

令和 3 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15679

研究課題名(和文)水系カリウムイオン電池のマテリアルデザイン

研究課題名(英文)Materials Design for Aqueous Potassium-Ion Battery

研究代表者

中本 康介(Nakamoto, Kosuke)

九州大学・先端物質化学研究所・学術研究員

研究者番号：10804271

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：同質量モル濃度のアルカリ金属塩水溶液を用いた、金属有機構造体[Zn(dmpz)₂NDI]_n-MOFのレート特性はLi<Na<Kの順で良好であった。比較的小型の金属有機構造体であるプルシアンブルー類似体へのNaおよびKイオン水溶液中でのレート特性は同等であった。イオン半径はLi<Na<K、表面電荷密度はLi>Na>K、水和半径がLi>Na>Kであるため、イオン伝導度がLi<Na<Kであった。水和半径の小さい水和イオンの高いモビリティを利用するためには、大きなフレームワーク構造を持つMOF等へ、脱溶媒和過程をほとんど経ることなく水和カチオンの挿入脱離反応が進行する必要がある事を示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では資源量豊富で安価かつ、Liよりも水中での水和半径が小さいKの高いイオンモビリティに注目し、高いイオン伝導な水系電解液と、イオンサイズの大きいKでも挿入脱離可能な金属有機構造体を用いる事で、究極に安価でハイレートな水系Kイオン電池系の創製を行った。

Liイオン電池は近年EV電源としてのニーズが急速に高まる一方、現状のLi年産量では世界新車販売台数を賅えず、シェアエコノミー型完全自動運転EVが普及すると、超急速充放電特性がキーとなる時代の到来を迎えようとしている中で、ゲームチェンジャーとなりうる蓄電技術開発の一助となる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The rate capabilities of metal organic framework [Zn(dmpz)₂NDI]_n-MOF with alkaline metal-ion triflate aqueous solution in same concentration showed better performances in the order of Li < Na < K, while Prussian blue analogue as small metal organic framework showed comparative rate capabilities.

The ionic radii are larger in the order of Li < Na < K, the surface charge densities are stronger in the order of Li > Na > K, and the hydration radii are larger in the order of Li > Na > K, so the ionic conductivities are higher in the order of Li < Na < K.

These results suggest that the insertion/extraction of hydrated cations into MOF with a large framework structure should proceed without much de-solvation process in order to utilize the high mobility of hydrated ions with small hydration radius.

研究分野：化学

キーワード：電池 カリウム 水系電解液 金属有機構造体 ナトリウム

1. 研究開始当初の背景

(1) 持続可能な社会における自動車電動化の要請と定置用大型蓄電池

高エネルギー密度な Li イオン電池は近年 EV 電源としてのニーズが急速に高まる一方、現状の Li 年産量では世界新車販売台数を賄えず、また、シェアエコノミー型完全自動運転 EV が普及すると、EV 航続距離は所謂ラストワンマイル勝負となることから、街中のあらゆる場所で引切り無しに EV の充電を行う事になるため、系統電力への負荷が避けられない。そこで、一時的に電力を溜める事の出来る定置型蓄電池の需要拡大が想定され、二次電池の安全性・経済性はもとより超急速充放電特性が何よりキーとなるゲームチェンジングな時代の到来を迎えようとしている。しかしながら、イオン伝導度が低い非水電解液や高充填層状酸化物を用いた現行の Li イオン電池では大電流を得られず、電池材料系のドラスティックな見直しが必要となる。

(2) 省資源国における将来型蓄電池～水系 K イオン電池～

資源の乏しい我が国において、脱化石燃料依存、再生可能エネルギーシフト、および自動車の電駆化等の低炭素化社会の要請を実現するため、低コスト・高出力蓄電池の開発が喫緊の課題である。四半世紀前に世界で初めて我が国で実用化された Li イオン電池には Li 含有層状酸化物正極、層状グラファイト負極、有機カーボネート系の非水電解液が用いられている。20 世紀末に市販化されて以降、Li イオン電池の普及に伴い発火事故が相次いだ非水系電池（高価・危険・低イオン伝導）等では次世代二次電池のニーズに応えることが出来ず、これに代わって注目されているのが、急速に二次電池の安全性が注目を浴び始めた 1994 年の **Dahn** らによる史上初の水系 Li イオン電池の報告に端を発する安価・安全で高イオン伝導な水系アルカリイオン電池である。

