

■受領No.1329

アニオン、カチオンを同時レドックスする高速・高容量蓄電池の開発

代表研究者

川崎 晋司 名古屋工業大学 教授



1. 研究目的

エネルギー・環境問題の解決のために化石燃料社会から再生可能エネルギー社会への移行が叫ばれて久しい。しかし、自然エネルギーなどの再生可能エネルギーを主要エネルギーとして利用することは容易ではない。太陽光エネルギーに代表される自然エネルギーから安定した電力出力を維持するには効率の良いエネルギー創造デバイスだけでなく、出力を安定化させるためのエネルギー貯蔵デバイスも必要となる。ところが、このような再生可能エネルギーのバックアップに適したエネルギー貯蔵デバイスは現在商用化されているものの中には存在しない。現在商用化されている電気エネルギー貯蔵デバイスの中ではリチウムイオン電池が最もエネルギー密度が高い。しかし、リチウムイオン二次電池には下記のような問題がある。

- i) 安全性：発火・爆発などの事故が報告されている。有機系電解液を使用していることが主な要因である。
- ii) 高コスト：希少金属の使用などが要因で高コストになっている。
- iii) 遅い充電速度：電極反応が固体内イオン拡散を必要とするインターカーレンション反応であること、有機系電解液中でのイオン移動度が小さいことなどが要因である。

上記したようなリチウムイオン電池の問題点を解決する次世代二次電池が強く求められている。すなわち、安全、安価、高速充電可能な蓄電デバイスが必要である。この目的のために私は上記し

た問題点の要因を除去し、求められる性能からバックキャストして次のような蓄電デバイスを設計した。I) 安全性：水系電解液の使用により安全性を確保する。II) 高コスト：すべての部材をユビタス元素から構築することでコストを低くする。III) 高速充電：移動度の大きいカチオン、アニオンの同時移動、高速レドックス反応の利用により高速充放電を可能にする。

この設計条件を具体化したのが図1に示すものである。この新しい蓄電デバイスは下記に示す仕様・特徴を有している。1) アルカリ金属ハライド水溶液を電解液とする。2) 陽イオン（アルカリ金属イオン）、陰イオン（ハロゲン化物イオン）両方の高速移動、高速レドックス反応を利用する。3) 負極はキノン分子を内包したカーボンナノチューブを採用し、キノン分子によりアルカリ金属イオンの捕捉を行う。4) 正極は中空のカーボンナノチューブを使用し、ハロゲン化物イオンをチューブ内で酸化しハロゲン元素分子（ I_2 など）の形で保持する。5) キノン分子の設計により反応電位を制御し水系電解液を使用可能にする。

ここではこの新しい蓄電デバイスについて倉田奨励金を得て行った開発試験結果について記述する。

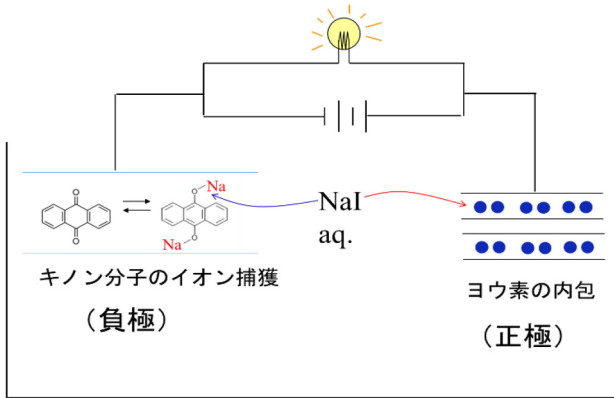


図1 水系電解液中でのアニオン、カチオンの同時高速レドックス反応を利用する、安全、低コスト、高速充電可能な革新電池の概要図。

2. 研究内容

図1に示す新しい蓄電デバイスの正極はキノン分子を内包した単層カーボンナノチューブ (SWCNT) である。今回キノン分子としてフェナントレンキノン (PhQ) を選択した。PhQはC, H, Oからなる有機分子であり分子量208.2である。分子中に2つのケトン基を有し、この部分でリチウムイオンを捕捉できる。理論容量を計算すると258mAh/gとなり、リチウムイオン電池の正極材料として有名なLiCoO₂の理論容量274mAh/gとほぼ同じである。このフェナントレンキノンを昇華法によりSWCNTに内包させた。このフェナントレンキノンを内包したPhQ@SWCNT試料について、ナトリウムイオンの捕捉性能を評価した。金属ナトリウムを対極としてPhQ@SWCNT電極の充放電曲線を測定したのが図2(a)である。サイクル劣化も小さく良好なイオン捕捉性能が確認できる。このイオン捕捉性能を低温で評価したのが図2(b)である。室温より少し可逆容量の低下は認められるものの良好な充放電特性が観測されている。これはPhQ@SWCNT電極がイオン捕捉をスムーズに行えることを示しており、期待していた通りの結果である。

