 章では、NaTi₂(PO₄)₃ よりも低電位な KMn[Cr(CN)₆] の負極特性を調査した。KMn[Cr(CN)₆] 負極は 17 m NaClO₄ 水溶液中で -1.1 V vs. Ag/AgCl になだらかな電位平坦部を示すことが明らかになった。さらに、Na₂Mn[Fe(CN)₆] 正極と組み合わせることで、平均放電電圧が 1.7 V の高電圧な水系 Na イオン電池が構築できる

ことが明らかになった。しかし、5C の電流密度ではサイクル特性は芳しくなく、30C では良好なサイクル特性を示すことが明らかになった。このことは、低い電流密度では電極上で微量ではあるが無視できないほどの水の電気分解が起こり、サイクル特性に影響を与えると推察される。そのため、低レートにおいても優れたサイクル特性を示すためには 17 m NaClO₄ 水溶液よりも高濃度な電解液の開発が必要となる。

第 4 章では NaClO₄ 水溶液の高濃度化のため、尿素の添加効果について調査を行った。尿素を溶解した水溶液に NaClO₄ を溶解させたところ、溶解度が向上することが明らかになり、尿素が 18 m の時、NaClO₄ が 25 m で最大濃度となることがわかった。EPSR モデリングから 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液では Na⁺ イオンに水分子、ClO₄⁻ イオンに加えて尿素分子も配位していることが明らかになった。尿素分子も溶媒として機能していることから NaClO₄ の溶解度が向上したと考えられる。Ti メッシュを電極に用いた LSV 測定により、25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液は 3.1 V の電位窓を有することを明らかにした。しかし、Na₂Mn[Fe(CN)₆] 正極を 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液中で充放電した結果、17 m NaClO₄ 水溶液を用いた場合よりもサイクル特性が乏しかった。充放電前後の pH を測定した結果、電極上の酸素発生に伴う電解液の H⁺ 増加により尿素が加水分解され、電極近傍の pH 変化が小さくなったため、局所 pH による電位窓拡大の恩恵が受けられず、水分子が過剰に分解したためと結論づけた。一方、水の電気分解により pH 変化が起こらない電位範囲では良好な安定性を示し、0 ~ 2 V の電位範囲で充放電した Na₂Mn[Fe(CN)₆]//KMn[Cr(CN)₆] の水系 Na イオン電池は 25 m NaClO₄ + 18 m 尿素水溶液を用いた方が 17 m NaClO₄ 水溶液を用いた場合よりもサイクル特性が向上した。

本研究における高濃度電解液の電位窓拡大メカニズムの調査により、電位窓

の広い電解液を得るにはすべての水分子がイオンに配位するほどの高濃度な電解液を作製することが有効であるという指針を得た。また、高濃度電解液の設計指針として、電解液の高濃度化に際しては電解質のカチオンとアニオンに配位可能な化合物の添加が効果的であることが明らかになったが、添加剤には pH に対する安定性を考慮する必要がある。電極材料として低電位な $\text{KMn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ を提案したが、実容量が 60 mAh g^{-1} 程度であることから、理論容量が 133 mAh g^{-1} の $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と比べて水系 Na イオン電池用負極に最適な電極材料であるとは言い切れない。 $\text{KMn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ の充放電電位である $-1.1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ は Na 基準で約 1.8 V と非水系においては正極にも負極にも適応しにくい微妙な電位であるため、これまであまり注目されてこなかった電位範囲である。しかし、この電位は高濃度水系電解液の電位窓下限近傍であるため、水系 Na イオン電池の負極として非常に魅力的な電位範囲である。そのため、非水系において半端な電位のために検討されてこなかった電極材料が実は水系の負極として有望な材料となる可能性があるため、電極材料の再検討を行うべきと考える。本研究が、さらに高濃度な電解液探索や新たに展開される水系 Na 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尹聖昊教授、田中賢教授、喜多條鮎子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伊藤正人准教授、猪石篤助教、中本康介様、趙麗巍様、古澤将樹様、堀博信様に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、共同研究でお世話になりました九州大学先導物質化学研究所の村上大樹助教、平井晴香様、福岡大学理学部の山口敏男教授、周永全様、山口大学工学部の藤井健太准教授、山下真帆様に深くお礼を申し上げます。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。

2021年2月

坂本遼