ただし、Li から低環境負荷でイオン半径が大きい Na や K ヘゲストカチオンを変更する際、単にカチオンを置換えた層状酸化物電極をそのまま用いるという材料設計では立ち行かない上に、これに伴う高イオン伝導な電解液への転換も必要である。この問いを解決すべく、水×K イオン×オープンフレームワーク構造の組合せに注目した。

2. 研究の目的

本研究では資源量豊富で安価かつ、Li および Na よりも水中でのストークス半径が小さい K の高いイオンモビリティに注目し、高イオン伝導かつ電極との化学的安定性を兼ね備えた水系電解液と、イオンサイズの大きい K でも挿入脱離可能なオープンフレームワーク構造を持つ正負極活物質の組合せを追求する事で、究極に安価でハイレートな水系 K イオン電池系の創製を行う事を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 電極の選択～酸化還元活性な疎水性金属有機構造体～

電極内部でのイオン伝導および電極電解液界面近傍で起こる脱溶媒和過程等が、電解液におけるイオンモビリティの差を打ち消すのでは、ハイレート志向の水系 K イオン電池用の適切な電極とは言えない。本研究では、酸化還元活性かつ水中での化学的安定性を備えた比較的大型のボトルネックサイズを持つ金属有機構造体[Zn(dmpz)₂NDI]_n-MOF を負極材料とした。さらに、金属有機構造体に対して小さいボトルネックサイズを持つナフタレンジイミド H₂NDI 単量体を用いて、金属有機構造体のアドバンテージを実証した。

(2) 電解液の選択～高濃度溶解可能な高イオン伝導水溶液～

Li や Na に対する K イオンの高いモビリティを実証するためには、電解質塩の溶解度が小さくイオン伝導度が低い非水溶媒では不十分であり、溶媒を水とする事で最適な濃度やアニオンを選択する事が可能である。中でも比較的高濃度に溶解することが出来るトリフレート(triflate、OTf、SO₃CF₃)塩を選び、比較的高いイオン伝導度と広い電位窓を兼ね備えた 8 mol/kg の質量モル同度に(水分子と塩のイオンの数を)揃える事で、Li、Na、K イオン水溶液における水系アルカリイオン電池の特性の比較検討を行った。

4. 研究成果

(1) 単量体有機活物質と金属有機構造体活物質

単量体活物質 H_2NDI (図 1a) を酸化還元部位兼リンカー部に持つ疎水性金属有機構造体活物質 $Zn[(dmpz)_2NDI]_n$ -MOF (図 1b) のアドバンテージを調査した。

