

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15686

研究課題名（和文）高電圧カリウム二次電池用電解液の開発

研究課題名（英文）Development of electrolyte for high-voltage potassium secondary battery

研究代表者

吉井 一記（Yoshii, Kazuki）

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：80735960

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、高電圧カリウム二次電池用の電解液の開発を目指して研究を実施した。平均電圧4 Vを示すカリウム含有複合酸化物を正極として、種々の電解液について検討を行ったところ、ピロリジニウムカチオンからなるイオン液体が有望な電解液候補となりうることが分かった。有機電解液系についても検討したところ、高濃度系電解液を用いることで良好な充放電を確認することができた。また、添加剤やイオン伝導度の高いイオン液体系電解液の開発も実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カリウム二次電池は資源的な優位性などの点から次世代蓄電池として注目され、世界中で研究例が急増している。電池の構成要素である、正極材料、負極材料、電解液の中で、電解液に関する研究はそれほど多くない。本研究で得られた成果は、カリウム二次電池用電解液として有望な候補を示すことができたと考えており、学術的および社会的に意義のあるものであると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In the present study, the electrolyte for potassium secondary batteries with high voltage was investigated. Various electrolytes were investigated using a potassium-containing composite oxide as a cathode that exhibits an average voltage of 4 V. It was found that an ionic liquid consisting of pyrrolidinium cations could be a promising candidate for the electrolyte. It is also confirmed that the organic electrolyte with high salt concentration was favorable as the electrolyte. We also tried to find additives and develop ionic liquid-based electrolytes with high ionic conductivity.

研究分野：電気化学

キーワード：電解液 カリウム電池 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

カリウムイオンを電荷担体とするカリウム二次電池は次世代の蓄電デバイスとして注目されている。現行のリチウム二次電池と比較して、資源的な優位性に加えて、有機溶媒中におけるカリウムの酸化還元電位がリチウムよりも低いため高電圧化が見込めることなどから、電極材料に関する研究例が世界的に急増していた。正極材料としては有機化合物系、ポリアニオン系、層状酸化物系などが、負極としては黒鉛系や合金系が現在も活発に研究されている。一方、電解液に関する研究は電極材料と比較すると多くない状況であった。また、カリウム二次電池については安定して動作する酸化物系高電位正極が少ないこともあり、高電位正極への適用を目指した電解液や添加剤についての報告はリチウムイオン電池系と比較して極めて少なかった。高電圧なカリウム二次電池の実用化に向けては、正極および負極の両方に適合した電解液の開発が必須であり、電解液に関する系統的理解が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、電解液の詳細なスクリーニングとカリウム二次電池用の添加剤の設計・合成を行うことで、高電位正極と負極の両方に適合する電解液を開発することを目的とした。申請者らは既にハニカム状レイヤー構造を持つカリウム含有複合酸化物群が平均電圧 3.6~4.3 V vs. K/K(I)で良好に充放電可能であり、イオン液体が電解液として有望である端緒を掴んでいた。そこでまずは、カリウムイオンを含むイオン液体の詳細な物性測定を行い、リチウムイオンおよびナトリウムイオンとの違いについて検討した。さらに有機溶媒系についても種々のカリウム塩と有機溶媒の組合せについて、 $K_2Ni_{2-x}Co_xTeO_6$ を正極としてスクリーニングを行った。研究の進捗に伴って、イオン液体のカリウムイオン電池用電解液としての優位性が見られたため、低粘度・高イオン伝導性を持つカリウムイオン含有のイオン液体の開発にも着手した。

3. 研究の方法

イオン液体を含む各種電解液はアルゴン雰囲気グローブボックス内で調製した。電解液の物性測定(密度、粘度、イオン伝導度、電気化学安定性)は大気非暴露で実施した。充放電特性評価は、正極に酸化物系正極、負極に金属カリウムを用いたコインセル(CR2032)をアルゴン雰囲気グローブボックス内で作製し、充放電装置を用いて評価を行った。エーテル酸素を含むイオン液体はメチルピロリジンの4級化、アニオン交換(複分解反応)を経て合成し、精製、真空乾燥を行った後に実験に使用した。

