

整理番号	H29-J-141	報告者氏名	山本貴之
------	-----------	-------	------

研究課題名 イオン液体電解質を用いたカリウムイオン電池用高容量合金負極材料の開発

<代表研究者> 機関名：京都大学 職名：助教 氏名：山本貴之

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

再生可能エネルギーをエネルギー供給源の主軸に据えた低炭素社会を実現するためには、大型エネルギー貯蔵デバイスの普及が必要不可欠である。既に小型機器用電源として利用されているリチウムイオン電池 (Li-ion battery; LIB) が大型蓄電池の候補として注目されている。しかし、希少性・偏在性を有するリチウムやコバルトの使用、揮発性・可燃性を有する有機溶媒の使用など、コストや安全面での懸念も残っている。このような背景から、本報告者は「イオン液体電解質を用いたカリウムイオン電池 (K-ion battery; KIB)」に注目した。地殻中に豊富に存在するカリウム資源と、難燃性・難揮発性という高安全性を有するイオン液体を用いることで、安全性の高い大型蓄電池システムの構築が期待できる。また、カリウムはリチウムと同程度の酸化還元電位を示すため、KIB は LIB と同程度の起電力 (4 V 程度) を有する優れた電池である。

本報告者は、すでにカリウムイオン電池用イオン液体電解質 $K[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]$ ($FSA = \text{bis}(\text{fluorosulfonyl})\text{amide}$, $C_3C_1pyrr = N\text{-methyl-}N\text{-propylpyrrolidinium}$)を開発した。本研究では KIB 用負極材料としてスズに注目した。初めに、スズ板を用いてサイクリックボルタンメトリー測定を行った結果、スズとカリウムの合金化・脱合金化に由来すると考えられる挙動を確認した。次に、スズ粉末・導電助剤・結着剤を混練・塗工して作製した合剤電極を用いてコインセルを構築した。充放電試験の結果、50 サイクルにわたって安定した容量が得られた。さらに、充放電メカニズムの解析も行った。充電状態の電極を X 線回折により分析したところ、カリウム-スズ合金に由来するパターンを確認した。以上から、カリウムイオン電池用負極材料としてスズは有力な候補の一つであることが分かった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

「K[FSA]-[C₃C₁pyrr][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」
山本貴之、松本一彦、萩原理加、野平俊之
第9回イオン液体討論会（2018年10月29日、米子コンベンションセンター）

<研究の目的、経過、結果、考察>

研究目的

カリウムの吸蔵・放出が可能な合金系負極材料として、スズに注目した。カリウム-スズ二元系状態図を図1に示す。室温では5種類の金属間化合物を形成することが知られている[1]。それぞれの合金相に対応する容量は表1のようになっている。スズにカリウムが最も多く挿入された合金相 K_2Sn に対応する容量 $452 \text{ mAh (g-Sn)}^{-1}$ がスズの理論容量である。

他の代表的なカリウムイオン電池用負極材料としてグラファイトが挙げられるが、電池のエネルギー密度をさらに向上させるためには、比重の高い合金系材料の利用が不可欠である。

一方、電解質に関しても、これまでは有機溶媒系および水溶液系電解質に関する研究がほとんどであった。本報告者は、カリウムイオン電池用イオン液体電解質である $K[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]$ ($FSA = \text{bis}(\text{fluorosulfonyl}) \text{ amide}$; $C_3C_1pyrr = N\text{-methyl-}N\text{-propylpyrrolidinium}$) の諸物性を初めて報告した [2]。

本研究では、 $K[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]$ イオン液体電解質中におけるスズの基礎的な電気化学挙動を把握した上で、電池セルを作製し、カリウムイオン電池用負極材料としての性能を評価した。

[1] J. Sangster, C.W. Bale, *J. Phase Equilibria*, **8** (1998) 67–69.

[2] T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2018) 18450–18458.

