

令和 3 年 4 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14320

研究課題名(和文)カリウムイオンを電荷担体とする新規イオン液体電解質の開発

研究課題名(英文)Development of novel ionic liquid electrolytes with potassium ion as a charge carrier

研究代表者

山本 貴之(Yamamoto, Takayuki)

京都大学・エネルギー理工学研究所・助教

研究者番号：30783823

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)：本研究では、カリウム二次電池用新規イオン液体電解質の開発を行い、種々の電極材料との組み合わせを探索した。まず、研究代表者が既に開発したK[FSA]-[C3C1pyrr][FSA]イオン液体と比較して、K[FSA]-[C2C1im][FSA]が室温において高いイオン伝導性を持つことや、K[FTA]-[C4C1pyrr][FTA]が室温を含む広い液相温度領域を持つことを明らかにした。次に、スズやグラファイトなどの負極材料が、開発したイオン液体電解質中で良好な充放電特性を示すことを証明した。以上から、高い安全性を有するイオン液体電解質と豊富なカリウム資源を用いた新規蓄電池の実現可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来から代表研究者が開発に向けて取り組んでいるカリウム二次電池は、最近数年間で非常に注目を集めており、世界中で多くの研究が報告されている。一方で、高安全性を有するイオン液体電解質に関する報告は依然として少ない。本研究で得られた成果は、安全性と性能を兼ね備えたカリウム二次電池の実現可能性を示すものであり、学術的にも社会的にも意義のあるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In the present research, with an aim of construction of potassium secondary batteries, various kinds of ionic liquid (IL) electrolytes were developed and their compatibility with several active materials was investigated. Compared to the previously reported IL electrolyte, K[FSA]-[C3C1pyrr][FSA] IL, it was found that K[FSA]-[C2C1im][FSA] IL exhibited higher ionic conductivities at room temperature and that K[FTA]-[C4C1pyrr][FTA] IL showed a wider liquidus temperature range including room temperature. Then, several negative electrode materials including tin and graphite worked properly in selected IL electrolytes, indicating the feasibility of safe and high-performance potassium secondary batteries using IL electrolytes.

研究分野：電気化学

キーワード：イオン液体 カリウム電池

### 1. 研究開始当初の背景

現行のリチウム二次電池は、非常に高いエネルギー密度を有するため、携帯電話やパソコンなどの小型電子機器用バッテリーとして広く普及している。一方で、今後は定置用や電気自動車用バッテリーなどの中・大型用途の普及が望まれている。しかし、電極材料に用いられるリチウムやコバルトの資源希少性、電解液に用いられている有機溶媒の可燃性・揮発性は、中・大型蓄電池を普及させる際、それぞれ将来的な価格の高騰や安全性の面での大きな懸念材料になり得る。

研究代表者は、これまでにイオン液体を用いたナトリウム二次電池の開発を行ってきた。地殻中・海水中に豊富に存在するナトリウム資源をベースとして、難燃性・難揮発性を有するイオン液体を電解液に用いた電池を構築できれば、中・大型蓄電池の普及に大きく資すると考えられる。これまでのナトリウム二次電池の検討において、適切な電解液と電極材料の組み合わせを選択することで、実用的な性能を引き出すことには成功した。一方で、電解液の種類には依存するものの、ナトリウムの電極電位は、リチウムのそれより概ね 0.1~0.3 V 高いことが分かっている。すなわち、ナトリウム二次電池の起電力は、本質的にリチウム二次電池の起電力より低くなるという欠点を抱えていた。

そこで、本研究ではカリウム二次電池に注目した。例えば、よく知られた水溶液中における電極電位の序列は  $Li < K < Na$  であり、カリウムの方がナトリウムよりも低い。すなわち、カリウム二次電池は、ナトリウム二次電池よりも高起電力化できる可能性がある。研究開始当初(2018年4月)は、カリウム二次電池に関する報告が増え始めた段階であったが、水溶液および有機溶媒系電解液のみが用いられており、安全性の高いイオン液体電解質を用いた報告は、ほぼ代表研究者によるもののみであった。

