

イオン液体を用いたエネルギー貯蔵デバイス

○松本 一彦^{1,2,*}, 黄 珍光¹, カウシク シュバム¹, 田和 慎也¹, 萩原 理加^{1,2,*}, 陳 致堯², 窪田 啓吾^{2,*}, 徐 強²

¹京都大学大学院エネルギー科学研究科, ²産総研・京大エネルギー化学材料オープンイノベーションラボラトリ(ChEM-OIL)

*本会会員

Energy Storage Devices using Ionic Liquids and Molten Salts

○Kazuhiko Matsumoto^{1,2,*}, Jinkwang Hwang¹, Shubham Kaushik¹, Shinya Tawa¹, Rika Hagiwara^{1,2,*}, Chih-Yao Chen², Keigo Kubota^{2,*}, Qiang Xu²

¹Graduate School of Energy Science, Kyoto University, ²AIST-Kyoto University Chemical Energy Materials Open Innovation Laboratory (ChEM-OIL)

*Member of committee

E-mail: k-matsumoto@energy.kyoto-u.ac.jp

Abstract

Molten salts and ionic liquids are potential electrolytes working in a wide temperature range and attracting attention to construct safe energy storage devices. In this study, the intermediate-temperature operation of secondary batteries has been attempted by the authors to enhance ion transport and electrode kinetics. For sodium secondary batteries, the NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ positive electrode achieves high rate performance and long cycle life. Symmetric cell impedance spectroscopy revealed the considerable decrease in interfacial resistance with increasing operating temperature. The FeF_3 positive electrode for the lithium system also exhibits highly enhanced behavior at intermediate temperatures, which also contributes to reveal the reaction mechanism. Zinc chloride-based molten hydrate is demonstrated as an advantageous electrolyte to provide stable zinc metal deposition/dissolution and oxygen reduction/evolution reactions, which indicates its possible use as an electrolyte for zinc-air secondary batteries.

Keywords: Lithium secondary battery, Sodium secondary battery, Zinc-air battery, Intermediate temperature operation, Ionic liquid

1. 緒言

エネルギーの安定供給は、我々が近い将来に解決しなければならない大きな課題である。化石燃料に依存した現在のエネルギー社会は、今後の気候変動を含めた資源・環境問題に対応することが難しく、エネルギーの生成、輸送、貯蔵、利用すべてにおいて、より環境に調和した効率的な手段が望まれている。

再生可能エネルギーの普及に伴い、その不安定な出力を平準化するため、大型の二次電池の開発が期待されている¹。さらに大規模なパワーグリッドへの応用や²、今後普及が見込まれる電気自動車についても³、ポータブル機器用電源とは異なる二次電池研究の方向性が必要である。これらの用途に求められる特徴としては、高出力密度、高エネルギー密度だけでなく、高安全性、広い温度範囲における高耐久性などが挙げられる。

イオン液体（ここでは無機溶融塩も含むと考える。「イオン液体」・「溶融塩」の定義については過去の「溶融塩および高温化学」における特別寄稿を参照いただきたい⁴）は、上記のような大型エネルギー貯蔵デバイスに求められる要求を本質的に満たすという意味で興味深い。すなわち、現在普及しているリチウムイオン電池で主流となっている可燃性の有機溶媒系電解液と比較して、難燃性、難揮発性のイオン液体は、広い使用温度範囲で高い安全性を与える⁵⁻⁷。筆者らが「中温域」と呼んでいる、室温より高いが室温で使用する材料を使えるような温度域（およそ 200°C以下と考えている）では、電解質中のイオン輸送が促進されるだけでなく、電極反応もかなり速くなることが分かっている⁸。Fig. 1 に二次電池の作動温度を模式的に表した⁹。現在普及している一般的なリチウム二次電池の安定な作動温度上限は 60°C 付近であるとされる。これ以上の温度域では電解液、電極材料、SEI の不安定性が原因となって、安定した作動が難しいとされる。しかしながら、より効率的な電池の作動を考える場合、室温よりも高い温度域での電池の作動は魅力的であるといえる。ここでは、暑熱環境下で作動させなければならない二次電池だけでなく、積極的に廃熱や温かい環境を利用して二次電池を作動させる、あるいは冷却を必要としない二次電池として使用することを想定しており、温度コントロールに利用するエネルギーは最小限である。

本稿では、これまでに筆者らが取り組んできたイオン液体を用いた二次電池の研究成果について、ナトリウム二次電池およびリチウム二次電池についてまとめる。また、最近取り組んでいる水和物溶融体を用いた亜鉛空気二次電池についても後半で述べる。

2. イオン液体を用いたナトリウム二次電池

有機電解液を用いたリチウムイオン電池はポータブル機器用や電気自動車用の高エネルギー密度電池として広く普及している¹⁰。ナトリウム二次電池はリチウムイオン電池とは異なり、ナトリウムの資源的偏在性がほぼ無視できることから、リチウムイオン電池の大型化に際して問題となるリチウム資源の供給不足¹¹といった心配はない。一方で、電池の材料としてその他の希少元素を用いないという点や安全性を高めるといった点ではリチウム系でも、ナトリウム系でも共通の課題がある。筆者らは難燃性、難揮発性のイオン液体を用いることでナトリウム二次電池の安全性を向上させることができると考え、イオン液体電解質の利用に取り組んでいるが、さらに性能向上を目指して、中温作動の可能性を追求してきた。

