

氏名（本籍） ほ 保 坂 知 宙（神奈川県）
学位の種類 博士（理学）
学位記番号 甲第 1232 号
学位授与の日付 2021 年 3 月 18 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目 **Study on Potassium Insertion Materials
and Electrolytes for Rechargeable Battery
Application**
(蓄電池応用を目指したカリウムインサージ
ン材料および電解液に関する研究)

論文審査委員 (主査) 教授 駒場 慎一
教授 工藤 昭彦 教授 由井 宏治
教授 根岸 雄一 教授 井手本 康

論文内容の要旨

本論文では、カリウムイオン電池 (KIB) の高電圧作動・急速充放電を実現することを目的とし、カリウムインサージョン材料と電解液の研究を行った。プルシアンブルー類似体 (PBA) の粒径と結晶内のアニオン空孔がその電極反応に与える影響を調査し、特にアニオン空孔の導入によって電極反応速度が向上することを見出した。また、電解液の「電解質塩」、「溶媒」、「濃度」が電池特性に与える影響を調査し、電位窓の拡大を可能とする溶液構造や安定な電極表面被膜について考察した。

近年、持続可能なエネルギー社会の実現に向け、大型リチウムイオン電池の蓄電技術への適用が始まっている。しかしリチウムイオン電池にはリチウム、コバルトなどの希少元素が必要であるため、大型電池の普及に伴い資源の供給が逼迫することが懸念されている。このような背景のもと、本研究では KIB に着目した。カリウムは資源が無尽蔵で、しかも炭酸プロピレン (PC) 等の有機電解液中での標準電位がナトリウムに対して 0.4 V 低く、リチウムよりも 0.1 V 低いことが実証されている。このことから KIB は負極の作動電位を低くできるため、原理的に高電圧作動が可能である。さらに、 K^+ イオンは溶媒との相互作用が弱く、溶液中のイオン拡散が速いため、電池の内部抵抗が低減されて急速充放電に有利である。すなわち、KIB は、1) 希少金属が不要 2) 4 V 級の高電圧作動 3) 急速充放電が可能といった原理的特長を有している。実際に、黒鉛負極と PBA 正極を組み合わせた 4 V 級 KIB

が既に報告されているが、電解液の電位窓が狭く、電解液の酸化・還元分解により 4 V 級の KIB は長期安定作動が困難であった。高電圧な KIB の安定作動を実現するためには、「高い酸化耐性」、「集電体 Al 箔の不動態化」、「負極上への安定な固体電解質界面 (SEI) 形成」を達成する電解液が不可欠である。また、PBA 正極については、その粒径と結晶中の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ アニオン空孔量の制御が難しいため、それらが電気化学特性に与える影響についての理解が不十分である。本研究では、KIB 用電解液および PBA 材料の設計指針を得ることを目指した。本論文は全 8 章から構成されている。それらの要約を以下に示す。

第 1 章

第 1 章では、電荷キャリアとしての K^+ イオンの性質を Li^+ 等の他のイオンと比較することを通じて、KIB の特徴と位置づけを述べた。また、正極材料・負極材料・電解液の過去の研究をまとめることで、主な課題を明らかにした。これらの課題に基づき、本論文における研究の目的を記述した。

第 2 章

第 2 章では、実験方法についてまとめている。PBA の合成方法や、粉末 X 線回折、電子顕微鏡、ラマン分光、硬 X 線光電子分光等の測定手法について記述した。また、電気化学セルの構成および密度汎関数理論 (DFT) に基づく計算手法について記述した。

第 3 章

第 3 章では、K 金属を対極または参照極とする電気化学測定の信頼性を高める手法について述べた。K 金属電極は KIB 用電極材料の評価に広く用いられているが、K 金属溶解析出時の大きな分極や、電解液との高い反応性が電気化学測定結果に悪影響を及ぼすことが課題である。そこで、本章では種々の電解液中における K 金属の分極・開回路電位・反応性を評価した。高濃度 $\text{KN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (KFSA)/モノグライム (G1) 溶液中では、他の電解液と比較して小さな分極を示した。また、K 金属を電解液中で溶解・析出処理することにより開回路電位が安定化することを見出し、3 極式セルにおける電気化学測定方法を提案した。

また、電解液添加剤についても調査した。1,3,2-ジオキサチオラン 2,2-ジオキサイドを電解液へ微量添加することで分極が低減し、K 金属と電解液の反応による電解液の劣化が抑制されることを見出した。この添加剤により、簡便な 2 極式セルにおいて電気化学特性の正確な評価が可能である。

第 4 章

第 4 章では、PBA 正極材料である $\text{K}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y\text{O}_{1-y}$ (KMnHCF , $0 \leq x \leq 2$, $y \leq 1$, \square は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ 空孔) に着目し、粒径とアニオン空孔の量が電気化学特性に与える影響を調査した。合成溶液に添加するキレート剤の濃度変更により異なる粒径をもつ試料、また Na 体からの Na/K イオン交換により異なるアニオン空孔量を持つ試料を合成した。小粒径でアニオン空孔を持たない試料は、約 140 mAh g^{-1} の可逆容量と良好なレート特性を示した。一方、