代表研究者が研究開始当初に得られていた結果では(*J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 18450)、M[FSA]<sup>-</sup>-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr]<sup>+</sup>[FSA]イオン液体中(M = Li, Na, K; FSA = bis(fluorosulfonyl)amide、C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr = N-methyl-N-propylpyrrolidinium、図1の構造式参照)において、アルカリ金属の電極電位の序列は、 $K < Li < Na$ の順であり、水溶液系の序列(Li < K < Na)とは異なっていた。そこで、イオン液体を電解液に用いてカリウム二次電池を構築した場合、その起電力がリチウム二次電池と同等以上になる可能性に注目し、高起電力を有するカリウム二次電池の開発を目指して研究を推進した。

### 2. 研究の目的

高起電力を有するカリウム二次電池の構築を指向し、カリウムイオンを電荷担体に用いたイオン液体電解質の開発を行った。その過程で、アルカリ金属の電極電位の序列に着目し、異なる電解液の間で比較を行った。また、開発したイオン液体電解質を用いて、金属材料(スズ)や炭素材料(グラファイト、ハードカーボン)などの電極活物質の充放電挙動を評価した。

### 3. 研究の方法

図1に示したイオン種を含有するイオン液体と各種アルカリ金属塩を混合し、電解液を調製した。室温で液体状態の組成については、粘性率・イオン伝導率・密度を測定した。また、電池評価に用いる電解液については、予め三極式セルを用いて電気化学窓測定を行った。電池特性の評価には、対極にカリウム金属を用いた二極式セル(2032型コインセル)を使用した。

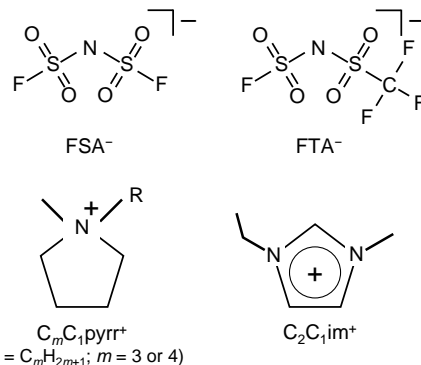


図1 イオン液体を構成するイオン種。

### 4. 研究成果

#### 4-1 イオン液体電解質の開発

代表研究者がすでに開発していたイオン液体 K[FSA]<sup>-</sup>-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr]<sup>+</sup>[FSA] (図1の構造式参照)のモル分率  $x(\text{K[FSA]}) = 0.20$  および温度 298 K におけるイオン伝導率は  $4.8 \text{ mS cm}^{-1}$  であり、既報の有機溶媒系電解液の値(約  $10 \text{ mS cm}^{-1}$ )に比べるとやや低い値に留まっていた。そこで、さらなるイオン伝導率の向上を目指して、イミダゾリウム系イオン液体を用いたカリウム二次電池用電解液 K[FSA]<sup>-</sup>-[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im]<sup>+</sup>[FSA]を開発した。状態図を作成した結果、モル分率  $x(\text{K[FSA]}) \leq 0.25$  の組成領域では室温(298 K)において完全液体であった。表1に示すように、モル分率  $x(\text{K[FSA]}) = 0.20$  におけるイオン伝導率は  $10.1 \text{ mS cm}^{-1}$  であり、有機溶媒系電解液に匹敵する値が得られた。

続いて、安定な液相温度領域の拡張を目指して、非対称アニオン FTA<sup>-</sup>から構成される電解液の開発も行った。一般に FTA 系イオン液体は、FSA 系イオン液体より熱的安定性が高く、その非対称性から融点が低下することも知られている。初期検討として、K[FTA]<sup>-</sup>-[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr]<sup>+</sup>[FTA] ( $x(\text{K[FTA]}) = 0.20$ )について物性測定を行った。イオン伝導率は 298 K において  $2.2 \text{ mS cm}^{-1}$  であり、他のイオン液体に比べてやや低かったものの、示差走査熱量測定(DSC)の結果、過冷却して融点( $T_m$ )を示さず、K[FSA]<sup>-</sup>-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr]<sup>+</sup>[FSA] ( $T_m = 256 \text{ K}$ ,  $x(\text{K[FSA]}) = 0.20$ )や K[FSA]<sup>-</sup>-

[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][FSA] ( $T_m = 256$  K,  $x(\text{K}[FSA]) = 0.20$ )に比べて、明らかに液相温度領域を低温側に拡張することに成功した (表 1 参照)。