このようなコンセプトのもと、我々はこれまでに bis(fluorosulfonyl)amide (FSA) 系イオン液体を中心とした電解液の開発¹²⁻¹⁴と様々な電極の中温域での性能を報告している¹⁵。特に[C₂C₁im][FSA] (C₂C₁im⁺ = 1-ethyl-3-methylimidazolium)と[C₃C₁pyrr][FSA] (C₃C₁pyrr⁺ = N-propyl-N-methylpyrrolidinium)をベースにした FSA イオン液体はリチウム二次電池でも報告されている通り^{16,17}、負極側での安定な挙動が知られており¹⁸、長期的な安定性を考慮すると中温においても FSA イオン液体の利用は魅力的である¹⁹。筆者らはナトリウム金属と FSA 系及び TFSA 系イオン液体の安定性を比較することで、過去の研究¹⁸と同様に安定な SEI 被膜の形成がこのような挙動に関連していると考えている²⁰。以下では、最近得られている中温作動型ナトリウム二次電池における正負極の特徴についてまとめる。

NASICON 型 Na₃V₂(PO₄)₃ (理論容量: 117 mAh g⁻¹) は 3.4 V vs. Na⁺/Na に V³⁺/V⁴⁺ レドックスに起因するプラトーを示し、高い Na⁺ イオン伝導率を持つことから、正極材料として広くナトリウム二次電池の研究に用いられている²¹。Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] 中でこの Na₃V₂(PO₄)₃ 正極の充放電挙動を調べたところ、低レートでは -20°C でも充放電が可能であり、90°C まで昇温して作動させることで、理論容量に近い充放電容量が得られることが分かった⁹。Fig. 2 に Na₃V₂(PO₄)₃ の 25°C 及び 90°C における放電レート特性

を示す。ここでは、充電は 0.1C で行い、放電レートを 0.1C から 40C まで変化させている。25°C においては Na[FSA]モル分率によって多少違いはあるものの、概ね 1C 以上のレートで容量の低下が見られ、20C では Na[FSA]モル分率が 0.2 の場合に容量保持率は 40% であった。これに対し、90°C まで昇温すると 10C 程度までほとんど容量低下は見られず、Na[FSA]モル分率が 0.5 の場合に容量保持率は 93% であった。また、温度によって最適な Na[FSA]モル分率があることも明確に示されており、温度が高くなると高 Na[FSA]モル分率で高いレート特性が得られる。同様の傾向は、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ だけでなく他の正極材料でも得られている²²。90°C、20C でハーフセルのサイクル試験を行ったところ、高いクーロン効率を維持したまま、5000 サイクルを達成した(5000 サイクルで容量維持率 89.2%)。この高いサイクル特性には、90°C においてナトリウム金属が析出時にデンドライト形成せず、対極で安定な析出溶解を繰り返せることも影響している²³。

このような中温域における優れた正極の挙動を調べるため、対称セルインピーダンス解析を行った。ナトリウム金属対極の分極が大きいナトリウム電池系においては、ハーフセルでのインピーダンス解析ではセルの性能を知ることが難しく、対称セルでの解析が有効である^{24,25}。Fig. 3 に SOC = 50% (SOC = state of charge) において得られた $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 対称セルのナイキストプロットの温度依存性を示す。温度が 25°C から 90°C まで上昇するにつれて、円弧成分に対応する界面抵抗が大きく減少し、90°C において界面反応が非常に速いことがわかる。電解液の抵抗と比較して、25°C では界面抵抗が非常に大きいものに対して、90°C では界面抵抗の寄与は小さくなり、高いレート特性が得られることが分かった。

負極に関する最近の研究では、金属リン化合物がよい挙動を示すことが分かってきている²⁶。リン自体は負極材料として容量が大きいものの、電子伝導性に乏しく、体積変化も大きいため、可逆性に問題がある²⁷。一方で、金属リン化合物とすることでこれらの問題を解決することができ、さらに中温で作動させることによって、高性能化が期待される。リン化バナジウム系では V_4P_7 が知られており、 $\text{V}/\text{P}=1/2$ の正方晶系結晶構造に属するが、リン原子は 7/8 の占有率を持つ²⁸。この化合物は電子伝導性に優れること知られており、有機溶媒系では、高いレート特性とサイクル特性が報告されている²⁹。我々はさらにこれに過剰のリンを加えることで高容量化を狙い、バナジウム金属と赤リンを 4:12 (in mol) の割合でボールミルすることで得られる $\text{V}_4\text{P}_7/5\text{P}$ に注目した³⁰。Fig. 4 に $\text{V}_4\text{P}_7/5\text{P}$ 電極の充放電曲線を示す。可逆容量は、過去に報告している遷移金属リン化合物系である CuP_2/C 電極がイオン液体中で示す値より高く、 100 mA g^{-1} のレートで 738 mAh g^{-1} となった。X 線回折測定の結果によると、 V_4P_7 はトポタクティック型インサージョン反応で充放電するが、過剰のリンはコンバージョン反応で充放電し、充電時には Na_3P を形成する。サイクル特性は現時点ではそれほど高くはなく、100 サイクル目での容量維持率は 48% である。コンバージョン反応を用いる電極としてはそれほど低い数字ではないものの、今後はさらに高いサイクル特性が求められる。