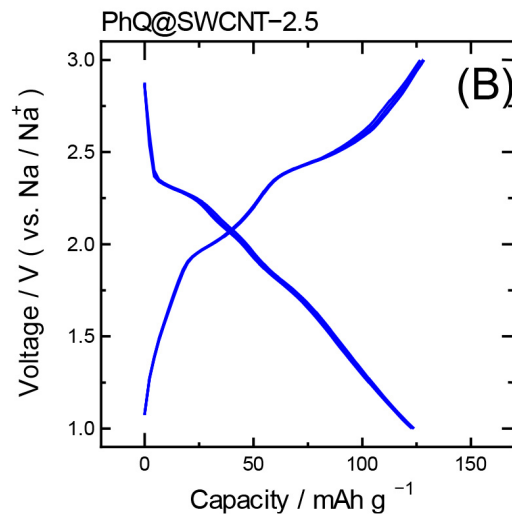
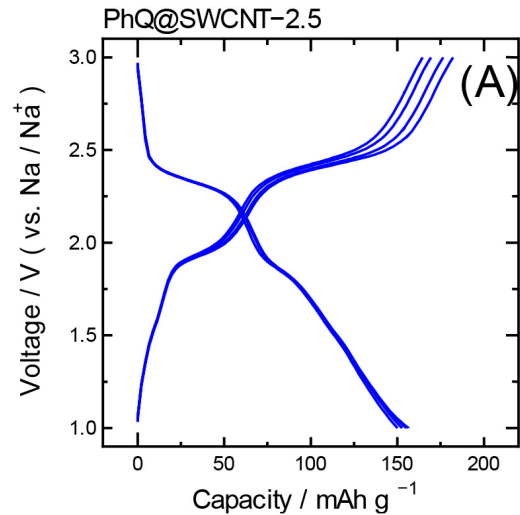


図2 PhQ@SWCNT の Na イオンに対する充放電曲線。(A) 室温、(B) 0°Cでの測定結果。

一方、正極となるヨウ素電極は中空SWCNT 内でヨウ化物イオンを酸化してヨウ素分子として捕捉する電極である。この電極が高速動作することについてはすでに対極を通常の電気二重層キャパシタ電極と同じイオンの物理吸着とする電解液レドックスキャパシタの開発で実証済みである。そこで、次に行った実験は図1 に示す新しい蓄電池が実際に機能するかどうかである。すなわち、上記したPhQ@SWCNT負極と正極となるヨウ素電極をを組み合わせる充放電が可能かどうかを調べた (図3)。図3に示すように正負極のレドックス反応電位が明瞭に観測されており、設計通り蓄電池

として機能していることが確認できた。しかし、同時に大きな不可逆容量も確認されており実用化を目指すためには不可逆容量の低減を実施しなければならない。そのためにはまずこの大きな不可逆容量の要因を明確にする必要がある。現在、充放電時の電極状態をモニターするその場分光実験により要因究明を行っている。

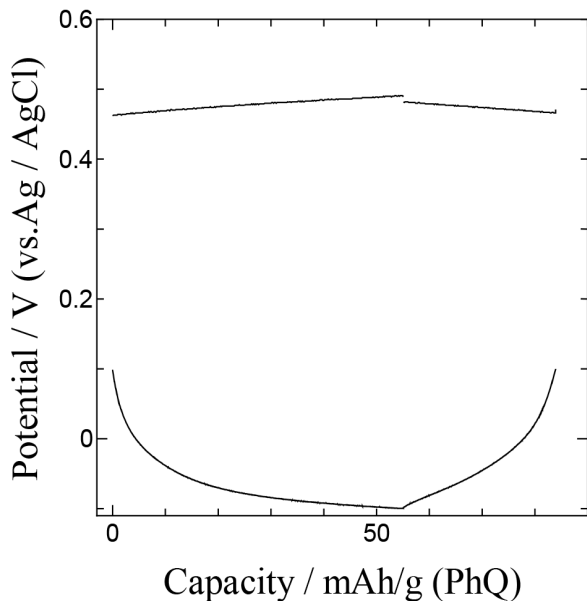


図3 PhQ@SWCNT と中空のSWCNT 電極、NaI 水溶液電解液を用いて測定した充放電曲線。

3. 発表 (研究成果の発表)

学会発表

- [1] S. Kawasaki, C. Li, N. Kato, Y. Ishii, Alkali metal halide aqueous electrolyte batteries using single-walled carbon nanotube, Carbon 2018, (2018.07 マドリード)
- [2] S. Kawasaki, C. Li, Y. Ishi, Aqueous Electrolyte Secondary Battery Using Simultaneous Redox Reactions of Cation and Anion in Single-Walled Carbon Nanotubes, ISE2018, (2018.09 ポローニャ)
- [3] S. Kawasaki, Novel Aqueous Electrolyte Secondary Battery using Fast Redox Reactions

of Cations and Anions in Single-walled Carbon Nanotubes, NANO-SciTech 2019, (2019/03 シャーアラム)

論文発表

- [1] C. Li, Y. Ishii, S. Kawasaki, Safe, economical and fast-charging secondary batteries using single-walled carbon nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SAAE02, (2019).