表 1 カリウム二次電池用イオン液体電解質の物性比較

IL	$T_{m,e}$ / K	$\eta$ / mPa s	$\sigma$ / mS cm <sup>-1</sup>	$\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	$C(M^+)$ / mol dm <sup>-3</sup>
K[FSA]-[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> pyrr][FSA]	256	78.2	4.8	1.420	0.977
K[FSA]-[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> im][FSA]	256	39.1	10.1	1.523	1.100
K[FTA]-[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyrr][FTA]	n.d.	128	2.2	1.431	0.814

また、アルカリ金属イオン種の影響を調べるため、M[FTA]-[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FTA] (M = Li, Na, K, Rb, Cs;  $x(\text{M}[FTA]) = 0.20$ )の物性を系統的に比較した (表 2 参照)。DSC 測定の結果、M = Li の場合のみ凝固 (結晶化)・融解挙動を示し、他の系は融点を示さずガラス転移挙動のみが得られた。この理由としては、M = Li の場合において、特にイオン間相互作用が強く、結晶化しやすかった可能性が考えられる。一方で、イオン伝導率の序列は  $\text{Na} < \text{Li} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$  となっており、アルカリ金属イオンの電荷密度から単純に予想されるイオン間相互作用とは異なる傾向が得られた。また、電気化学窓測定の結果、アルカリ金属の電極電位の序列は  $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Li} < \text{Na}$  であることが分かり、プロピレンカーボネートなど一部の電解液系と類似した傾向が得られたものの、水溶液系や多くの有機溶媒系とは全く異なる序列を示した。

表 2 M[FTA]-[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FTA] (M = Li, Na, K, Rb, Cs;  $x(\text{M}[FTA]) = 0.20$ ) イオン液体の物性比較

IL	$T_m$ / K	$\eta$ / mPa s	$\sigma$ / mS cm <sup>-1</sup>	$\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	$C(M^+)$ / mol dm <sup>-3</sup>	$E(M^+/M)$ / V vs. Ag <sup>+</sup> /Ag
M = Li	262	117	2.0	1.416	0.820	-3.48
M = Na	n.d.	149	1.7	1.427	0.819	-3.36
M = K	n.d.	128	2.2	1.431	0.814	-3.67
M = Rb	n.d.	119	2.3	1.464	0.811	-3.71
M = Cs	n.d.	97.4	2.6	1.494	0.806	-3.83

$T_m$ : end temperature of melting,  $\eta$ : viscosity,  $\sigma$ : ionic conductivity,  $\rho$ : density,  $C(M^+)$ : molar concentration of alkali metal cation ( $M^+$ ), and  $E(M^+/M)$ : redox potential of alkali metal (M)

#### 4-2 カリウム二次電池としての充放電特性

代表研究者がこれまでに開発したカリウム二次電池用イオン液体電解質を用いて、いくつかの電極材料について充放電特性を評価した。先述の通り、評価には対極にカリウム金属を用いた二極式コインセルを使用した。

まず、合金系負極の例としてスズを選択し、K[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]イオン液体電解質中における充放電挙動を調べた。図 2 (a)に、スズ電極の 25°C、20 mA (g-Sn)<sup>-1</sup>における充放電曲線を示す。初回サイクルでは、充電時に 1.5 V 付近から容量が発現し、0.5 V 付近までスロー領域が確認された。これは不可逆的な SEI 被膜形成に由来すると考えられる。続いて、0.2 V 以下の領域では電位プラトーが確認され、これは K-Sn 合金の形成に対応していると予想される。初回放電時には、0.5 V 以上で複数の電位プラトーが確認され、これらは充電時に形成した K-Sn 合金からのカリウムの溶出に由来すると考えられる。初回充電および放電容量は、それぞれ 327 および 167 mAh (g-Sn)<sup>-1</sup>であった。KSn 相が形成する場合の理論容量は 226 mAh (g-Sn)<sup>-1</sup>と計算されるため、得られた容量値は理論値の約 75%に相当する。また、2 サイクル目以降は、安定して約 170 mAh (g-Sn)<sup>-1</sup>の放電容量を示した。