3. イオン液体を用いたリチウム二次電池

ナトリウム二次電池については、上述の通り中温作動によって、電解質中のイオン伝導率を向上させるだけでなく、界面抵抗を大きく低下させることができるため、充放電特性を改善できることが示された。リチウム二次電池は、ナトリウム二次電池と比較して、資源的な制約が指摘されてはいるが、中温作動で充放電特性が改善されるのは同様である。ここでは、室温での作動が難しいフッ化鉄正極の挙動を中温で調べた内容についてまとめる³¹。

元素として豊富な鉄のレドックスを利用したフッ化鉄(III) (FeF_3) 正極は、 Fe^{III} と Fe^{II} の一電子反応で $237 \text{ mAh (g-FeF}_3)^{-1}$ 、 Fe^{III} と Fe^0 の三電子反応で $712 \text{ mAh (g-FeF}_3)^{-1}$ の高い理論容量を有する。また、鉄-フッ素間のイオン結合性が強いため、 Fe(III)/Fe(II) 系材料としては貴な反応電位 (>3.0 V vs. Li^+/Li) を示すなど、興味深い材料である^{32,33}。これまでの研究ではカーボン材料との複合化や結晶性向上によりある程度のサイクル特性とレート特性が示されている^{34,35}。しかしながら、低い電子伝導性による乏しい電気化学的な反応性に加えて、コンバージョン反応を用いた三電子反応におけるサイクル特性の低さが問題となり、実用的レベルのパフォーマンスは得られていない。イオン液体を用いた中温作動は、室温で十分な特性を発揮できない電極材料の性能を引き出すことができる可能性があり、 FeF_3 はこれに当てはまるケースといえる。また、 FeF_3 は充放電反応メカニズムそのものについても、議論が分かれているが、中温作動では過電圧を小さくできるため、反応メカニズムの解明に繋がる情報を得ることも期待できる。

Fig. 5 に 25°C における $\text{LiPF}_6/\text{EC:DMC}$ と 90°C における $\text{Li[FSA]-[C}_2\text{C}_{1\text{im}}\text{][FSA]}$ 中における FeF_3/AB 電

極(AB = acetylene black)の充放電特性を示す(充放電レート: 71.2 mA g^{-1})。ここで FeF_3 はリチウムを含まない正極材料であるため、放電から試験を始めている。25°Cの有機溶媒中では、初回放電中に 3.0V 付近になだらかなプラトーが見られ、さらに放電を続けると 1.2 V 付近まで大きく放電電位が低下し、この電位で長いプラトーを示す。3.0 V 付近のプラトーは Fe^{III} から Fe^{II} へのレドックス反応に対応するが、容量としては一電子分に到達することなく、1.2 V 付近で起こる Fe^0 へのレドックス反応が観測されていると考えられる。これに対し、90°Cのイオン液体中では初回放電初期に 3.4 V にプラトーを示し、その後なだらかに電位が低下したのち、2.2 V まで電位が降下してプラトーを示す。25°Cとの大きな違いとしては、3.4 V にプラトーがあること、および Fe^0 へのレドックス反応のプラトー電位が 1.2 V から 2.2 V へと上昇し、分極が小さくなっていることである。3.4 V のプラトーは容量を考慮すると 0.5 電子分の反応で二相共存反応が起こっている可能性を示している。XRD パターンからこの領域は FeF_3 と LiFe_2F_6 で表される二相が存在すると考えられる。その後のなだらかな電位降下が観測される領域ではこの LiFe_2F_6 相への Li^+ 挿入が起こっているが、1 電子分の反応が終わり電位の急激な低下がみられる領域では FeF_2 の生成が確認された。その後観測される 2.2 V のプラトー領域は FeF_2 から Fe と LiF へのコンバージョン反応が起きるが、298 K で観測された 1.2 V のプラトー電位と比較すると分極は著しく抑えられており、中温作動によりコンバージョン反応の利用がより実用的なものとなることが示されている。二サイクル目以降は徐々に容量の低下は見られたものの、中温作動によって室温では得られないレベルの性能を示すとともに、反応機構の解明に新たな知見が得られたと考えている。

4. 水和物溶融体を用いた亜鉛空気二次電池

Zn^{2+} をシャトルイオンとする二次電池は、負極に亜鉛金属の析出溶解を利用でき(充電状態ベースで単位重量あたりの理論容量は 820 mAh g^{-1} , 単位体積あたりの理論容量は 5855 mAh cm^{-3})、様々な用途において魅力的なエネルギー貯蔵デバイスである。正極反応に Zn^{2+} の挿入脱離を用いる手法も検討されているが³⁶, 酸素の酸化還元を用いる亜鉛空気二次電池の方が容量が大きい。一方で、アルカリ水溶液を用いて開発が進められている現在の亜鉛空気二次電池は、負極の亜鉛金属析出時のデンドライト形成と二酸化炭素との反応による炭酸イオンの生成が課題となっている。筆者らは電解液に塩化亜鉛水和物溶融体を用いることで、これらの課題の解決に取り組んだ。水和物溶融体は古くから水溶液とは異なる挙動を示すことが知られており^{37, 38}, 近年は二次電池系への応用が盛んに検討されている³⁹。亜鉛空気二次電池に関しても近年 TFSA(bis(trifluoromethylsulfonyl)amide)や TfO(triflate)を対アニオンとする高濃度水溶液から可逆な亜鉛の析出溶解が報告されているが、塩の値段が高いことと長期サイクル性に関する問題点が指摘されている^{40, 41}。塩化亜鉛水和物溶融体は古くからその構造や物性に関する報告がある⁴²⁻⁴⁴。濃度の高い系では下記の式(1)に従って解離し、錯アニオンを形成することが知られており⁴⁵, イオン液体に近い電解質系と見なすことができる。またこの系での亜鉛電析についてはごく最近報告がある⁴⁶。