研究方法

初めに、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を三電極式ビーカーセル中で行った。作用極には、銅ロッドもしくはスズ板、対極には白金メッシュ、参照極には Ag^+/Ag を用いた。電解質には $K[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]$ ($x(K[FSA])=0.20$) を用いた。測定温度は 25°C 、スキャンレートは 5 mV s^{-1} で行った。

次に、二電極式コインセルを構築し、スズ負極の電池性能を評価した。スズ合剤電極は、活物質であるスズ粉末 ($150 \text{ nm}\phi$)、導電助剤、結着剤を所定の割合で混合し、スラリー化した後、Al箔に塗工・乾燥することで作製した。対極には金属カリウムを用い、コインセルの作製にあたっては、酸素および水分が十分に除去されたグローブボックス内で作業を行った。充放電試験は、温度 25°C および電流密度 $20 \text{ mA (g-Sn)}^{-1}$ において行った。

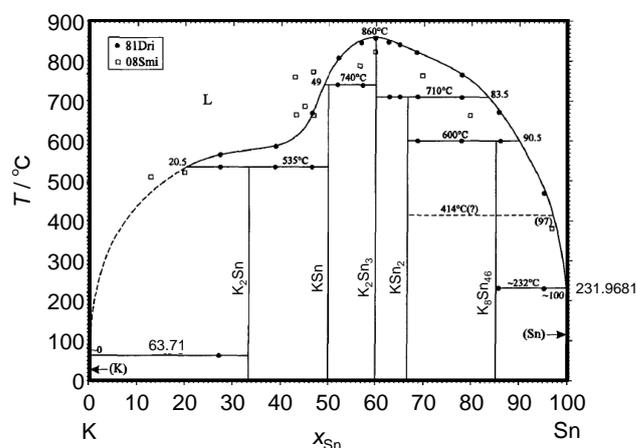


図1 カリウム-スズ二元系状態図 [1]。

表1 各カリウム-スズ合金相に対応する容量。

合金相	容量 / mAh (g-Sn)^{-1}
Sn	0
K_8Sn_{46}	39
KSn_2	113
K_2Sn_3	151
KSn	226
K_2Sn	452

研究結果・考察

(1) カリウム系電解質中におけるスズの電気化学的挙動

銅電極およびスズ電極のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定結果を図2に示す。銅電極上では、初めに電位を負の方向に掃引したところ、 -3.71 V (vs. Ag^+/Ag)付近から還元電流の立ち上がりが観測された。これは、金属カリウムの析出に対応すると考えられる。また、電位を折り返した後、析出した金属カリウムの溶解に対応する酸化電流も確認できた。一方、スズ電極では、 -3.0 V と -3.5 V 付近においてスズとカリウムの合金化に対応する還元電流の立ち上がりをそれぞれ確認した。それらに対応する酸化電流(脱合金化反応)のピークも -2.6 V と -2.8 V 付近に出現した。

