

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05144

研究課題名（和文）電解質塩のみで構成された金属カチオン電池用電解質の開発

研究課題名（英文）Single Cation Ionic Liquid Electrolyte for Metal Ion Battery

研究代表者

窪田 啓吾（Kubota, Keigo）

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：40586559

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は溶媒を用いず電解質塩のみからなる電解質の開発である。これは溶媒を用いる大多数の電解液と異なり溶媒の影響を受けず、またシャトルイオン濃度が極限に高い。最初の対象となる金属カチオン電池にはリチウムイオン電池より資源量が豊富で低コストなカリウムイオン電池を選択した。本研究の最大の課題である作動温度の低減に取り組み、カリウム塩のみで構成された電解質を探索し、最終的には50℃付近で液体になる電解質を調整した。このカリウム塩のみからなる電解質は高い熱安定性、高い電解科学的安定性、極限に高い限界電流値、炭素負極に対して安定な容量を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

溶媒を用いず、電解質塩のみで構成される電解質の開発は、これまで電解質には溶媒が不可欠であるという暗黙の前提を覆すものである。溶媒は通常電解質として機能させるために必須であるが、同時に溶媒由来のデメリットも電解質に付帯させてしまう。本研究はこれらの付随要素を除き必要十分な要素のみの電解質の機能を明らかにした。これは電解質の研究全般においてすべての物性情報の基盤となりうるものである。また、近年盛んである高濃度電解液の研究分野においても、溶媒を一切用いないこれらはそのハイエンドに位置する。現時点でこのカテゴリーに類する研究は、申請者ら以外ではなされていない。

研究成果の概要（英文）：Almost liquid electrolyte is composed by electrolyte salt and solvent. In this study, we improved electrolyte composed by only electrolyte salt without any solvent. It is free from effect of solvent and extremely high concentration of shuttle ion. We apply it to Potassium-ion batteries. This battery are a promising post-lithium-ion battery, as their resources are abundant and low-cost and may have a higher voltage. In this study, a potassium single cation ionic liquid, which contains only potassium salts, such as, potassium cation as the cationic species and has a high electrochemical stability, low flammability, and low vapor pressure, is developed as an electrolyte. It showed high thermal stability, high electrochemical stability, extremely high current limit, and good capacity with graphite negative electrode.

研究分野：電気化学

キーワード：電解質 イオン液体 金属イオン電池 カリウムイオン電池 熔融塩

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属イオン二次電池は電池反応に泳導して電極間の電荷移動を担う金属カチオン(シャトルイオン)を必要とし、そのためにシャトルイオンを含む化合物(電解質塩)が電解質の材料に用いられる。しかし、電解質塩は一般的に単体では常温固体でイオン伝導性がない上に非常に高融点であるため、電解質塩をイオン解離させ、シャトルイオンを移動可能にする溶媒が必要となる。例えばリチウムイオン電池の場合は、リチウムカチオンがシャトルイオンであり、それを含むリチウム塩が電解質塩であるが、大半のリチウム塩は融点が 200 以上であるために実用的な温度域(携帯機器用であればもちろんのこと、自動車用や定置型でも加熱に要するエネルギー低減のために室温以下から使用できることが望ましい)で使用するためには有機溶媒や有機イオン液体などの常温液体に溶解させる必要がある。従って一般的な液体の電解質(電解液)は電解質塩と溶媒の混合物である。そのため、電解液は溶媒の影響を受けざるを得ない。例えば有機電解液であれば有機溶媒の蒸気圧と可燃性が付与されて電池の性能劣化や事故の原因となる。また近年盛んに研究されているイオン液体電解液では、電解質塩のシャトルイオンとその対アニオン、および有機イオン液体の有機カチオンとその対アニオンで構成されており、難燃性かつ低蒸気圧で電池の安全性を高める。一方で、有機カチオンが伝導金属カチオンと共に電極に挿入して充放電の妨げとなる、シャトルイオンよりも還元耐性が低い場合は電気化学窓が制限される、などの短所も付与される。さらに有機溶媒分子や有機イオン液体の対アニオンが導電カチオンに配位することによりカチオンの移動性が損なわれるなど電解質塩と混合することで発現する特性もあり、種々の電解液特性がいずれに帰属するものか判別することは非常に困難である。