4. 研究成果

(1)カリウムイオンを含むイオン液体の物性評価および電気化学的評価

イオン液体として 1-propyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (Pyr_{1,3}TFSA) と 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (EMITFSA) を選択し、KTFSA を種々の濃度で溶解させ、密度、粘度、イオン伝導度、電気化学安定性を評価した。室温において、Pyr_{1,3}TFSA では 0.6 M、EMITFSA では 0.7 M まで KTFSA を溶解することができた。0.5 M の KTFSA を溶解したイオン液体について同濃度の LiTFSA および NaTFSA を溶解したものと物性を比較すると、Pyr_{1,3}TFSA と EMITFSA のいずれにおいても K イオンを含むものが低い粘度と高いイオン伝導度を示した(表 1)。これは、カリウムイオンがリチウムやナトリウムと比較して低いルイス酸性を示すためであると考えられる。

表 1 イオン液体の密度、粘度、イオン伝導度

Ionic Liquid	Density / g cm ⁻³	Viscosity / mPa s	Ionic Conductivity / mS cm ⁻¹
Pyr _{1,3} TFSA	1.428	60	3.9
0.5 M KTFSA/ Pyr _{1,3} TFSA	1.474	119	2.1
0.5 M LiTFSA/ Pyr _{1,3} TFSA	1.467	157	1.8
0.5 M NaTFSA/ Pyr _{1,3} TFSA	1.470	156	1.8
EMITFSA	1.519	32	9.2
0.5 M KTFSA/EMITFSA	1.559	58	5.7
0.5 M LiTFSA/EMITFSA	1.550	59	5.5
0.5 M NaTFSA/EMITFSA	1.555	61	5.3

0.5 M KTFSA/EMITFSA では EMI カチオンの還元分解が優先して起こるため金属カリウムの析出溶解はできなかった。一方、0.5 M KTFSA/ Pyr_{1,3}TFSA を用いた場合には金属カチオンの析出溶解が可能であった。金属イオンごとの析出電位を比較すると、カリウムが -3.48 V vs. Fc/Fc⁺であり、リチウム(-3.20 V vs. Fc/Fc⁺)やナトリウム(-3.11 V vs. Fc/Fc⁺)と比較して最も卑であった(図 1)。一方、酸化側の分解電位はいずれのイオン液体も同程度であった。0.5 M KTFSA/ Pyr_{1,3}TFSA は 6 V 以上の電気化学安定性を持つ電解液であることが分かった。 $K_2Ni_{2-x}Co_xTeO_6$ (x=0.25, 0.5,

0.75)を正極、金属カリウムを負極としてコインセルを作製し、充放電試験を行うといずれの電極においても可逆な充放電が可能であり、良好なサイクル特性を示すことが分かった(図 2)。以上のことから、ピロリジニウムカチオンを持つイオン液体が金属カリウムおよび高電位正極に安定な電解液であることが示された。

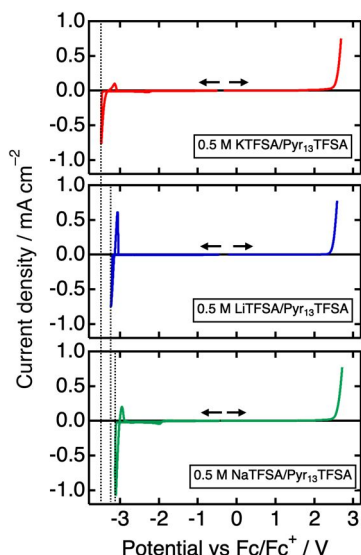


図 1 各種イオン液体の電気化学的安定性

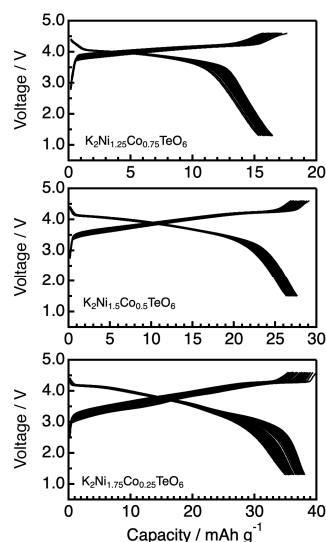


図 2 $K_2Ni_{1-x}Co_xTeO_6$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) の充放電曲線