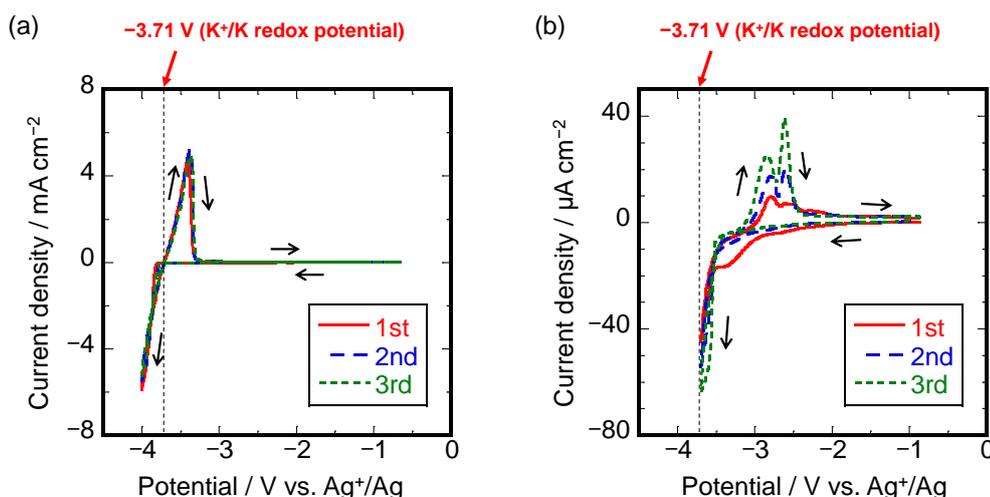


図2 (a) 銅電極、および (b) スズ電極上でのサイクリックボルタンメトリー測定結果。

(2) スズ負極の充放電挙動

作製したスズ合剤電極の代表的な充放電曲線を図3(a)に示す。初回充電(合金化反応)時に 1.2 V 付近に $50\text{ mAh}(\text{g-Sn})^{-1}$ 程度の容量が発現したが、これはスズ電極上での被膜形成などの理由によるものと考えられる。また、 $0.8\sim 0.2\text{ V}$ 付近のスロー領域と 0.2 V 付近の電位平坦部はカリウムとスズの合金化反応に由来しており、図2(b)のCV測定の結果とも一致している。放電(脱合金化反応)時には複数の電位平坦部が確認され、それぞれの電位平坦部において、表1に示したカリウム-スズ合金相のいずれかが生成していると考えられるが、詳細な挙動は未解明である。初回放電容量は $180\text{ mAh}(\text{g-Sn})^{-1}$ であり、2サイクル目においても $183\text{ mAh}(\text{g-Sn})^{-1}$ の放電容量を示した。したがって、表1から判断すると、少なくとも K_2Sn_3 よりはカリウム濃度の高い合金相(例えば、 KSn や K_2Sn)が生成しているはずである。図3(b)にサイクル試験の結果を示す。50サイクル後も $158\text{ mAh}(\text{g-Sn})^{-1}$ の放電容量(初回サイクルの88%)を維持しており、良好な電池性能を示すことが分かった。

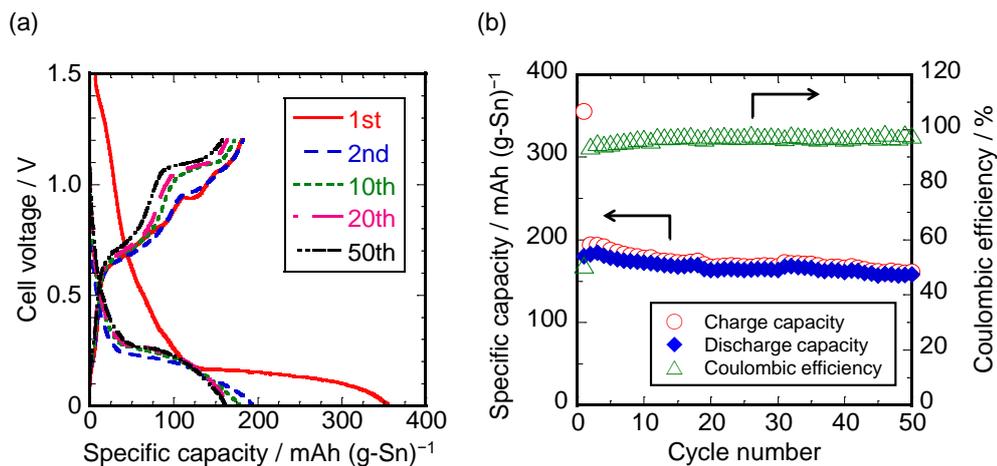


図3 スズ合剤電極を用いて作製したコインセルの充放電試験結果。
(a) 充放電曲線、(b) 容量およびクーロン効率。

(3) 充放電メカニズムに関する検討

充放電時に生成しているカリウムスズ合金相を同定するため、初回充電後にコインセルを解体し、大気非暴露下でX線回折測定を行った。得られたX線回折パターンを図4に示す。主要な回折ピークは、KSn相および β -Sn相に帰属することができた。 β -Sn相は未反応の活物質、もしくはコインセル解体からX線回折測定までの間に、一部のカリウムスズ合金が微量の水分と反応して生成したものである可能性が考えられる。さらなる詳細なメカニズムの検討は現在も進行中である。

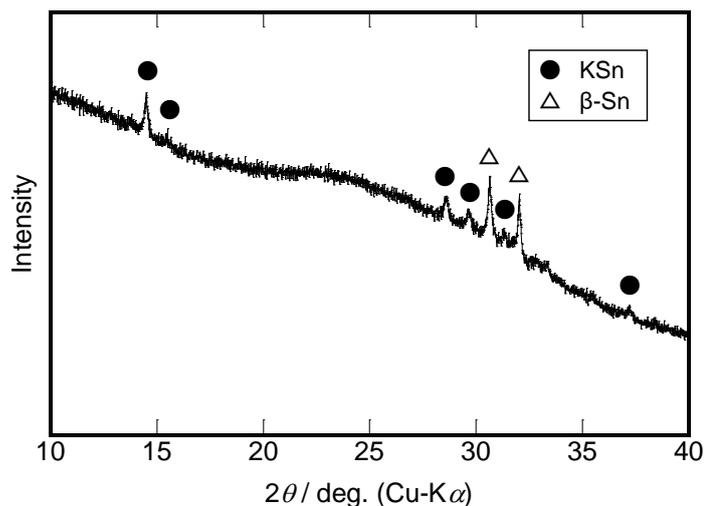


図4 初回サイクル充電後のスズ合剤電極のX線回折パターン。