

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14103

研究課題名(和文)カリウムイオンキャパシタ用炭素電極と電解液に関する研究

研究課題名(英文)Development of carbon and electrolyte materials for potassium-ion capacitors

研究代表者

駒場 慎一 (Komaba, Shinichi)

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・教授

研究者番号：20302052

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、カリウムが電気化学的に黒鉛電極に挿入されることを見出しており、これをカリウムイオンキャパシタに応用する基礎研究に取り組んだ。本研究では、結晶性のことなる黒鉛、ハードカーボン等の各種炭素材料や水溶性の各種バインダー、電解液について調査した。その結果、炭素材料やバインダー、電解液を適切にえらぶことで、リチウムイオンキャパシタに対して、カリウムイオンキャパシタがレアメタルフリー構成で高出力特性を示す可能性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Our research group already demonstrated electrochemical potassium intercalation into graphite electrode and we here studied application of the potassium intercalation to new potassium-ion capacitors. Especially we investigated different carbons, binders, and electrolyte solutions for the capacitors. As a result, we succeeded in the superior demonstration of negative electrode for potassium-ion capacitors to that lithium-ion capacitors.

研究分野：電気化学

キーワード：カリウムイオンキャパシタ カリウムイオン電池 インターカレーション 炭素材料

1. 研究開始当初の背景

二次電池やキャパシタに代表されるエネルギーデバイス、携帯電子機器や電動車両の電源として応用され、持続可能なエネルギー社会を実現する上で、益々その重要性が高まっている。そのような背景のもと、申請者はレアメタルであるリチウムを使わない新しい二次電池として、2009年にナトリウムイオン電池を提案、さらに、カリウムイオン電池に適用可能な黒鉛負極の電気化学特性で、先駆的な成果を2015年に論文発表した。我々のグループは、すでにナトリウムイオン電池の材料研究で世界を牽引する立場にあり、その成果を発展的に派生させて、カリウムイオン電池およびカリウムイオンキャパシタの研究を計画した。

2. 研究の目的

カリウム塩の溶液では、カリウムの溶媒和イオンサイズが小さいために、リチウムやナトリウム系に比べて電解液の抵抗を格段に下げることができるために高出力化に適しており、さらに、その標準電極電位がリチウムよりも低いため、高電圧化に有利であることを本研究開始以前に突き止め、学术论文にも発表していた。これら利点を最大限に生かすエネルギーデバイスの開発と学術的理解を図ることを目的として、本研究ではカリウムイオンキャパシタ用高性能電極材料の開発を目指して、各種炭素材料の負極の電気化学的特性の評価を行って充放電機構を解明し、さらにそれに適合する電解液の調査も合わせて行うことを目的とした。

3. 研究の方法

研究に用いた炭素は、市販の天然黒鉛、ハードカーボン粉末で、結着剤や導電剤を適量添加した合剤電極をアルミ箔上に形成して電極特性の評価に用いた。電解液の溶媒には炭酸エステル 締め土岐市エタン(DME)を、溶質であるカリウム塩はカリウムヘキサフルオロfosフェート、カリウムビスフルオロスルホニルアミド(KFSA)を用いて有機電解液を調製した。常法に従って、対極にカリウム金属を用いたコイン電池中で、調製した有機電解液を用いて、2極または3極構成にて電気化学測定により電極特性を評価した。オペランド XRD 測定には、X線透過用のBe窓を備えたオペランド測定用電池を用いた。

4. 研究成果

黒鉛電極へのインターカレーション反応について、リチウム、ナトリウム、カリウムで比較した(図1)。既報の通り、ナトリウムでは可逆なレドックス応答を示さないが、カリウムにおいて KC_8 組成(計算容量 279 mAh/g)に相当する大きな可逆容量を示すことが分かる。リチウムイオン電池の分野では、結晶性や粒子サイズ、表面状態のことなる様々な黒鉛が用いられていることから、これら黒鉛のカリウムセル中での評価を行った。基本的な可逆容量は KC_8 に一致するが、合剤電極の特性は、用いるバインダーがポリアクリル酸の時に良好となり、導電助剤の添加も有効であることが分かった。これらの基本的な特性は、リチウムの場合に観察される傾向とおおむね一致することが分かった。また、カリウムおよびリチウムが電気化学的に挿入された黒鉛は、図1に示すように金属光沢を示していることから、化学的に生成する層間化合物の色変化と一致していた。