一方、電池全般の開発においてはポストリチウムイオン電池となる次世代型電池の研究が盛んに行われている。特にカリウムをシャトルイオンとするカリウムイオン電池はカリウムの埋蔵資源量が豊富であること、作動電圧がリチウムやナトリウム電池よりも高いことから注目を集めている。しかしながら、電解質塩であるカリウム塩において、電池に用いられるような耐酸化性の高いアニオンのカリウム塩はリチウムイオン電池で使用されている溶媒が電解質塩を溶かせないなど根本的な課題があり、設計の指針が求められている。

本研究では蓄電池として既に実用化されているリチウムイオン電池、およびポストリチウムイオン電池として注目されている各種金属カチオン電池において、溶媒を用いず電解質塩のみで構成される電解質を開発する。これは熔融塩として難燃性・低揮発性であることに加え、従来の電解液には必ず付随する溶媒由来の短所を持たず、さらに溶媒に薄められないことで電極間移動イオンの濃度が極限まで高く、高速充放電に対応した優れた性能が期待できる。さらに電解質塩に注目して行う本研究の成果を基盤として、電解液の特性と電解液の構成要素である電解質塩と溶媒それぞれの寄与を明らかにし、電解質全般の開発に貢献する。

2. 研究の目的

本研究では金属カチオン電池の新規な電解質として、電解質塩である金属化合物のみを加熱溶解させた電解液の開発を目的とする。一般的な電解液は融点の低下を目的として電解質塩と有機溶媒・有機イオン液体・電荷移動カチオンではない他の金属カチオンの塩を溶媒として混合して構成される。電解液の研究の多くがこれらの溶媒の新規開発や添加する種類を増やす方向で性能向上を目指す中で、本研究は逆に電解液構成の単純化をコンセプトに電極間電荷移動に関与しない要素の一切を取り除いた極めて独自性の高いものである。電解質塩という化合物のみで構成される点は固体電解質と共通であるが、液体であるため電解質中と電解質-電極界面のイオン伝導性はより高く、また固体電解質とは組み合わせられない従来の電解液含浸型合剤電極が使用可能であるため、より汎用性が高いものである。

3. 研究の方法

本研究では、

- (1) 低融点金属カチオン塩の探索およびそれらからなる電解液の物性測定
 - (2) (1)を用いた金属カチオン電池の構築と性能評価、溶媒混合型電解液との比較
 - (3) 電解質塩の物性・電池特性のイオン種依存性の検討と、新規電解質塩の設計
- の3点に焦点を絞って研究を進める。(1)は単原子のアルカリ金属やアルカリ土類金属のカチオンと、耐酸化性が高いペルフルオロアニオンなどの非常に大きいアニオンを組み合わせた塩を合成する。これらはカチオン-アニオン間のサイズ差から結晶強度が低下するため、低融点が期待できる。合成した塩について、加水分解性・熱的安定性・融点を測定し、溶解して液体となるものは粘度・イオン伝導率・電気化学安定性などの輸送特性を測定する。さらに、電解質塩同士の異種アニオン混合(リチウムイオン電池(LIB)において共に電解質塩であるLiFとLiClとを混合するなど)により、電解質塩のみの構成を維持しつつ融点低下を試みる。(2)は(1)の結果より低融点・熱安定性・電気化学安定性についてスクリーニングしたものを電解液として各種金属カチオン電池を構築する。第一に研究例の多いLIBに注力し、既報の電極材料と組み合わせで充放電試験を行う。輸送特性のデータと併せて溶媒混合型電解液と比較し、電解質塩のみからなる電解液の特色を明らかにする。さらにこれまで注目されていない電極との組み合わせも検討し、