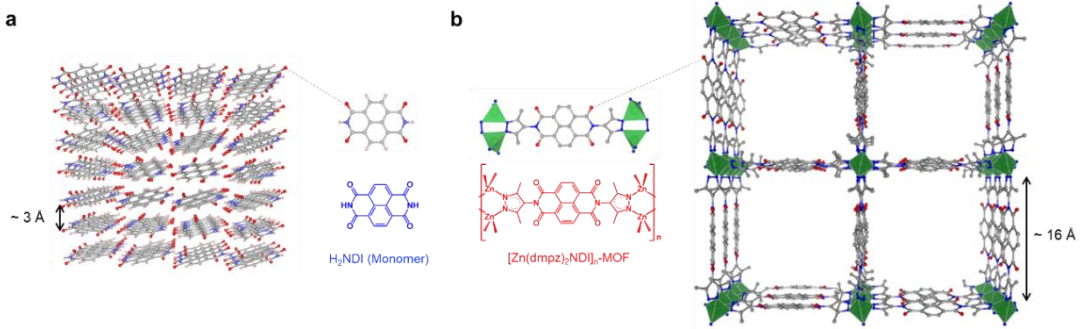


図 1. (a) H_2NDI および (b) $[Zn(dmpz)_2NDI]_n$ -MOF の結晶・分子構造

まず、水系 Na イオン電池用電解液として実績があり、電気化学的に安定で電位窓が大きい 17 mol/kg $NaClO_4$ aq. 中での充放電試験を行った (図 2)。単量体及び前駆体に比べ、ノードとなる Zn の重量分だけ分子量が増えた MOF は初回容量こそ小さいものの、充放電過電圧が非常に小さく (図 2a)、レート特性も非常に高かった (図 2c)。これは、単量体や前駆体がとると思われるボトルネックサイズ 3 Å 程度の層状構造 (図 1a) に比べ、16 Å 程度の巨大なボトルネックを有する開放型構造 (図 1b) へ、ゲストカチオンである Na イオンが容易に挿入・脱離できた事に起因すると考えられる。また、単量体や前駆体はサイクルを経るごとに容量を落としているが、MOF はほとんど劣化しなかった。これは、単量体や前駆体がカルボニル基の $C=O$ 二重結合が開裂し $C-O-Na$ の単結合となることで Na を挿入後還元体となり、イオン性が高くなることで易溶化し、ファンデルワールス結合や水素結合等の弱い力で結晶構造を維持しているために電解液へ溶出した一方、リンカー・レドックス部位の NDI が還元体となっても、 $Zn(dmpz)_2$ ノード部位の導入によって強固な配位結合からなる MOF は溶出しなかったためであると考えられる。

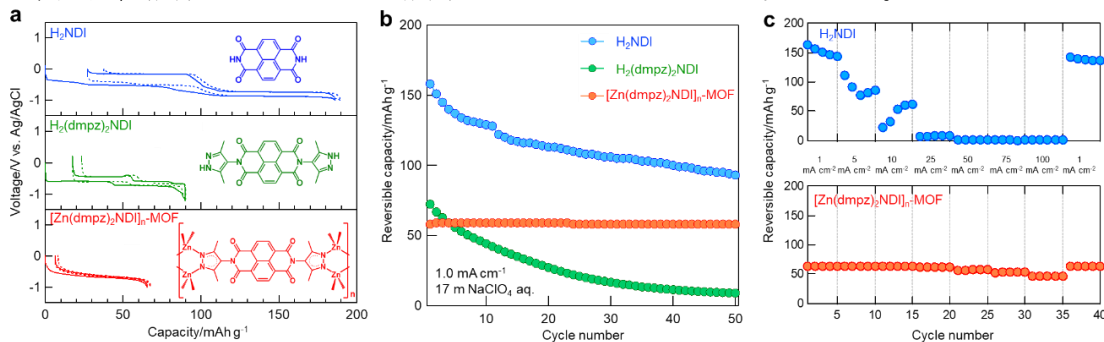


図 2. H_2NDI 単量体、 $H_2(dmpz)_2NDI$ 前駆体、および $[Zn(dmpz)_2NDI]_n$ -MOF の (a) 充放電曲線、(b) サイクル特性および (c) レート特性

(2) ゲストアルカリカチオンの比較

近年特に注目されている高濃度水系電解液は、水の活量を低減させることで広い電位窓を有する事が知られているが、飽和濃度での報告がほとんどであり、また、塩によって飽和濃度は違うため、各塩異なる飽和濃度でアニオンを揃えて比較しても高濃度による効果が支配的な結果となる事が多かった。また、非水系では多く用いられるモル濃度 mol/L は、重量・体積・密度を含む電解液のレシピが明示されていない状況では溶質と溶媒の数が分からず、また溶媒の種類が変わることで溶媒溶質の量比が変わるなど公平な比較とならないことも考えられる。そこで、水溶液中における K イオンを他のアルカリカチオンと系統的に比較を行う本研究では、溶媒を水のみに限定した上で、溶液中の水分子および塩(イオン)の数が一意的に定義可能な質量モル濃度 mol/kg を適用し、イオン伝導度と電気化学的安定性を同時に備えた濃度を選択できるトリフレート塩 AOTfaq. (A=Li, Na, K) を用いて、電解液の性能指標となるイオン伝導度、pH 電位窓および IR 測定を行った (図 3)。NaOTfaq. が 9 mol/kg と飽和濃度が最も低いため、これ以下の濃度でイオン伝導度を犠牲にしない 8 mol/kg に揃えて各種測定を行った。図 3a より、同一濃度では全濃度域にかけて $K > Na > Li$ の順にイオン伝導度が高かったが、pH にほとんど差は見

