

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15685

研究課題名(和文)高エネルギー密度「カリウムイオン二次電池」の創製に向けた新規電解質の開発

研究課題名(英文)Development of new electrolytes for high-energy-density cathode materials for potassium-ion batteries

研究代表者

マセセ タイタス(Masese, Titus)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：70758466

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)：4V級カリウムイオン電池の創製を目指し、高電圧域で安定に使用できる新規電解液の研究を行った。新規電解液の安定性を検討するため、高電圧系正極材料の電池特性を調べた。通常の有機系電解液を正極材料と組み合わせると高電位域で分解し、充放電寿命が短いことが問題であった。そこで、寿命を改善するために、イオン液体とりわけピロリジニウム塩を用いた電解質が様々な正極材料のサイクル特性の改善に有効であることが分かった。また高電位域で機能できる新規正極材料を開発し、カリウムイオン電池の高電圧化・高エネルギー密度化を図った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高性能カリウムイオン電池の実現は高い電圧域での作動を耐えうる新規電極材料の開発が必須である。そこで4V級カリウムイオン電池の創製を目指し、高電位域で安定に使用できる新規電解液と電解液に適合できる高電位系新規正極材料の研究開発を行った。得られた成果は、低コストかつ高エネルギー密度カリウムイオン蓄電池の実現に資するものであり、次世代の環境・エネルギー技術としての意義だけでなく、高電圧正極材料の反応機構を解明する学術研究としての意義がある。

研究成果の概要(英文)：Aiming to design a 4V-class potassium-ion battery, we researched on a new electrolyte that can be used stably at high-voltage operation. In order to examine the stability of the new electrolyte, electrochemical performance was evaluated using various cathode materials that operate at high-voltage regimes. Conventional electrolytes that use organic solvents generally decompose when operated at high voltages leading to poor performance of the cathode materials. However, we found that electrolytes based on ionic salts (in particular pyrrolidinium-based ionic liquids) are effective in improving the electrochemical performance metrics of cathode materials such as cyclability at high-voltage operation. Moreover, we also developed new cathode materials to be coupled with ionic-liquid-based electrolytes. This study shows the prospects of developing high-voltage and high-energy-density potassium-ion batteries.

研究分野：電気化学、材料科学、固体化学

キーワード：カリウムイオン電池 高電位 電極材料 正極 電解質 高電圧 高エネルギー密度

1. 研究開始当初の背景

現在実用に供されているリチウムイオン電池は、電力・車載向け需要に対応した大型化や急速な普及による量産化により、リチウム原料の希少性や市場不安定性の問題が中長期的に顕在化する可能性がある。地球上の限られた資源を有効活用し、持続的な社会を構築するためには、多量に存在する汎用元素の利用についての検討が必要である。資源面での優位性のみならず、リチウムイオン電池に比類する高電圧電池系が実現可能な利点から、次世代大型蓄電池の現実解としてカリウムイオン電池があり、その研究開発、特に高い電圧を発現できる電極材料においては近年、急激に加速している。しかしながら、高電圧カリウムイオン電池の創製には高い電圧域に適合できる安定な電解質の開発が強く求められる。またカリウムイオンのダイナミクスの促進(いわば電池の性能向上)には中温作動が必須であり、その環境に適用可能な電解質の開発は重要である。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究ではカリウムイオン電池用のイオン液体・固体電解質の開発に取り組み、高性能・高安全なカリウムイオン電池の創製に資する。本研究では、高エネルギー密度カリウムイオン電池の創製を目指して、主に正極材料に適用する安定な新規電解質について研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、中温作動が可能で高い安全水準が期待される溶融塩電解液(イオン液体)とりわけピロリジニウム塩をベースにしたカリウム塩電解質の利用を検討した。また高電位域の安定性を図るため、高電圧系層状型正極材料と組み合わせて電池特性を調べた。

4. 研究成果

通常の有機系電解液を正極材料と組み合わせると高電位域で分解し、充放電寿命が短いことが問題であった。そこで、寿命を改善するために、イオン液体とりわけピロリジニウム塩を用いた電解質に着目したところ、様々な正極材料のサイクル特性の改善に有効であることが分かった。4V および 5V 級の正極材料(ポリアニオン系化合物や層状型酸化物や有機系化合物)についても新規に合成し、カリウムイオン電池の高電圧化・高エネルギー密度化を図った。