LIBの高性能化、および他の金属カチオン電池の安定作動を目指す。この結果を電池の応用研究の成果として発信する。(3)は(2)と並行して(1)より得られた電解質塩の物性について、金属カチオン種のサイズ依存性、および有機アニオン種の構造依存性を見出し、新たな電解質塩の設計の指針を得る。また、加水分解性が強い、融点を持たないなどの性質のために(2)において適しない塩であっても、これらの情報は他所で研究されている一般的な溶媒混合型電解液の電解質塩として用いられる場合にも基礎データとして重要であるため、イオン種ごとに整理して化合物の基礎研究の成果として発信する。

4. 研究成果

溶媒を用いず、電解質塩のみで構成される電解質の開発は、これまで電解質には溶媒が不可欠であるという暗黙の前提を覆すものである。溶媒は単体では固体のためにイオン電導性がない電解質塩を溶解・イオン乖離させ、電解質として機能させるために必須であるが、同時に有機溶媒では可燃性など溶媒由来のデメリットも電解質に付帯させてしまう。本研究は電解質塩のみの機能を見出すため、また溶媒のない高濃度電解液のハイエンドとなる電解質の開発のための指標となるものである。

本研究において、最初の対象となる金属カチオン電池にはカリウムイオン電池を選択した。理由としては、各金属イオン電池における電解質塩候補(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩など)の熱物性を網羅的に調べた結果、カリウム塩の融点が比較的 low、また熱分解耐性、加水分解耐性が優れていることが分かったためである。リチウム塩は電解質研究ではポピュラーであるが、これらの物性が劣悪であり、基本的に溶媒ありきのものであることも分かった。カリウムイオン電池の場合、電極間移動イオンはカリウムカチオンであり、電解質塩はカリウム化合物を示す。電解質塩のみで構成された電解質は、溶媒を含まないために電池内で電極間移動イオンの濃度が偏ることがない。そのため、電極間移動イオンの欠乏による通電可能電流の限界がない。また、金属負極を用いる場合には電極近傍の電極間移動イオンの欠乏が起きないためにデンドライト発生の抑制が期待できる。これらの特性から、大電流による高速充放電が可能で金属イオン電池の電解質として期待できる。

電解質塩のみで構成された電解質の開発課題として、電解質塩単体で室温で液体になるものがほとんど存在しないことが挙げられる。そこで本申請者らは本研究期間においては電解質塩同士を混合することでエントロピー増大効果により融点を下げて電解質の作動温度を低減し、電池の実用的に可能な温度域で溶媒なしで液体となる電解質塩の開発を試みた。これは前述した電解質塩のみのメリットに加え、イオン液体の普遍的特性である難燃性と低揮発性も兼ね備えるために安全性の向上も期待できる。

最終年度はこの課題に取り組むことを目的とし、カリウムイオン電池用にカリウム塩のみで構成された電解質を探索し、50℃付近で液体になる電解質を調整した。この電解液は通電量の限界試験においてこれまでの電解液の経験則からなる計算値の10倍以上の通電が可能であることが明らかになった。また、カリウムイオン電池の電解質としてカリウム金属の析出からアニオンの分解までの電位範囲は約5Vあり、4V級以上の正極材料にも対応可能である。負極材料であるグラファイトに対する充放電試験においても良好な作動を示した。これらの結果については、既に論文にて発表済みである。

今後の予定としてはカリウムイオン電池用正極材料に対して充放電試験による相性確認を行い、正極材料を選定し、カリウムイオン電池の構築を進める予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Shubham Kaushik, Keigo Kubota, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara	4. 巻 14
2. 論文標題 Strategies for Harnessing High Rate and Cycle Performance from Graphite Electrodes in Potassium-Ion Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 14302 - 14312
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscami.2c02685	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 Yamamoto Hiroki, Chen Chih-Yao, Kubota Keigo, Matsumoto Kazuhiko, Hagiwara Rika	4. 巻 124
2. 論文標題 Potassium Single Cation Ionic Liquid Electrolyte for Potassium-Ion Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 6341 ~ 6347
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpccb.0c03272	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0件

〔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
研究分担者	陳 致堯 (Chen Chih-Yao) (20773435)	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・産総研特別研究員 (82626)	
研究分担者	松本 一彦 (Kazuhiko Matsumoto) (30574016)	京都大学・エネルギー科学研究科・准教授 (14301)	

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
---------	---------