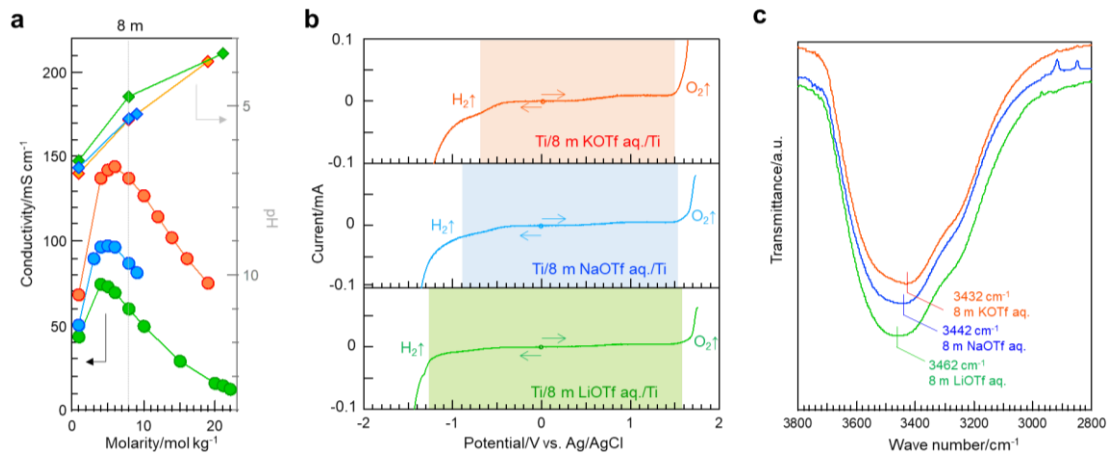


図 3. AOTf (A=Li、Na、K) の (a) イオン伝導度・pH、(b) リニアスイープボルタモグラム (ハッチ部：電位窓) および (c) IR スペクトル (水の OH 伸縮振動領域)

られず、高濃度になるほど酸性であった。図 3b より、酸化上限電位 (酸素発生電位) にほとんど差はなかったものの概ね $K < Na < Li$ の順に酸化安定性が高く、また還元下限電位 (水素発生電位) は $K > Na > Li$ の順に低く、還元安定性も $K < Na < Li$ の順となった。酸化安定性よりも還元安定性に大きな差が見られたのは、電極上に生成した還元生成フッ化物の安定性 (溶解度 $KF \gg NaF > LiF$) が Li で最も高かったためである事が原因であると考えられる。また図 3c のように、 $3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 付近にみられる水の OH 非対称伸縮振動のピークトップが $K < Na < Li$ の順に高波数であったが、塩の導入によって水素結合ネットワークが破壊され、水分子がより多く Li の水和に利用されたことが示唆され、カチオンとの相互作用が最も小さい K が最も低波数側であったことが、イオン伝導度が最も高く、電位窓が最も小さかった結果と矛盾はない。

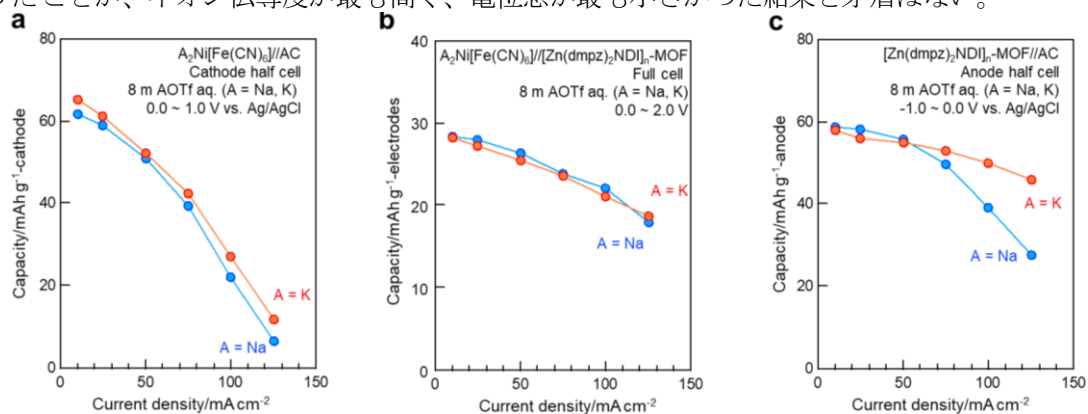


図 4. (a) プルシアンブルー類縁体正極ハーフセル、(b) フルセル、(c) [Zn(dmpz)₂NDI]_n-MOF 負極ハーフセルのレート (電流応答) 特性