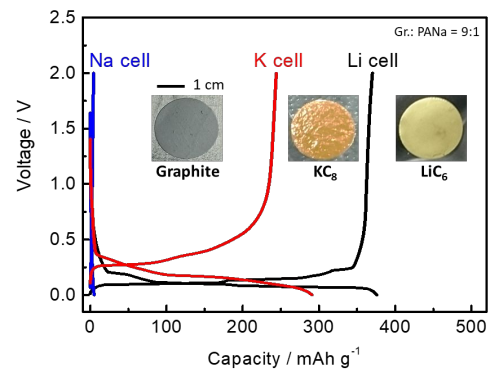


図1. 黒鉛電極のリチウム、ナトリウム、カリウムセル中での定電流電池試験の結果。カリウム、リチウム挿入時の黒鉛の色変化。

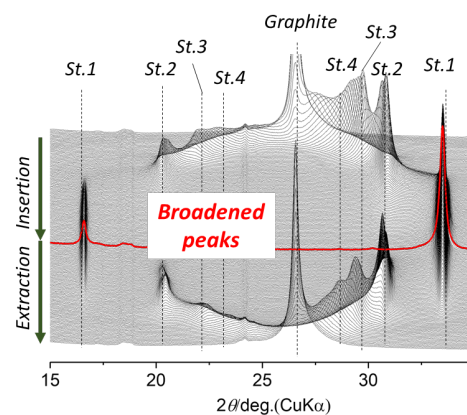


図2. 黒鉛電極へのカリウム挿入時のオペランド XRD パターン。上から下に向かって、定電流にてカリウム挿入・脱離する際の XRD パターンに対応。

カリウム挿入・脱離時の電極内の黒鉛の結晶構造変化をオペランド XRD 測定により評価を行った。その結果を図2に示す。黒鉛の回折線は、ステージ4, 3, 2, 1構造に対

応するように解説角度が変化した。この変化は、最終的に KC_8 が生成が生成し、可逆的にもとの黒鉛に戻る事がわかる。また、この反応の過程で、回折線のピーク幅や強度に変化が現れることが分かった。この変化から、さらに定量的な解析を現在進めている。

このような黒鉛電極の知見を基に、結晶性の異なる各種炭素材料におけるカリウム電池特性を調べたが、その中で、難黒鉛化性炭素として知られるハードカーボンの特性を調べた。ハードカーボンについても、黒鉛電極の調査結果を基に、バインダーや電解液を慎重に選択して評価を行った。その結果を図3に示す。カリウムセルでのハードカーボンの可逆容量は 200 mAh/g で、リチウムとほぼ同等、ナトリウムセルの可逆容量よりは小さい結果となった。レート特性を調べると、黒鉛よりも高速充放電に優れる結果を得た。

ナトリウムイオン電池でのハードカーボンに関する我々の過去の研究と知見から、カリウムの吸蔵される場所は、ハードカーボン内の炭素六角網面の積層間、および空隙として存在するミクロ細孔であると考えられ、可逆容量をさらに伸ばすためには、ハードカーボンの原料の違いや合成方法の詳細な検討が有効と考えられる。実際に、セルロース由来ハードカーボンの合成条件を変更するだけで、290 mAh/g の高容量が得られる結果も得ている。