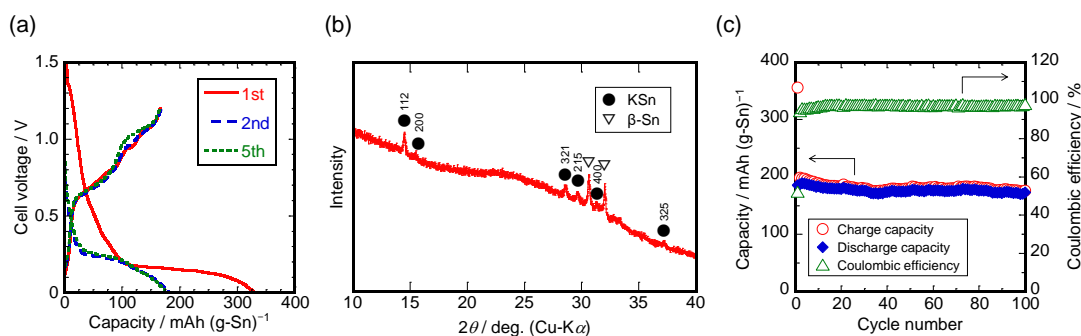


図 2 (a) スズ電極の充放電曲線、(b) 満充電時におけるスズ電極の XRD パターン、(c) スズ電極のサイクル特性。充放電条件：充放電レート 20 mA (g-Sn)<sup>-1</sup>、温度 25°C。

以上の結果をもとに、実際に満充電時に形成している合金相を X 線回折(XRD)によって調べた。図 2 (b)に、満充電状態のスズ電極の XRD パターンを示す。未反応のスズと思われる  $\beta$ -Sn 相の回折ピークは見られるものの、KSn 相に帰属される複数の回折ピークを確認した。図 2 (c)に示すように、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ mA (g-Sn)}^{-1}$ における長期サイクル特性を調べ、100 サイクルにわたって安定した容量が得られることも確認した。100 サイクル後の容量維持率は 93%であった。

次に、グラファイトなどの炭素材料について充放電特性を調べた。グラファイト電極について、 $\text{K[FSA]-[C}_3\text{C}_1\text{pyrr]FSA}$ イオン液体電解質中  $40^{\circ}\text{C}$ 、 $0.2\text{C}$  レート(=  $54.8\text{ mA (g-C)}^{-1}$ )の条件で充放電試験を行ったところ、1 サイクル目の放電容量およびクーロン効率は、それぞれ約  $260\text{ mAh (g-C)}^{-1}$  および約 85%であり、2 サイクル目以降は 99.5%程度までクーロン効率が増加した。また、市販のハードカーボン(HC)を用いて作製した電極についても、 $40^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ mA (g-HC)}^{-1}$ において、約  $180\text{ mAh (g-C)}^{-1}$ の可逆容量が得られた。