正極にプルシアンブルー類縁体 A₂Ni[Fe(CN)₆] (A=Na、K)、負極に [Zn(dmpz)₂NDI]_n-MOF、電解液に 8 m AOTf aq. (A=Na、K) を用いたハーフセルおよびフルセルの結果を図 4 に示す。カットオフ電位の影響もあり容量が正極では小さいが、概ねの傾向としては正極とフルセルではレート特性はほとんど変わらず、負極では高電流域で K が Na に勝る結果となった。プルシアンブルー類縁体正極では、電極電解液界面で脱溶媒和し電解液中よりも少ない水和数でカチオン伝導するが、非常に大きなボトルネックサイズを有する MOF 負極では、電極電解液界面で脱溶媒和過程を経ずに電解液中と同様の水和構造を有したまま電極構造内を伝導したことが、各ハーフセルの結果の原因となっていると考えられ、この結果を反映してフルセルでは正極律速の結果となったことが考えられる。

以上から、水系 K イオン電解液の電気化学的安定性は比較的低いものの、水和 K イオンの高いモビリティを利用するには、より開放型構造の大きなボトルネックサイズを有する電極材を利用する事が求められることが明らかとなり、高出力指向の二次電池材料系設計指針となり得る結果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Kosuke Nakamoto, Junwen Bai, Liwei Zhao, Ryo Sakamoto, Masato Ito, Shigeto Okada, Eiji Yamamoto, Haruno Murayama, Makoto Tokunaga
2. 発表標題 Aqueous Sodium-Ion Battery with Robust- and Open-Structured Metal Organic Framework Electrodes
3. 学会等名 Organic Battery Days 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白 クン文、中本康介、趙 麗巍、坂本 遼、伊藤正人、岡田重人、山本英治、村山美乃、徳永 信
2. 発表標題 ジイミド官能基を有する有機構造体を用いた水系二次電池特性
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白 クン文、中本 康介、趙 麗巍、坂本 遼、岡田 重人、山本 英治、村山 美乃、徳永 信
2. 発表標題 金属有機構造体負極を用いた水系アルカリイオン電池のレート特性検討
3. 学会等名 トークシャワー・イン・九州2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke Nakamoto
2. 発表標題 Aqueous Alkali Metal-Ion Battery with Open-Framework Electrodes and Concentrated Electrolyte
3. 学会等名 Workshop on Lithium Ion Battery and Next Generation Batteries (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Junwen Bai, Kosuke Nakamoto, Liwei Zhao, Ryo Sakamoto, Shigeto Okada, Eiji Yamamoto, Haruno Murayama, Makoto Tokunaga
2. 発表標題 Aqueous Sodium-Ion/ Potassium-Ion Battery with Naphthalene Diimide-Structured Metal Organic Framework
3. 学会等名 3rd International Conference on Energy Storage Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白 クン文, 中本 康介, 趙 麗巍, 坂本 遼, 岡田 重人, 山本 英治, 村山 美乃, 徳永 信
2. 発表標題 ジイミド官能基を有する金属有機構造体負極を用いた水系カリウムイオン電池特性
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke Nakamoto, Junwen Bai, Liwei Zhao, Ryo Sakamoto, Masato Ito, Shigeto Okada, Eiji Yamamoto, Haruno Murayama, Makoto Tokunaga
2. 発表標題 Aqueous Alkali Metal-Ion Battery with Naphthalene Tetracarboxylic Diimide-Based Metal-Organic Framework
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 1. 発表者名 Minyan Zhao, Kosuke Nakamoto, Ryo Sakamoto, Masato Ito, Shigeto Okada
2. 発表標題 Aqueous Na-Ion/ K-Ion Battery with Cyano-Bridged MOF Cathode and Bis(pyrazolate)-Bridged MOF Anode
3. 学会等名 PRIME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中本康介
2. 発表標題 金属有機構造体を用いた水系アルカリイオン電池
3. 学会等名 次世代ESICBセミナー2020-1 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 二次電池用電極活物質及びそれを用いたカリウムイオン二次電池	発明者 中本康介, 岡田重人, 白君文, 坂本遼, 伊藤 正人, 海竈篤志, 池田	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-115489	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関