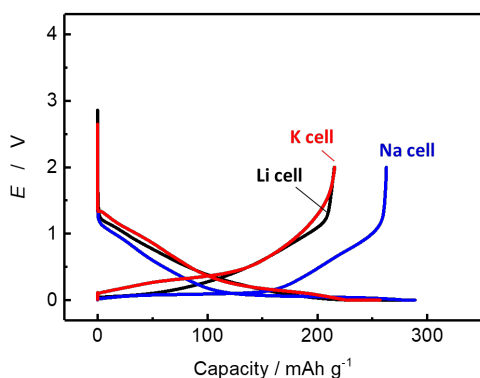


図3. ハードカーボン電極のリチウム、ナトリウム、カリウムセル中での定電流電池試験の結果。

これまで述べた黒鉛、ハードカーボンは、カリウムイオンキャパシタの負極に適用できることが分かった。正極としては、比表面積が大きい活性炭電極を用いるが、従来の電気二重層キャパシタ用活性炭電極をカリウム塩電解液で評価しても、得られる電気二重層容量に大きな違いがないことを実験的に確認した。これらの二つの炭素負極を組み合わせることでキャパシタを構成するためには、一般に負極へのカリウムプレドープの手法を確

立する必要があるが、安全性に懸念のある金属カリウムを用いない新しいプレドープ法の研究を行う計画である。

以上の炭素電極材料の検討に加え、電解液の検討も行った。各種カリウム塩の有機溶媒への溶解性および微量水分の混入による影響を慎重に調査した。炭酸エステル系 K 塩電解液が電気化学評価に用いて上述の結果を得た。しかし、カリウムイオンキャパシタのエネルギー密度および寿命を格段に高めるために、新奇カリウム塩電解液の開発も不可欠である。その中でも電位窓が 6 V と広い電解液の開発に成功した。図4に示すように、2 mol/kg TFSA DME 溶液の場合は、3.5 V 程度の低電圧でアルミ箔の腐食を生じるが、7 mol/kg まで高濃度化した DME 溶液を用いることで、6 V 以上の広い電位窓で電解液の分解やアルミの腐食が起こらないことが分かった。

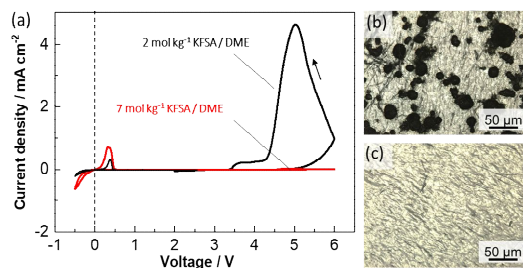


図4. 集電体であるアルミ箔電極の電位窓を調べたボルタモグラム(a)。2 mol/kg (b)、7 mol/kg (c) の異なる溶液中で試験した後のアルミ表面の状態。

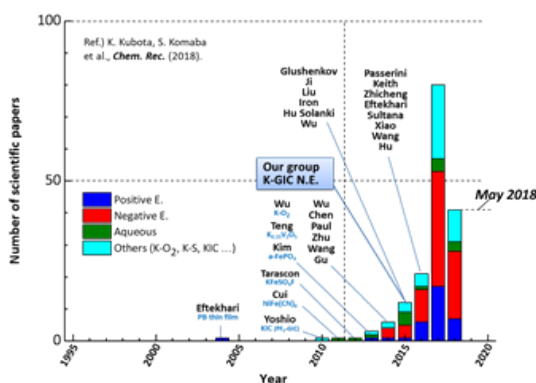


図5. カリウム電池、カリウムイオンキャパシタに関する年間論文発表数。

最後に、本研究が目指すカリウムイオンキャパシタ・電池に関する最近の論文数を図5の棒グラフにまとめた。エネルギー問題への関心が高まり、次世代電池の開発への関心が高まる中、カリウムイオンを可動イオンとする蓄電デバイスへの関心は、2015年から一気に高まっている。本研究も2016年度に開始、さらにJSTのA-STEPに新たに発展的

研究が採択されており，ここで得られた炭素電極，電解液の知見をさらに高めて学術的な意義と工学的な価値を高める研究を続けている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

