

(5) ポスター発表

高濃度水系 Na イオン電池および K イオン電池の可能性

P29

Possibility of aqueous Na- and K-ion batteries with concentrated electrolyte

岡田 重人 s-okada@cm.kyushu-u.ac.jp

九州大学 先導物質化学研究所

高エネルギー密度よりも経済性、安全性がより重要となる大型蓄電池において安価不燃でイオン伝導度に優れる水系溶媒は電位窓の制限を除けば理想的である。最近、濃厚水系 Li イオン電池で 3 V を超える放電が報告されるようになり、正極負極のレドックス電位の制限が緩和されたこともあって、その報告も急増している。本講演では、1) 安価な Na 塩を用いた高濃度水溶液による高コストパフォーマンスを志向した高電圧水系 Na イオン電池と 2) 表 1 に示すように水溶液中で、 Li^+ や Na^+ より小さな水と半径を有する K^+ を用いることで高レート特性を志向した水系 K イオン電池という 2 つのトピックスについて紹介する。

表 1 Li、Na、K のイオン半径と水と半径比較

| | Li^+ | Na^+ | K^+ |
|----------|---------------|---------------|--------------|
| イオン半径[Å] | 0.60 | 0.95 | 1.33 |
| 水和半径[Å] | 3.40 | 2.77 | 2.32 |

1. 高電圧水系 Na イオン電池

ドライルームを必要とせず溶媒も水であるため水系電池は蓄電池の低コスト化に寄与できる反面、高濃度電解液に高価な塩を多用してはかえって非水溶媒系より高価になってしまい本末転倒となる。安価な Na 塩として NaClO_4 、安価な正負極としてプルシアンブルー構造(ジャングルジウム型シアノペロプスカイト構造)を有する $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (NMHCF) 正極と $\text{KMn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ (KMHCC) 負極を用い、約 2.8 V の電位窓を有する 17 mol/kg NaClO_4 水溶液中で、水系 Na イオン電池では初めて 2 V を超える動作実証に成功した(図 1)。この水系 Na イオン電池では、①高濃度の NaClO_4 水溶液を用いる事によって Na イオンに水を配位させ、冷却時に純水と同様の相転移挙動を示す自由水を極力排除することで、電解液の酸化安定性を向上、②微小に起こる水の酸化還元分解による局所 pH が電位窓の上限・下限を貴・卑にシフト、③水素発生過電圧の大きい Ti 集電体の利用、④ハイレート応答性に富むオープンフレームワークを選択した恩恵によって高電位が実現したと考えられる。

2. ハイレート水系 K イオン電池

プルシアンブルーよりもさらにゲスト収容空間の大きな金属有機構造体(MOF)構造に着目し、中でも水の電位窓の下限付近に反応電位を有するナフタレンテトラカルボキシジミドをレドックス反応中心とし、ジメチルピラゾールで修飾したリンカーと Zn ノードから成る $[\text{Zn}(\text{Pyr})_2\text{NDI}]_n$ -MOF の水系

$\text{Li}\cdot\text{Na}\cdot\text{K}$ イオン電池負極特性を Zn 対極にて比較した(図 2)。同一トリフラートアニオン(OTf)かつ同一濃度(8 mol/kg)でレート試験をした結果、Li では容量がほとんど得られなかった 125 mA/cm^2 の大電流条件でも K では 10 mA/cm^2 の 85% の容量を維持しており、多孔質 MOF 負極にて水系 K イオン電池の高いレート特性を実証できた。

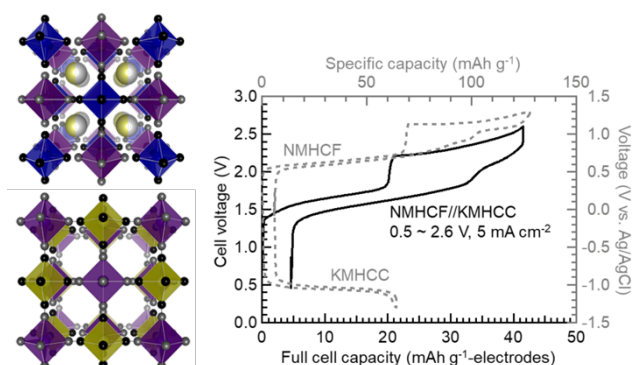


図 1 プルシアンブルー型正負極の結晶構造(左)と 2 V 超級高電圧水系 Na イオン電池の充放電特性(右)。

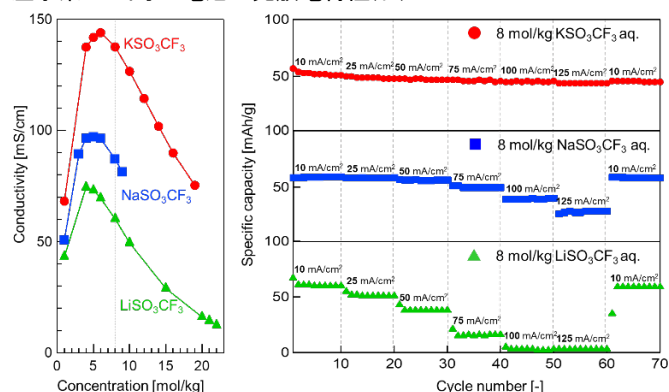


図 2 水系アルカリイオントリフラート電解液のイオン伝導度濃度依存性(左)と $[\text{Zn}(\text{Pyr})_2\text{NDI}]_n$ -MOF の水系アルカリイオン電池負極レート特性(右)。

【共著者(所属)】

中本 康介(九大先導研)・伊藤 正人(九大先導研)・坂本 遼(九大総理工)・白 瑠文(九大総理工)

【関連プロジェクト】

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>触媒・電池研究拠点

【参考文献】

- [1] K. Nakamoto, *et al.*, *Electrochemistry*, **85** (2017) 179–185.
- [2] K. Nakamoto, *et al.*, *Small Methods*, **3** (2019) 1800220.
- [3] 坂本遼 他, *電気化学*, **87** (Autumn) (2019) 220–226.