以上のように、負極材料については一定の性能を引き出すことに成功した。今後、イオン液体を用いたカリウム二次電池を実現するために、正極材料の開発を行っていく予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Takayuki Yamamoto, Ryohei Matsubara, Toshiyuki Nohira	4. 巻 66
2. 論文標題 Highly Conductive Ionic Liquid Electrolytes for Potassium-Ion Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 1081-1088
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jced.0c00879	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Takayuki Yamamoto, Shu Nishijima, Toshiyuki Nohira	4. 巻 124
2. 論文標題 Comparative Study of M[N(SO <sub>2</sub> F)(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )]-[N-Butyl-N-methylpyrrolidinium][N(SO <sub>2</sub> F)(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )] (M = Li, Na, K, Rb, Cs) Ionic Liquid Electrolytes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 8380-8387
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c06578	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Hiroo Onuma, Kei Kubota, Shotaro Muratsubaki, Tomooki Hosaka, Ryoichi Tatara, Takayuki Yamamoto, Kazuhiko Matsumoto, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, Hiroshi Oji, Satoshi Yasuno, Shinichi Komaba	4. 巻 5
2. 論文標題 Application of Ionic Liquid as K-Ion Electrolyte of Graphite//K <sub>2</sub> Mn[Fe(CN) <sub>6</sub> ] Cell	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 2849-2857
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsenenergylett.0c01393	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Yamamoto, T. Nohira	4. 巻 56
2. 論文標題 Tin negative electrodes using an FSA-based ionic liquid electrolyte: improved performance of potassium secondary batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2538-2541
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cc00209g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Y. Domi, H. Usui, E. Nakabayashi, T. Yamamoto, T. Nohira, H. Sakaguchi	4. 巻 87
2. 論文標題 Potassiation and Depotassiation Properties of Sn4P3 Electrode in an Ionic-Liquid Electrolyte	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 333-335
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.19-00052	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 西島士湧, Alisha Yadav, 山本貴之, 野平俊之
2. 発表標題 FTA系イオン液体の電解質特性評価およびアルカリ金属イオン二次電池への応用
3. 学会等名 2020年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西島士湧, 山本貴之, 野平俊之
2. 発表標題 M[FTA]-[C4C1pyrrr][FTA] (M = Li, Na, K, Rb, Cs)イオン液体電解質の特性評価および二次電池への応用
3. 学会等名 第52回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Alisha Yadav, Shu Nishijima, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira
2. 発表標題 Comparative Studies on Graphite and Hard Carbon Negative Electrodes for Alkali Metal-Ion Batteries Using FSA-Based Ionic Liquids
3. 学会等名 238th Meeting of The Electrochemical Society (PRIME2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shu Nishijima, Alisha Yadav, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira
2. 発表標題 FTA-Based Ionic Liquids: Promising Electrolytes for Alkali Metal-Ion Secondary Batteries
3. 学会等名 238th Meeting of The Electrochemical Society (PRiME2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazuki Kuritani, Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira, Hiroki Sakaguchi
2. 発表標題 Electrochemical Potassiation/Depotassiation Properties of Various Antimony-Based Electrodes
3. 学会等名 The 11th International Symposium of Advanced Energy Science (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Yamamoto, S. Nishijima, T. Nohira
2. 発表標題 Physicochemical properties of M[FTA]-[C4C1pyrr][FTA] ionic liquids (M = Li, Na, K, Rb, Cs)
3. 学会等名 The 100th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西島士湧, 山本貴之, 野平俊之
2. 発表標題 アルカリ金属イオン二次電池用FTA系イオン液体電解質の開発
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西島士湧, 山本貴之, 野平俊之
2. 発表標題 M[FTA]-[C4C1pyrrr][FTA] (M = Li, Na, K, Rb, Cs)イオン液体電解質の特性評価
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 E. Nakabayashi, Y. Domi, H. Usui, T. Yamamoto, T. Nohira, H. Sakaguchi
2. 発表標題 Charge-Discharge Properties of Sn-P Negative Electrode in an Ionic-Liquid Electrolyte for K-Ion Battery
3. 学会等名 The 10th International Symposium of Advanced Energy Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西島士湧, 山本貴之, 野平俊之
2. 発表標題 M[FTA]-[C4C1pyrrr][FSA] (M = Li, Na, K, Cs)イオン液体電解質の特性評価
3. 学会等名 第83回マテリアルズ・テラリング研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本貴之, 松本一彦, 萩原理加, 野平俊之
2. 発表標題 カリウム二次電池用FSA系イオン液体電解質中におけるスズ負極の充放電特性
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 山本貴之, 松原諒平, 松本一彦, 萩原理加, 野平俊之
2. 発表標題 カリウムイオン電池用FSA系イオン液体電解質の開発
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira
2. 発表標題 Development of ionic liquid electrolytes for potassium-ion batteries with a wide operating temperature range
3. 学会等名 The 6th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes (APCIL-6) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松原諒平, 山本貴之, 松本一彦, 萩原理加, 野平俊之
2. 発表標題 カリウムイオン電池用K[FSA]-[C2C1im][FSA]イオン液体電解質の物性評価
3. 学会等名 第9回イオン液体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本貴之, 松本一彦, 萩原理加, 野平俊之
2. 発表標題 K[FSA]-[C3C1pyrrr][FSA]イオン液体のカリウムイオン電池用電解質としての特性評価
3. 学会等名 第9回イオン液体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira
2. 発表標題 Physicochemical and electrochemical properties of FSA-based ionic liquid electrolytes for K-ion batteries
3. 学会等名 234th Meeting of The Electrochemical Society (AIMES 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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