また、充放電過程に伴う様々な正極材料のカリウムイオンの挿入脱離機構を確立した。高電位正極材料に適用できる安定な電解質を開発した結果、高エネルギー密度カリウムイオン電池の創製の可能性が示され、フルセル構築に向けた負極材料の開発にも取り組んでいる。

今回は高電圧域で安定に使用できる新規電解液の開発に成功したが、今後はイオン液体系電解液以外、全固体カリウムイオン電池に向けて新規固体電解質の開発に取り組む。

[引用文献]

1. T. Masese, K. Yoshii, K. Tada, M. Kato, S. Uchida, K. Kubota, T. Ina, T. Okumura, Z. -D. Huang, J. Furutani, Y. Orikasa, H. Senoh, S. Tanaka and M. Shikano "A Potential Cathode Material for Rechargeable Potassium Ion Batteries Inducing Manganese Cation and Oxygen Anion Redox Chemistry: Potassium Deficient $K_{0.4}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ ", *Energy Technol.*, 2000039 (2020).
2. K. Yoshii, T. Masese, M. Kato, K. Kubota, H. Senoh and M. Shikano, "Sulfonylamide-Based Ionic Liquids for High-Voltage Potassium-Ion Batteries with Honeycomb Layered Cathode Oxides", *ChemElectroChem*, 6, 3901-3910 (2019).
3. G. M. Kanyolo and T. Masese, "An idealised approach of geometry and topology to the diffusion of cations in honeycomb layered oxide frameworks", *Sci. Rep.*, 10, 13284 (2020).
4. G. M. Kanyolo, T. Masese, N. Matsubara, C. -Y. Chen, J. Rizell, Z. -D. Huang, Y. Sassa, M. Månsson, H. Senoh and H. Matsumoto "Honeycomb layered oxides: structure, energy storage,

transport, topology and relevant insights”, *Chem. Soc. Rev.*, 50, 3990-4030 (2021).
<https://arxiv.org/abs/2003.03555>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Masese Titus, Yoshii Kazuki, Tada Kohei, Kato Minami, Uchida Satoshi, Kubota Keigo, Ina Toshiaki, Okumura Toyoki, Huang Zhen-Dong, Furutani Junya, Orikasa Yuki, Senoh Hiroshi, Tanaka Shingo, Shikano Masahiro	4. 巻 1
2. 論文標題 A Potential Cathode Material for Rechargeable Potassium-Ion Batteries Inducing Manganese Cation and Oxygen Anion Redox Chemistry: Potassium-Deficient K _{0.4} Fe _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energy Technology	6. 最初と最後の頁 2000039 ~ 2000039
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ente.202000039	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 Uchida Satoshi, Masese Titus	4. 巻 1
2. 論文標題 Electric Double Layer Capacitors Based on Non Aqueous Electrolytes: A Comparative Study of Potassium and Quaternary Ammonium Salts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Batteries and Supercapacitors	6. 最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/batt.201900226	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 Yoshii Kazuki, Masese Titus, Kato Minami, Kubota Keigo, Senoh Hiroshi, Shikano Masahiro	4. 巻 6
2. 論文標題 Sulfonylamide Based Ionic Liquids for High Voltage Potassium Ion Batteries with Honeycomb Layered Cathode Oxides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 3901 ~ 3910
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.201900689	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 Godwill Mbiti Kanyolo, Titus Masese, Nami Matsubara, Chih-Yao Chen, Josef Rizell, Zhen-Dong Huang, Yasmine Sassa, Martin Mansson, Hajime Matsumoto, Qiang Xu	4. 巻 1
2. 論文標題 Honeycomb Layered Oxides: Structure, Energy Storage, Transport, Topology and Relevant Insights	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 arXiv: [cond-mat.mtrl-sci]	6. 最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 該当する

1. 著者名 N. Matsubara, E. Nocerino, O. K. Forslund, A. Zubayer, P. Gratex, D. Andreica, J. Sugiyama, Z. Guguchia, S. Cottrell, A. Kalaboukhov, Y. Sassa, T. Masese, M. Mansson	4. 巻 1
2. 論文標題 First Time Study of Magnetism and Ion Diffusion in Honeycomb Layered Oxide K ₂ Ni ₂ TeO ₆ by Muon Spin Rotation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-75251-x	査読の有無 無
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 該当する