大粒径でアニオン空孔を持たない試料は、約 50 mAh g⁻¹ の初回可逆容量と低いレート特性を示した。しかし、大粒径で 15%程度のアニオン空孔を持つ試料は、約 140 mAh g⁻¹ の可逆容量と優れたレート特性を示した。アニオン空孔を持つ試料の優れた電気化学特性の要因として、空孔が結晶内の K⁺イオン拡散を促進することが電気化学測定と DFT 計算により示された。

第 5 章

第 5 章では、高濃度 KFSa/グライム系の電解液に着目し、「高い酸化耐性」、「集電体 Al 箔の不動態化」、「負極上への安定な SEI 形成」を実現する電解液を設計した。KFSa 塩を用いた電解液は一般に高電位で集電体 Al 箔を腐食するが、KFSa を高濃度 ($\geq 5 \text{ mol kg}^{-1}$) とすることで Al 腐食が抑制されることが明らかになった。さらに、高濃度 KFSa/G1 電解液中では黒鉛負極が優れた寿命特性とレート特性を示した。硬 X 線光電子分光測定により FSA-イオンの分解物を含む安定で薄い SEI が当該電解液中で形成することが明らかになり、この SEI が良好な電気化学特性に寄与していると考えられる。さらに、G1 より鎖長の長いジグライム (G2) とトリグライム (G3) を電解液溶媒とした高濃度電解液の特性を調査した。高濃度 KFSa/G2 および KFSa/G3 溶液は KFSa/G1 溶液よりも高い酸化耐性を示した。溶液構造調査および物性測定から、鎖長の長いグライムと K⁺イオンの強い相互作用により溶媒の分解が抑制されることが示唆された。

第 6 章

第 6 章では、第 5 章で得られた SEI の知見をもとに、高濃度電解液よりも低粘性で実用的な KPF₆-KFSa 混合塩電解液を設計した。Al 箔の不動態化に有効な KPF₆ と負極 SEI 形成に有効な KFSa を混合して電解液を調製し、その混合比が Al 腐食、正・負極の電池特性に与える影響を調査した。KPF₆/KFSa のモル比が 3 以上の電解液は、高電位においても Al 箔を不動態化し、Al 箔上に塗布した KMnHCF 正極の可逆的な充放電を可能にすることが分かった。また、黒鉛負極は KPF₆ 電解液と比較して混合塩電解液中で高いクーロン効率と良好なレート特性を示した。硬 X 線光電子分光分析の結果、混合電解液中では FSA-イオンと炭酸エステル溶媒の分解生成物からなる SEI が KPF₆ 電解液よりも薄く形成されていることが明らかになった。また、異なる溶媒が正・負極に与える電気化学特性も調査し、正極が炭酸エチレン (EC):PC 混合溶媒中で高いクーロン効率を示すことを見出した。

最終的に設計した K(PF₆)_{0.75}(FSA)_{0.25}/EC:PC 電解液を用いた黒鉛||KMnHCF フルセルは、既報の KPF₆ 電解液のセルと比較して高いクーロン効率と長期寿命特性を示し、4 V 級 KIB の 500 サイクル以上の安定作動を実証した。

第 7 章

第 7 章では、高濃度有機電解液の知見を水系電解液に適用し、水系蓄電池の高電圧作動を実現する電解液の創出を目指した。電解質塩としては KFSa を使い、さらに NaFSa との共融組成を利用することで高濃度 Na_{1-x}K_xFSA/H₂O 溶液を調製した。特に 33 mol kg⁻¹

Na_{0.45}K_{0.55}FSA 水溶液は高いイオン伝導度と 3.5 V の広い電位窓を示した。また、K⁺イオンを高濃度を含む溶液は高い酸化耐性を示し、Na⁺イオンを高濃度を含む溶液は高い還元耐性を示す傾向がみられた。ラマン分光測定より、水溶液中で Na⁺と FSA⁻イオンは強く相互作用し、イオン対を多く形成していることが明らかになった。このイオン対形成により FSA⁻イオンの還元分解電位が上昇し、SEI 形成が促進されたと考えられる。実際に、硬 X 線光電子分光測定により負極上に FSA⁻イオンの分解物を含む被膜が生成していることが明らかになった。この電解液を用いることで 2 V 級の水系 Na/K イオン電池を実証した。

第 8 章

第 8 章では、全体の結論について述べた。PBA のアニオン空孔がレート特性に与える顕著な影響は、高性能 PBA 材料を開発する上で重要な役割を果たすと考えられる。また、格子内の K⁺イオン拡散性とアニオン空孔の相関は固体イオニクスの観点からも興味深いものである。本研究で明らかになった KIB 用電解液の電解質塩・濃度・溶媒が電池特性に与える影響は、リチウム系の結果と複数の相違点がみられた。特に「電解液の溶液構造と電位窓の相関」や「安定な SEI 組成」についての知見は次世代蓄電池のキャリアイオン選択と電解液設計に有用である。