筆者らはこの塩化亜鉛水和物溶融体を用いて亜鉛空気二次電池を構築することで、上述のような課題を克服することができるのでないかと考え、実際に二次電池系を構築し、その性能を調べた⁴⁷。

Fig. 6 に塩化亜鉛水和物溶融体の濃度に対する水と ZnCl_2 の比率をまとめる。また、この系における亜鉛析出形態の模式図と析出物の SEM 像も合わせて示す。この系では極めて高い濃度まで室温で液体状態を保ち、 $n = \text{H}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2 = 2.33$ では濃度が 23.8 mol dm^{-3} に達する(Fig. 6(a))。 $n = 3$ で式(1)が化学両論的に成立するため、 $n = 2.33$ では ZnCl_2 がさらに過剰な状態である。また一般的な電池電解液の濃度に近いのは $n = 50$ であり、これは 1.11 mol dm^{-3} に相当する。 $n = 50$ から 2.33 の間の組成において、タンダステン基板としたサイクリックボルタメトリーで亜鉛金属の析出溶解が確認できたため、定電位電解 ($-0.2 \text{ V vs. Zn}^{2+}/\text{Zn}$) で亜鉛金属を電析させたときの析出形態を比較した。 $n = 50$ では亜鉛金属のデンドライト成長が顕著に観察されるのに対して、 $n = 10$ ではデンドライト成長が抑制され、 $n = 4$ 以下では六角柱型に成長した亜鉛金属が観察された(Fig. 6(c))。高い濃度における十分な $\text{Zn}(\text{II})$ の供給がこのように違いに関与していると考えられる。

$n = 2.33$ の塩化亜鉛水和物溶融体のイオン伝導率は 30°C で 15 mS cm^{-1} であり、水溶液系と比較すると低い、一般的なイオン液体の中では高い部類に入る。この水和物溶融体を用いて亜鉛の析出溶解効率

を調べたところ、Fig.7 に示す通り、初期の効率はやや低いものの、5 サイクル目では 98.8% となり、10 サイクルの平均値は 98.7% となった。Zn/Zn 対称セルを用いた析出溶解サイクル試験では、電流密度を 1, 2, 5, 10 mA cm⁻² と変化させ、容量 1 mAh cm⁻² の条件で、最大 4000 サイクルまでの析出溶解が可能であり、このときの分極は 100 mV 以下であった。より水が多い条件である $n=3$ 及び 4 では長期サイクルは難しく、分極も大きくなった。このことから、水の量が極限まで少ない水和物融体を用いることで高い安定性を引き出すことができていることがわかる。また、以上のような安定した亜鉛の析出溶解はアルカリ水溶液中では極めて難しいことが知られている。

塩化亜鉛水和物融体を用いることで、亜鉛金属の安定な析出溶解が観察されたため、 $n = 2.33$ の系を用いて実際に亜鉛空気二次電池を組み、その性能を調べた。Fig. 8 に電流値 500 mA (g-Pt)⁻¹ で得られた充放電曲線を示す。負極には亜鉛金属を用い、正極には白金担持炭素(Pt/C)を用いた。OCV は 1.4 V であり、初期サイクルでは 1.2 V 程度の平均放電電圧が得られた。サイクル数が増えていくにつれ、いったん放電電圧は上昇するが、その後低下し、100 サイクル時には 1.0 V 以下となった。上述の通り負極での亜鉛金属の析出溶解は分極がそれほど大きくないため、この劣化挙動は正極によるものであると考えられる。正極での反応を調べるため、放電後及び充電後の正極を SEM, EDX, XRD によって分析したところ、放電時に正極上で ZnO が析出していることが確認された。

以上の通り、塩化亜鉛水和物融体を電解質として、亜鉛空気二次電池を構築することができた。塩化亜鉛濃度が高いことに起因する亜鉛金属の安定した析出溶解と酸素の酸化還元挙動により、興味深い電池系を提案することができたと考えている。現状では初期的な特性を調べたにとどまっており、詳細な電極反応メカニズムの解明や、正極における触媒の開発が今後の課題といえる。

5. 結言

本稿では、イオン液体を用いた二次電池に関する筆者らの最近の研究成果についてまとめた。イオン液体が二次電池用電解液として検討され始めてから 20 年以上経とうとしているが、イオン液体の特徴を生かした二次電池の設計は容易ではなく、いまだ道半ばである。イオン液体の値段が問題の一つであることは間違いなく、ニッチな分野を迫するというのとは一つの方針ではあるが、普及しつつある大型二次電池に対する厳しい要求への解決策として、イオン液体の利用が考えられるのではないだろうか。本研究ではイオン液体の熱的安定性を利用した中温作動、あるいは安全で安価な電池を構築できる水和物融体の可能性について述べた。これらの研究成果をもとに、新しいエネルギー貯蔵デバイスの設計が今後展開されると期待する。