(2) 電解液のスクリーニング

KTfSA、KfSA(bis(fluorosulfonyl)amide)、KPF₆、KBF₄などのカリウム塩をリチウムイオン電池の電解液で一般的に用いられるカーボネート系やエーテル系の溶媒に所定の濃度で溶解し、カリウムイオン電池用の電解液とした。KBF₄は電解液への溶解度が低く、電解液の調製が困難であった。プロピレンカーボネート(PC)やジメトキシエタン(DME)にKPF₆を溶解した電解液を用いて、 $K_2Ni_{1-x}Co_xTeO_6$ を正極、金属カリウムを負極に電池を構成しサイクリックボルタメトリーを行ったところ、可逆なボルタモグラムを得ることはできなかった。KTfSA や KfSA については用いる電解液や溶解する濃度によって、ボルタモグラムの形状が大きく異なることが分かった。総じて電解液中の塩濃度が低い場合には良好なボルタモグラムは得られず、塩濃度を上げて高濃度電解液を使用すると可逆なサイクリックボルタモグラムが得られ、充放電が可能であることが分かった。また、イオン液体系電解液では既に報告のある FSA 系のイオン液体(T. Yamamoto et al., *J. Phys. Chem. C*, 121, 18450 (2017).)についても検討したところ、非常に良好な充放電が可能であることが分かった(図 3)。本研究で実施した実験は負極に金属カリウムを使用するハーフセルであるため、得られた結果は負極上での金属カリウムの可逆な析出溶解が達成される電解液系が少ないことを示唆していると考えられる。高温動作や難燃性の点から、イオン液体系電解液がカリウム二次電池系では有望であると考えられる。

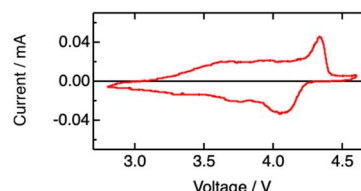


図 3 Pyr_{1.3}FSA を電解液に用いた $K_2Ni_{1-x}Co_xTeO_6$ のサイクリックボルタモグラム

(3) 添加剤に関する検討

上述のように、 $K_2Ni_{1-x}Co_xTeO_6$ を正極とするハーフセルでの充放電試験において、TfSA 系のイオン液体が有望であることが分かった。カリウムは炭素へのインターカレーションを行うことができるため、カリウム二次電池のフルセル化のためには、炭素負極の電気化学的挙動について調べる必要がある。しかし、TfSA 系のイオン液体をリチウムイオン電池系において炭素負極に適用した場合、可逆な充放電ができないことが知られている。これは、炭素負極上に良好な SEI が形成されないためである。カリウムイオンを含む TfSA 系イオン液体の中で炭素へのインターカレーション挙動を調べた例は無かったため、いくつかの黒鉛を用いて実験を行ったところ、リチウムの場合と同様に充放電が不可能であることが分かった。リチウムイオン電池系においては、有機溶媒系でもしばしば用いられる添加剤であるビニレンカーボネート(VC)やフルオロエチレンカーボネート(FEC)が TfSA 系イオン液体を用いた場合でも効果的であり、リチウムイオンの炭素へのインターカレーションを可能にすることが知られている。これに倣ってカリウムイオンを含む TfSA 系イオン液体に VC や FEC を数 wt% 添加した電解液を用いて、炭素負極へのカリウムイオンのインターカレーションを試みたが、充放電は不可能であった。これは炭素

上に形成される皮膜が、リチウムとカリウムの場合で異なるためであると考えられ、LiF と KF の性質の違いなどが反映された結果であると推察している。TFSA 系イオン液体は高電圧正極に対しては非常に有望な電解液であるが、負極に炭素を利用するためにはさらなる電解液設計が必要であり、今後も検討を進める予定である。