Xiaofei Bie, Kei Kubota, Tomooki Hosaka, Kuniko Chihara, and **Shinichi Komaba**
“A Novel K-Ion Battery; Hexacyanoferrate(II)/Graphite Cell”
J. Mater. Chem. A, **5**, 4325-4330 (2017).
DOI: 10.1039/c7ta00220c 査読有

Yuya Hironaka, Kei Kubota, and **Shinichi Komaba**
“P2- and P3-K_xCoO₂ as Electrochemical Potassium Intercalation Host”
Chem. Commun., **53**, 3693-3696 (2017).
DOI: 10.1039/c7cc00806f 査読有

Kuniko Chihara, Akihiro Katogi, Kei Kubota, and **Shinichi Komaba**
“KVPO₄F and KVPO₄ toward 4 Volt-Class Potassium-Ion Batteries”
Chem. Commun., **53**, 5208-5211 (2017).
DOI: 10.1039/c6cc10280h 査読有

Mouad Dahbi, Manami Kiso, Kei Kubota, Tatsuo Horiba, Tarik Chafik, Kazuo Hida, Takashi Matsuyama, and **Shinichi Komaba**
“Synthesis of Hard Carbons from Argan Shell for Na-Ion Batteries”
J. Mater. Chem. A, **5**, 9917-9928 (2017).
DOI: 10.1039/C7TA01394A 査読有

Xiaofei Bie□, Kei Kubota, Tomooki Hosaka, Kuniko Chihara, and **Shinichi Komaba**□
“Synthesis and electrochemical properties of Na-rich Prussian blue analogues containing Mn, Fe, Co, and Fe for Na-ion batteries”
J. Power Sources, **378**, 322-330 (2018).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.12.052 査読有

Kei Kubota, Mouad Dahbi, Tomooki Hosaka, Shinichi Kumakura, and **Shinichi Komaba**
“Towards K-ion and Na-ion batteries as “beyond Li-ion””
Chem. Rec., **18**, 459-479 (2018).
DOI: 10.1002/tcr.201700057 査読有

[学会発表](計3件)

Shinichi Komaba, “Towards Na-ion and K-ion batteries,” 18th International Meeting on Li Batteries, 招待講演, 2016年

駒場慎一, 「リチウム・ナトリウム・カリウムイオン電池用炭素負極材料」, 第44回炭素材料学会年会, 招待講演, 2017年

Shinichi Komaba, “Potassium intercalation for graphite and K_xCoO₂,” 21st International Conference on Solid State Ionics, 招待講演, 2017年

[図書](計1件)

駒場慎一 他, 丸善出版, 理工系の基礎「教養化学」2016, 254

[産業財産権]

出願状況(計3件)

名称: カリウムイオン電池用電解液, カリウムイオン電池, カリウムイオンキャパシタ用電解液, 及び, カリウムイオンキャパシタ

発明者: **駒場慎一**, 久保田圭, 保坂知宙

権利者: 学校法人東京理科大学

種類: 特許

番号: 特許願 2017-009526

出願年月日: 平成 29 年 1 月 23 日

国内外の別: 国内

名称: カリウムイオン電池用正極活物質, カリウムイオン電池用正極, 及び, カリウムイオン電池

発明者: **駒場慎一**, 久保田圭, 別曉非

権利者: 学校法人東京理科大学

種類: 特許

番号: 特許願 2016-251910

出願年月日: 平成 28 年 12 月 26 日

国内外の別: 国内

名称: カリウムイオン電池用正極活物質, カリウムイオン電池用正極, 及び, カリウムイオン電池

発明者: **駒場慎一**, 久保田圭, 智原久仁子, 加藤木晶大

権利者: 学校法人東京理科大学

種類: 特許

番号: 特許願 2016-229130

出願年月日: 平成 28 年 11 月 25 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/komaba/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

駒場 慎一 (KOMABA, Shinichi)
東京理科大学・理学部第一部・教授
研究者番号：20302052

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()