謝辞

この成果の一部は、「科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発 (JST-ALCA)」および「文部科学省元素戦略プロジェクト研究拠点形成型・京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点(MEXT-ESICB)」の支援を受けて行われた。本稿で述べた研究成果は、これまでに溶融塩委員会に参加することで得た知識と委員会の諸先輩方からのご指導ご鞭撻によって成し得たものである。筆頭著者である松本は、学生の頃よりイオン液体・溶融塩に触れることで、学術的な視点だけでなくおよび工業的な視点から研究を捉えることを学べたと考えている。第 200 回溶融塩委員会に際して、筆者らの研究成果を紹介する場と本稿をまとめる機会をいただいた溶融塩委員会事務局と関係各位に感謝するとともに、これまで溶融塩委員会の活動を担って来られた先生方のご努力にも謝意を表したい。

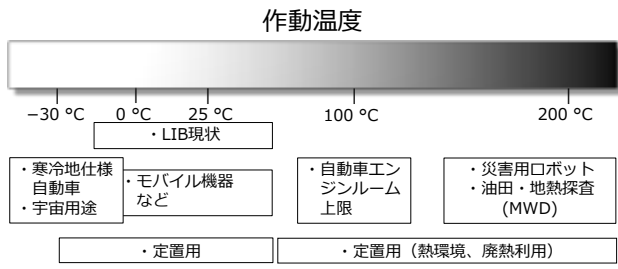


Fig. 1 Operation temperature ranges of secondary batteries for selected applications.⁹

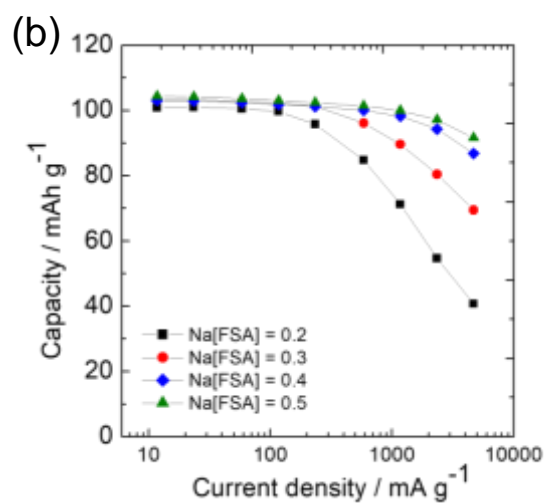
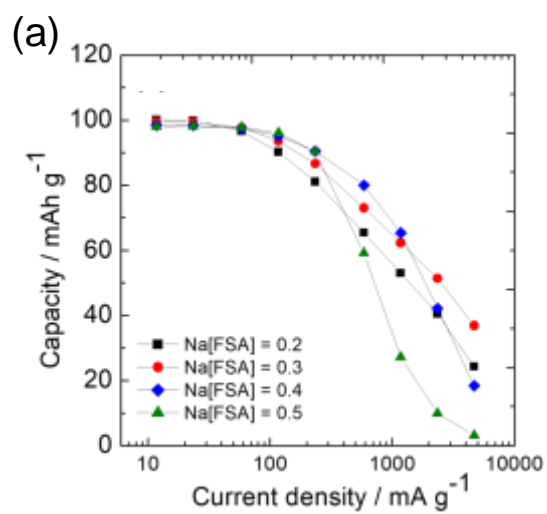


Fig. 2 Rate capabilities of Na/NVPC cells at (a) 25°C and (b) 90°C. Electrolyte: Na[FSA]–[C₂C₁im][FSA] (Na[FSA] mol fraction = 0.2–0.5). Charge rate: 0.1C, discharge rates: 0.1C–40C, cut-off voltages: 2.4/3.8 V. Reproduced from the reference⁹ with permission.

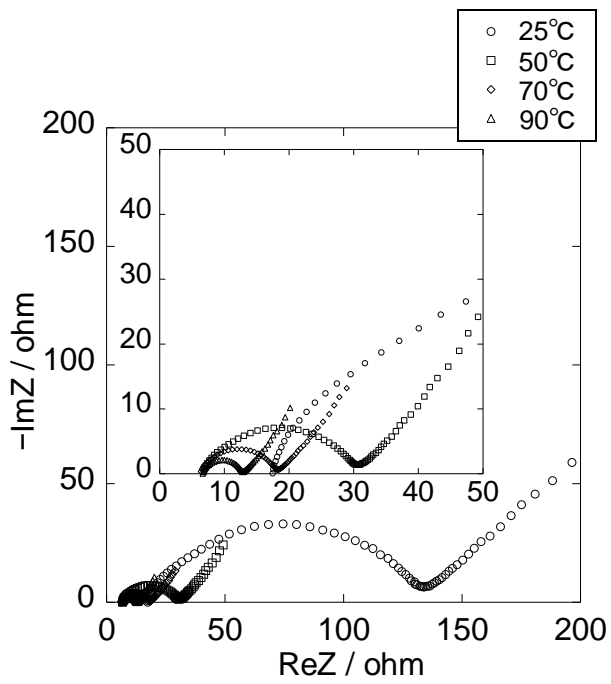


Fig. 3 Nyquist plots of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ symmetric cell at different temperatures. Electrolyte: $\text{Na}[\text{FSA}]_{0.4}-[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FSA}]$ ($\text{Na}[\text{FSA}]$ mol fraction = 0.4).