論文審査の結果の要旨

本論文では、カリウム (K) インサーション材料の電極反応の支配因子や、電解液組成が電極反応の可逆性に与える影響が系統的に研究されており、その意義と内容について審査した。

近年、持続可能なエネルギー社会の実現に向け、大型リチウムイオン蓄電池の蓄電技術への適用が始まっている。しかしリチウムイオン蓄電池には Li, Co などの希少元素が必要であるため、需要拡大に伴い資源の供給が逼迫することが懸念されている。このような背景のもと、汎用元素で構成できるナトリウムイオン蓄電池やカリウムイオン蓄電池 (KIB) が次世代蓄電池として注目されている。KIB は、K 資源が無尽蔵であるだけでなく、K の標準電極電位が有機電解液中で Li より卑であるため電池の高電圧化も期待できる。実際、黒鉛負極と $K_xMn[Fe(CN)_6]_{1-y}\square_y$ (KMnHCF, \square は $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 空孔) 正極を組み合わせた 4 V 級 KIB が報告されている。しかし、既報の有機電解液の電位窓が狭く、電解液の酸化・還元分解により 4 V 級 KIB は長期作動が困難であることが課題であった。また、K インサーション材料の開発を加速するためには電極反応の本質的な理解が不可欠である。

本研究では、KMnHCF の粒径と結晶内のアニオン空孔がその電極反応に与える影響を調査している。また、電解液組成の違いが電池特性に与える影響を系統的に調査し、電位窓の拡大を可能とする溶液構造や安定な電極表面被膜について考察している。これら

の知見を元に電解液を設計し、最終的には4V級KIBの大幅な長寿命化を達成した。

第1章では、電荷キャリアとしてのK⁺イオンの性質を他のイオンと比較することでKIBの特徴と位置づけが述べられている。また、電極・電解液材料の研究背景と課題について述べ、研究目的を記述している。

第2章では、実験方法として、電極材料の合成方法や用いた測定手法（硬X線光電子分光・充放電試験等）が述べられている。

第3章では、K金属電極を用いた電気化学測定の信頼性を高める手法について述べている。具体的には、溶解析出処理によるK金属の電位安定化法やK金属と電解液の反応を抑制する電気化学セルを見出し、精度の高い電気化学測定法を確立している。

第4章では、異なる粒径と[Fe(CN)₆]⁴⁻空孔量をもつKMnHCFを沈殿法で合成し、それらが電気化学特性に与える影響を明らかにした。特に、空孔を有する試料ではKインサージョン反応が高速に進行することを見出した。このとき、空孔が結晶内のK⁺イオン拡散を促進することが電気化学測定と密度汎関数理論計算に基づいて述べられている。

第5章では、高濃度KN(SO₂F)₂(KFSA)/グライム電解液に着目し、4V級KIBの長期作動に必要な「集電体Al箔の不動態化」、「負極上への不動態被膜(SEI)形成」、「高い酸化耐性」を実現する電解液設計について述べている。具体的には、高濃度KFSA/モノグライム電解液中で、Al箔が不動態化されるだけでなく、黒鉛負極が優れた寿命特性を示すことを見出した。さらに、当該電解液中でFSA⁻イオンの分解物を含む薄いSEIが形成することを明らかにし、このSEIが寿命特性向上の一因であると考察している。さらに、モノグライムより鎖長の長いジグライムとトリグライムを溶媒とした高濃度溶液がより高い酸化耐性を示すことを見出した。

第6章では、低粘性で実用的なKPF₆-KFSA二元塩電解液を報告している。Al箔の不動態化に有効なKPF₆と負極SEI形成に有効なKFSAを混合して電解液を調製し、その混合比がAl腐食や電極反応の可逆性に与える影響を述べている。さらに、異なる溶媒の影響も明らかにし、最適設計された電解液を用いることで4V級KIBの500回以上の充放電サイクルを実証した。これは、従来のKIBの寿命特性と比べ大幅に改善されており、工学応用上の重要な成果である。

第7章では、安全性が高く大型用途に適した水系蓄電池に着目し、その高電圧化に資する水系電解液を報告している。KFSAとNaFSAを混合して共融組成を利用することで超高濃度水溶液を調製した。この電解液は3.5Vの広い電位窓を示し、2V級水系Na/Kイオン蓄電池の可逆的な作動を実証している。

第8章では、結言と今後の展望が述べられている。本論文のKインサージョン反応の高速化は電極材料開発と固体イオニクスの物性研究の両面から高い意義が認められる。また、KIB用電解液の溶液構造、電位窓、電極不動態化についての知見は電解液の設計指針を与えるものであり、今後KIBをはじめとした次世代蓄電池への活用が期待される。以上のことから、本論文は博士(理学)の学位論文として十分に価値のあるものと認められる。