1. 著者名 Godwill Mbiti Kanyolo, Titus Masese	4. 巻 1
2. 論文標題 A Heuristic Model for 3D Layered Materials with 2D Cationic Diffusion Currents from Their Honeycomb Lattice	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 chemRxiv	6. 最初と最後の頁 1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.26434/chemrxiv.11961123	査読の有無 無
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 該当する

1. 著者名 Masese Titus	4. 巻 1
2. 論文標題 The materials making potassium-ion batteries possible	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Research Outreach	6. 最初と最後の頁 30 ~ 33
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.32907/R0-107-3033	査読の有無 無
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10件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 マセセ タイタス、吉井 一記、加藤 南、内田 悟史、窪田 啓吾、妹尾 博
2. 発表標題 Perspectives on Advancing Materials Research For Rechargeable Potassium Ion Batteries
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2), Toronto, Canada (招待講演)
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 マセセ タイタス、吉井 一記、加藤 南、内田 悟史、窪田 啓吾、妹尾 博
2. 発表標題 カリウムイオン二次電池材料の開発
3. 学会等名 関西支部・東海支部合同シンポジウム，神戸市有馬温泉「有馬グランドホテル」(招待講演)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 マセセ タイタス、吉井 一記、加藤南、内田 悟史、窪田 啓吾、妹尾 博、鹿野 昌弘
2. 発表標題 Advancing Materials Research For Rechargeable Potassium Ion Batteries
3. 学会等名 5th Annual World Congress of Smart Materials , Rome(Italy) (招待講演)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 マセセ タイタス、吉井 一記、加藤 南、窪田 啓吾、妹尾 博、栄部 比夏里、鹿野 昌弘
2. 発表標題 Advanced Materials Chemistry for Rechargeable Potassium-Ion Battery
3. 学会等名 AdvancedChemistry2019 , Stockholm(Sweden) (招待講演)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 マセセ タイタス、吉井 一記、加藤 南、内田 悟史、妹尾 博
2. 発表標題 Honeycomb Layered Cathode Frameworks for Rechargeable Potassium-Ion Battery
3. 学会等名 2019MRSFallMeeting , Boston(USA)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 マセセ タイタス、吉井 一記、加藤 南、内田 悟史、妹尾 博
2. 発表標題 カリウムイオン二次電池用正極材料の合成、構造解析と電気化学特性
3. 学会等名 電気化学春季大会，山梨大学（甲府campus）
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 マセセ タイタス、吉井 一記、加藤 南、内田 悟史、窪田 啓吾、古谷 隼也、折笠 有基、妹尾 博
2. 発表標題 X線吸収分光法を用いたカリウムイオン二次電池用新規正極材料の反応機構解明
3. 学会等名 第60回電池討論会，国立京都国際会館(京都)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 マセセ タイタス、Josef Rizell、Godwill Kanyolo、加藤 南、内田 悟史、Zhen-DongHuang、Yasmine Sassa、妹尾 博
2. 発表標題 ハニカム構造を有するカリウム含有層状酸化物の電気化学特性、トポロジーおよび相変化学動
3. 学会等名 2020年 電気化学会第87回大会，名古屋工業大学
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Josef Rizell、マセセ タイタス、Godwill Kanyolo、Zhen-Dong Huang、妹尾 博、Yasmine Sassa
2. 発表標題 ハニカム層状酸化物の固相合成
3. 学会等名 2020年 電気化学会第87回大会，名古屋工業大学
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 マセセ タイタス、Josef Rizell、Godwill Kanyolo、Zhen-Dong Huang、Yasmine Sassa、妹尾 博
2. 発表標題 マグネシウム二次電池の高電位リン酸フッ素系正極材料の合成
3. 学会等名 2020年 電気化学会第87回大会，名古屋工業大学
4. 発表年 2019年～2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 カリウムイオン二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びにカリウムイオン二次電池	発明者 マセセニャムワロタイタス、吉井一記、内田悟史、加藤南、	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-073441	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 デュアルイオン電池	発明者 吉井一記、マセセニャムワロタイタス、松本一	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-111297	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 カリウム化合物及びそれを含有するカリウムイオン二次電池用正極活物質	発明者 マセセニャムワロタイタス、鹿野昌弘、栄部比夏里、妹尾	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、10811684 (米国)	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 4. カリウムイオン二次電池用正極活物質	発明者 マセセニャムワロタイタス、鹿野昌弘、栄部比夏里、妹尾	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、10862120 (米国)	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
---------	---------