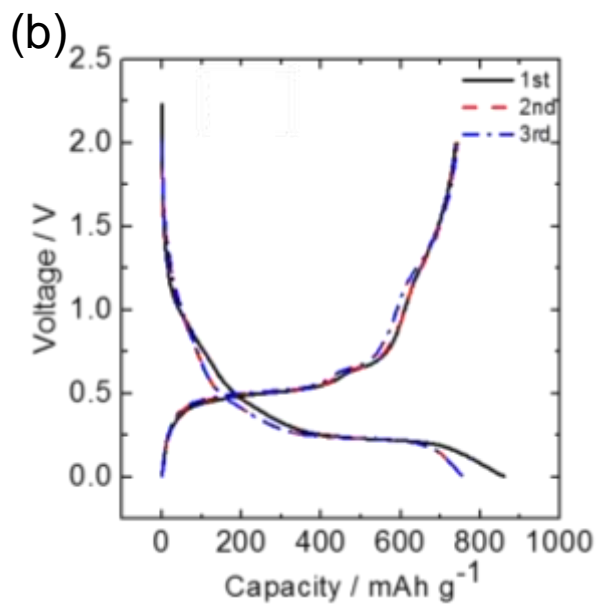
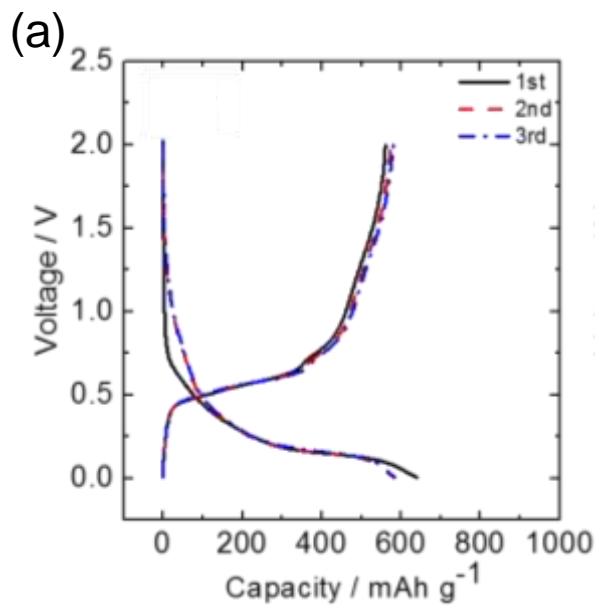


Fig. 4 Galvanostatic charge–discharge curves of the $V_4P_{7/5}P$ composite electrode in $Na[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]$ ($Na[FSA]$ mol fraction = 0.2) at (a) $25^\circ C$ and (b) $90^\circ C$ (rate: 100 mA g^{-1} , voltage range: 0.005–2.000 V). Reproduced from the reference³⁰ with permission.

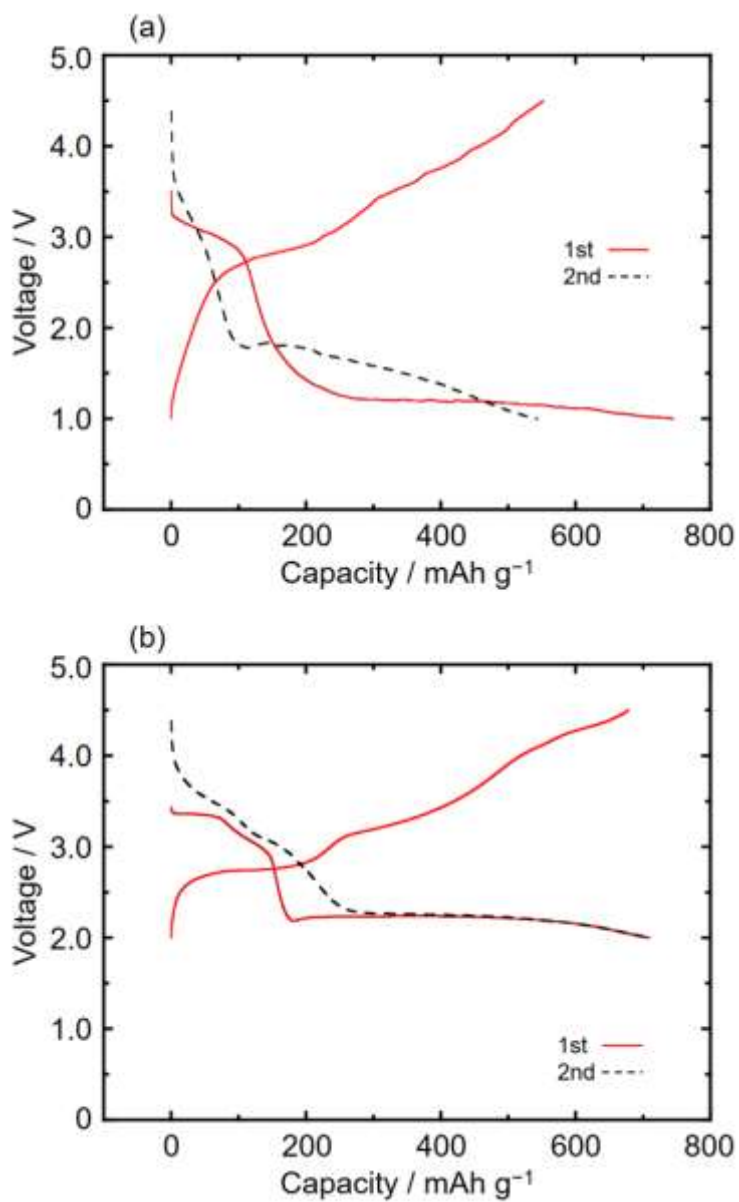


Fig. 5 Discharge-charge curves of the FeF₃/AB electrode in (a) 1 M LiPF₆/EC:DMC at 25°C and (b) Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (Li[FSA] mol fraction = 0.3) at 90°C (current density: 71.2 mA g⁻¹, cutoff voltages: (a) 4.5–1.0 V and (b) 4.5–2.0 V).³¹