(4) エーテル酸素を含むピロリジニウム系イオン液体の合成とカリウムイオンの溶存状態

イオン液体のカリウム二次電池用電解液としての可能性を追求するために、エーテル酸素を側鎖に持つピロリジニウムカチオンに着目した。カチオン側鎖にエーテル酸素を導入することで側鎖の回転の自由度が上がり粘度が低下することが知られている。しかし、系統的にエーテル酸素の位置を変えながらイオン液体の構造と物性の相関について、実験と計算を組合せて検討した例は少ない。そこで図 4 に示すようなイオン液体を合成し、構造物性相関について検討した。エーテル酸素がピロリジニウム環の窒素に近い位置に存在するカチオンが低い粘度と高いイオン伝導度を与えることが分かった。MD シミュレーションから、エーテル酸素が内側に存在する方が、イオンの等方的な配置を取りづらくするために、粘度が低くなる傾向があることが分かった。また、 $\text{Pyr}_{1,6}\text{TFSA}$ と $\text{Pyr}_{1,10201}\text{TFSA}$ を用いてアルカリ金属イオンの溶存状態についてラマン分光法と MD シミュレーションを用いて検討したところ、 $\text{Pyr}_{1,10201}\text{TFSA}$ とカリウムイオンの相互作用がリチウムやナトリウムと比較して非常に大きいことが分かった。一方で、イオン伝導度はカリウムイオンを溶解したものがリチウムやナトリウムと比較して大きい。これまでの電解液の研究では、ルイス酸性が弱いカリウムイオンの方が、リチウムやナトリウムイオンと比較して溶媒との相互作用が小さくなるため、イオン伝導度が大きくなると説明されていることが多い。本研究で得られた結果は、単純なルイス酸性では説明がつかず非常に興味深い。カリウムイオンを含む電解液について、電池への応用を進めるとともに、物理化学的に興味深い溶存状態について研究を継続する予定である。

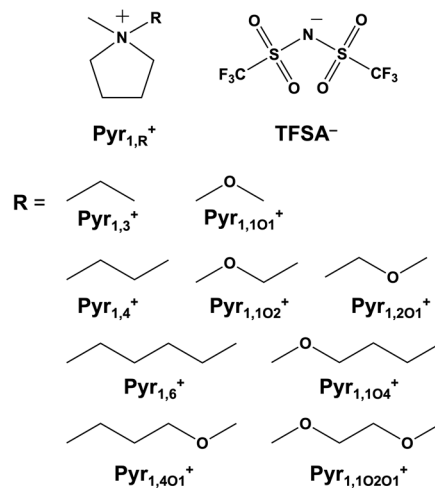


図 4 本研究で検討したイオン液体の構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yoshii Kazuki, Uto Takuya, Onishi Takakazu, Kosuga Daichi, Tachikawa Naoki, Katayama Yasushi	4. 巻 22
2. 論文標題 Ether Functionalized Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids: Physicochemical Properties, Molecular Dynamics, and the Lithium Ion Coordination Environment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 1584 ~ 1594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.202100380	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	4. 巻 89
2. 論文標題 Electrodeposition of Metals and Preparation of Metal Nanoparticles in Nonaqueous Electrolytes and Their Application to Energy Devices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 536 ~ 543
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.21-00078	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 Shimizu Masahiro, Sugiyama Yusuke, Horita Masaomi, Yoshii Kazuki, Arai Susumu	4. 巻 -
2. 論文標題 Cation Structure Effects on Zinc Electrodeposition and Crystallographic Orientation in Ionic Liquids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cefc.202200016	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, Uto Takuya, Tachikawa Naoki, Katayama Yasushi	4. 巻 22
2. 論文標題 The effects of the position of the ether oxygen atom in pyrrolidinium-based room temperature ionic liquids on their physicochemical properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 19480-19491
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp02662j	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 吉井一記	4. 巻 64
2. 論文標題 ピロリジニウム型イオン液体の構造物性相関とカリウム二次電池への応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 溶融塩および高温化学	6. 最初と最後の頁 25-32
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 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 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 -
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 -
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 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Yoshii Kazuki, Masese Titus, Shikano Masahiro
2. 発表標題 Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Amide-Based Room Temperature Ionic Liquid for Potassium-Ion Batteries
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉井一記
2. 発表標題 ピロリジニウム型イオン液体の構造物性相関とカリウム二次電池への応用
3. 学会等名 溶融塩委員会第204回定例委員会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉井一記
2. 発表標題 非水電解液系における金属電析および金属ナノ粒子作製とエネルギーデバイスへの応用に関する研究
3. 学会等名 電気化学会第88回大会（招待講演）
4. 発表年 2021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 2019年 電気化学秋季大会
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
4. 発表年 2019年～2020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
---------	---------