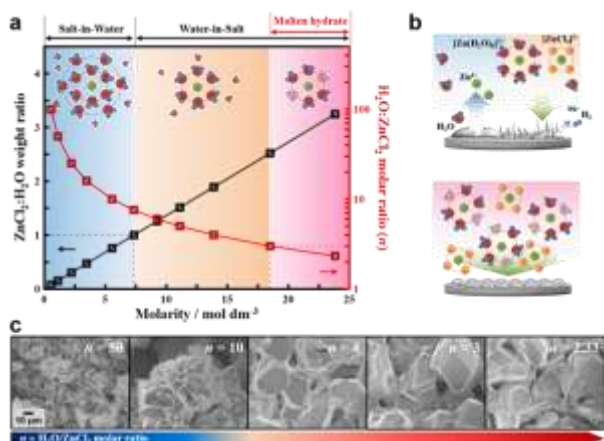


Fig. 6 (a) Molarity of the ZnCl₂–H₂O binary system as functions of the weight ratio of ZnCl₂ to H₂O and the molar ratio of H₂O to ZnCl₂ (n). (b) Schematic illustration of (top) Zn dendrite growth, shape change, and hydrogen evolution in conventional electrolytes and (bottom) Zn deposition in a molten hydrate electrolyte, in which uniform ion distribution promotes smooth deposition and less uncoordinated water alleviates hydrogen evolution. (c) SEM images of Zn deposits obtained by constant voltage deposition on Ni substrates at -0.2 V (vs Zn/Zn²⁺) for 1 h at 30 °C. Reproduced from the reference⁴⁷ with permission.

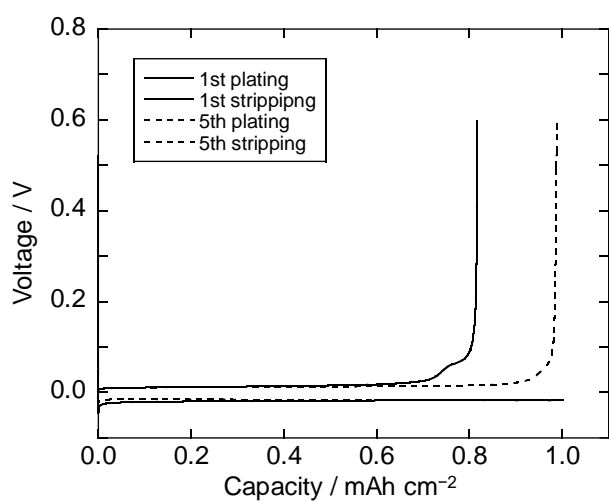


Fig. 7 Galvanostatic Zn plating-stripping in a Zn/Mo cell with the $\text{ZnCl}_2 \cdot 2.33\text{H}_2\text{O}$ electrolyte at 30 °C.⁴⁷

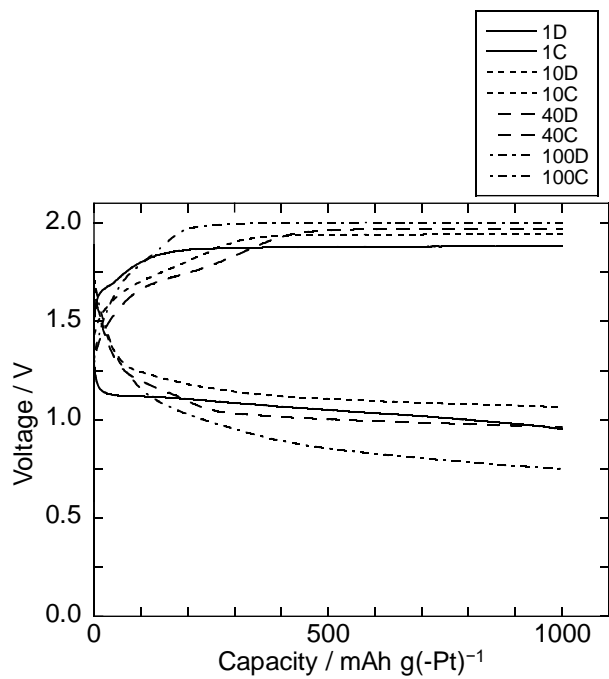


Fig. 8 Cycling performance of the Zn-air cell at a current density of 500 mA g^{-1} under a constant-capacity mode (mass based on Pt, 1000 mAh g^{-1}).⁴⁷

参考文献

- 1 J. Rugolo and M. J. Aziz, *Energ. Environ. Sci.*, **5**, 7151 (2012).
- 2 T. M. Gur, *Energ. Environ. Sci.*, **11**, 3055 (2018).
- 3 U. Eberle and R. von Helmolt, *Energ. Environ. Sci.*, **3**, 689 (2010).
- 4 宇井幸一, 上田幹人, 萩原理加, and 水畑穰, *熔融塩および高温化学*, **47**, 114 (2004).
- 5 H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2011.
- 6 M. Watanabe, M. L. Thomas, S. G. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, and K. Dokko, *Chem. Rev.*, **117**, 7190 (2017).
- 7 C. A. Angell, Y. Ansari, and Z. F. Zhao, *Faraday Discussions*, **154**, 9 (2012).
- 8 X. R. Lin, M. Salari, L. M. R. Arava, P. M. Ajayan, and M. W. Grinstaff, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 5848 (2016).
- 9 J. Hwang, K. Matsumoto, and R. Hagiwara, *Adv. Sustainable Syst.*, **2**, 1700171 (2018).
- 10 J. B. Goodenough and K. S. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1167 (2013).
- 11 J. M. Tarascon, *Nature Chemistry*, **2**, 510 (2010).
- 12 K. Matsumoto, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, and S. Inazawa, *J. Power Sources*, **265**, 36 (2014).
- 13 K. Matsumoto, R. Taniki, T. Nohira, and R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1409 (2015).
- 14 K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, and R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 7648 (2015).
- 15 R. Hagiwara, K. Matsumoto, J. Hwang, and T. Nohira, *Chem. Rec.*, **19**, 758 (2019).
- 16 H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **160**, 1308 (2006).
- 17 M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **162**, 658 (2006).
- 18 I. A. Shkrob, T. W. Marin, Y. Zhu, and D. P. Abraham, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19661 (2014).
- 19 A. Basile, M. Hilder, F. Makhlooghiyazad, C. Pozo-Gonzalo, D. R. MacFarlane, P. C. Howlett, and M. Forsyth, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703491 (2018).
- 20 T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, and K. Nitta, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 9628 (2016).
- 21 S. Q. Chen, C. Wu, L. F. Shen, C. B. Zhu, Y. Y. Huang, K. Xi, J. Maier, and Y. Yu, *Adv. Mater.*, **29** (2017).
- 22 C. Y. Chen, T. Kiko, T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira, and R. Hagiwara, *J. Power Sources*, **332**, 51 (2016).
- 23 K. Matsumoto, C. Y. Chen, T. Kiko, J. Hwang, T. Hosokawa, T. Nohira, and R. Hagiwara, *ECS Trans. (Molten Salts and Ionic Liquids 20)*, **75**, 139 (2016).
- 24 J. Hwang, K. Matsumoto, and R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 26857 (2018).
- 25 C. H. Chen, J. Liu, and K. Amine, *J. Power Sources*, **96**, 321 (2001).
- 26 H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, and H. Sakaguchi, *Acs Energy Letters*, **2**, 1139 (2017).
- 27 M. Dahbi, M. Fukunishi, T. Horiba, N. Yabuuchi, S. Yasuno, and S. Komaba, *J. Power Sources*, **363**, 404 (2017).
- 28 W. Jeitschko, P. C. Donohue, and V. Johnson, *Acta Crystallogr. B*, **32**, 1499 (1976).
- 29 K. H. Kim, J. Choi, and S. H. Hong, *Chem. Commun.*, **55**, 3207 (2019).
- 30 S. Kaushik, K. Matsumoto, Y. Sato, and R. Hagiwara, *Electrochem. Commun.*, **102**, 46 (2019).
- 31 S. Tawa, K. Matsumoto, and R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A2105 (2019).
- 32 D. E. Conte and N. Pinna, *Mater. Renew. Sustain.*, **3** (2014).
- 33 C. L. Li, K. Y. Chen, X. J. Zhou, and J. C. Maier, *NPJ Comput. Mater.*, **4**, 22 (2018).
- 34 F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, and G. G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1209 (2003).
- 35 N. Yabuuchi, M. Sugano, Y. Yamakawa, I. Nakai, K. Sakamoto, H. Muramatsu, and S. Komaba, *J. Mater. Chem.*, **21**, 10035 (2011).
- 36 D. Kundu, S. H. Vajargah, L. W. Wan, B. Adams, D. Prendergast, and L. F. Nazar, *Energ. Environ. Sci.*, **11**, 881 (2018).
- 37 C. A. Angell, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1224 (1965).
- 38 J. Braunstein, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **2**, 19 (1968).
- 39 V. A. Azov, K. S. Egorova, M. M. Seitkalieva, A. S. Kashina, and V. P. Ananikov, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 1250 (2018).
- 40 F. Wang, O. Borodin, T. Gao, X. L. Fan, W. Sun, F. D. Han, A. Faraone, J. A. Dura, K. Xu, and C. S. Wang, *Nature Mater.*, **17**, 543 (2018).
- 41 M. Song, H. Tan, D. L. Chao, and H. J. Fan, *Adv. Funct. Mater.*, **28** (2018).
- 42 D. F. C. Morris, E. L. Short, and D. N. Waters, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 975 (1963).
- 43 F. Mylius and R. Dietz, *Z. Anorg. Chem.*, **44**, 209 (1905).
- 44 M. Mizuhata, Y. Sumihiro, and S. Deki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2542 (2004).
- 45 R. J. Wilcox, B. P. Losey, J. C. W. Folmer, J. D. Martin, M. Zeller, and R. Sommer, *Inorg. Chem.*, **54**, 1109 (2015).
- 46 C. Zhang, J. Holoubek, X. Y. Wu, A. Daniyar, L. D. Zhu, C. Chen, D. P. Leonard, I. A. Rodriguez-Perez, J. X. Jiang, C. Fang, and X. Ji, *Chem. Commun.*, **54**, 14097 (2018).
- 47 C. Y. Chen, K. Matsumoto, K. Kubota, R. Hagiwara, and Q. Xu, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 201900196 (2019).