

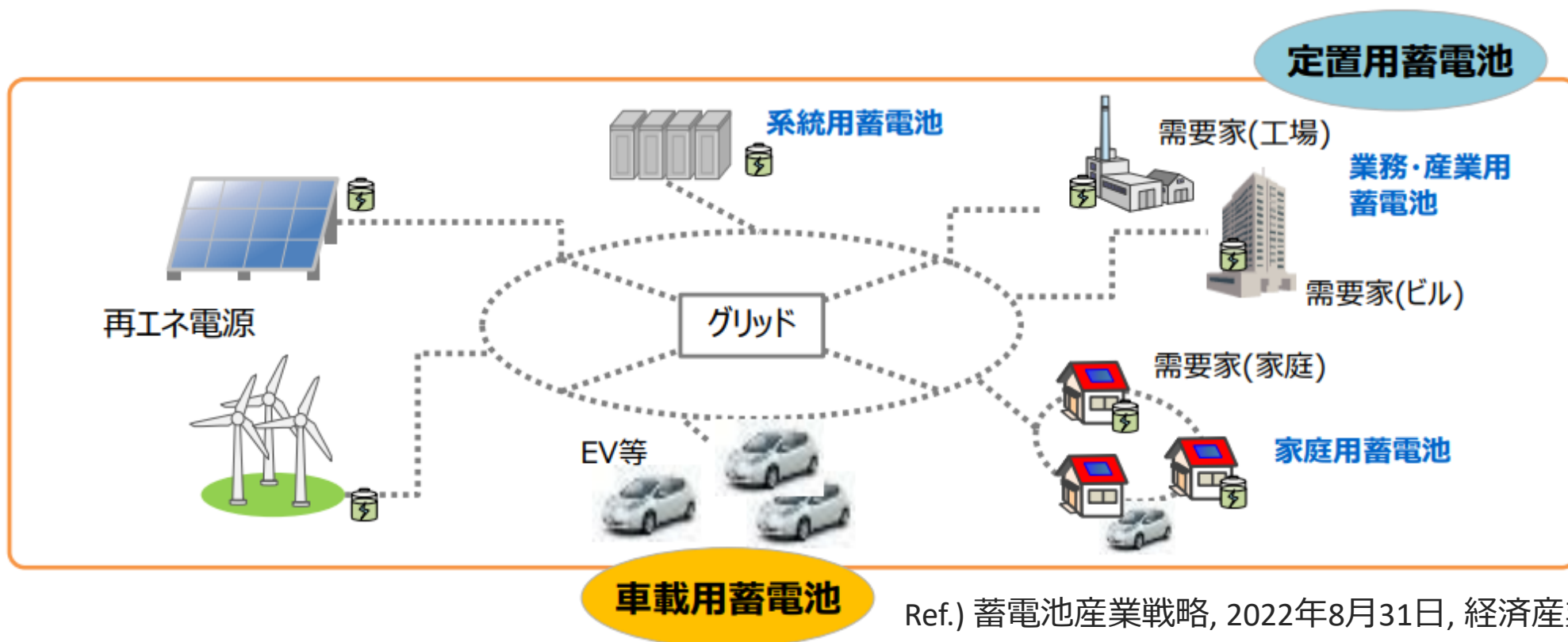
資源制約のない新規蓄電デバイス 「カリウムイオン電池」

東京理科大学 研究推進機構 総合研究院

助教 保坂 知宙

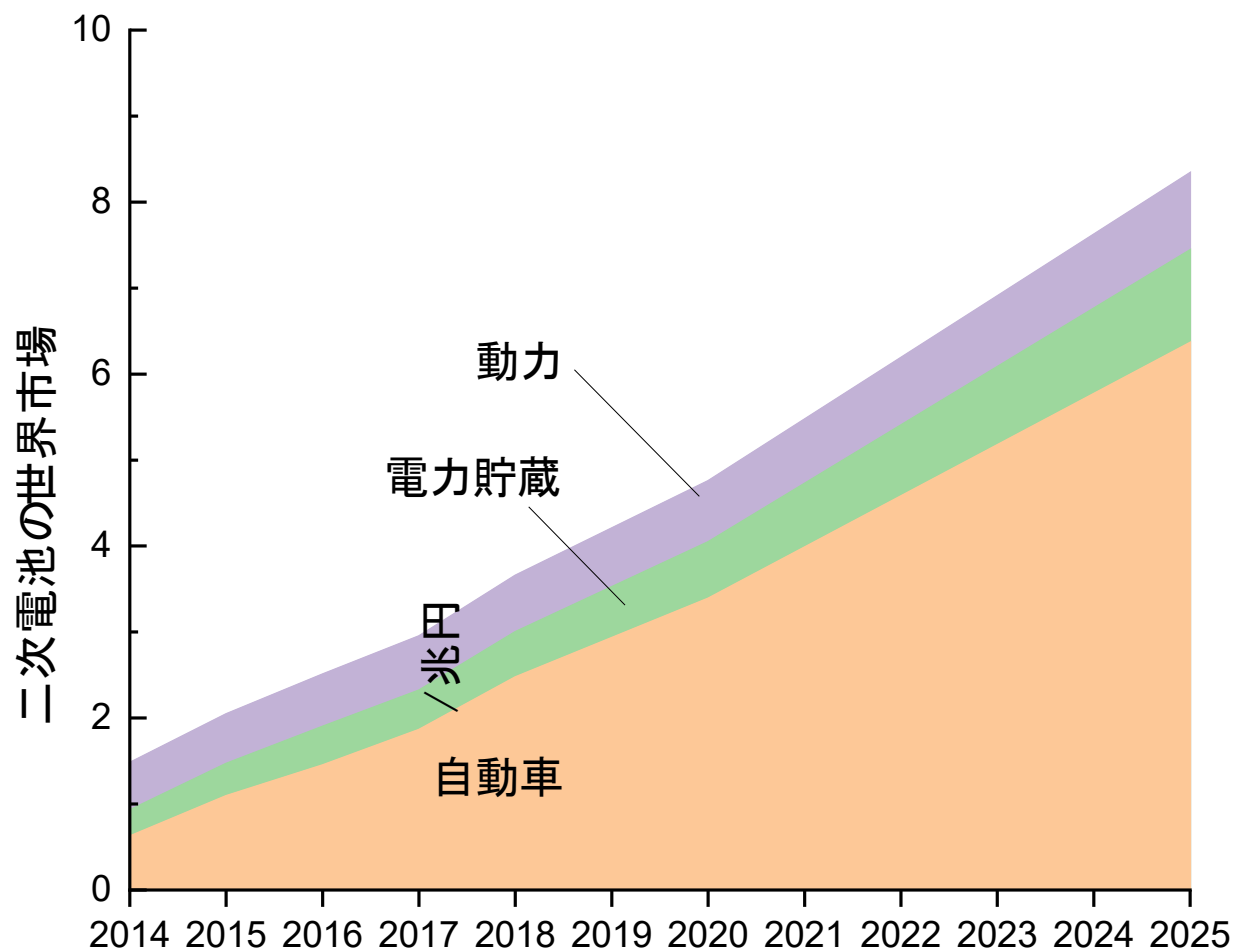
2022年11月8日

蓄電池の重要性



蓄電池はカーボンニュートラル実現のためのキーテクノロジー

二次電池の世界市場

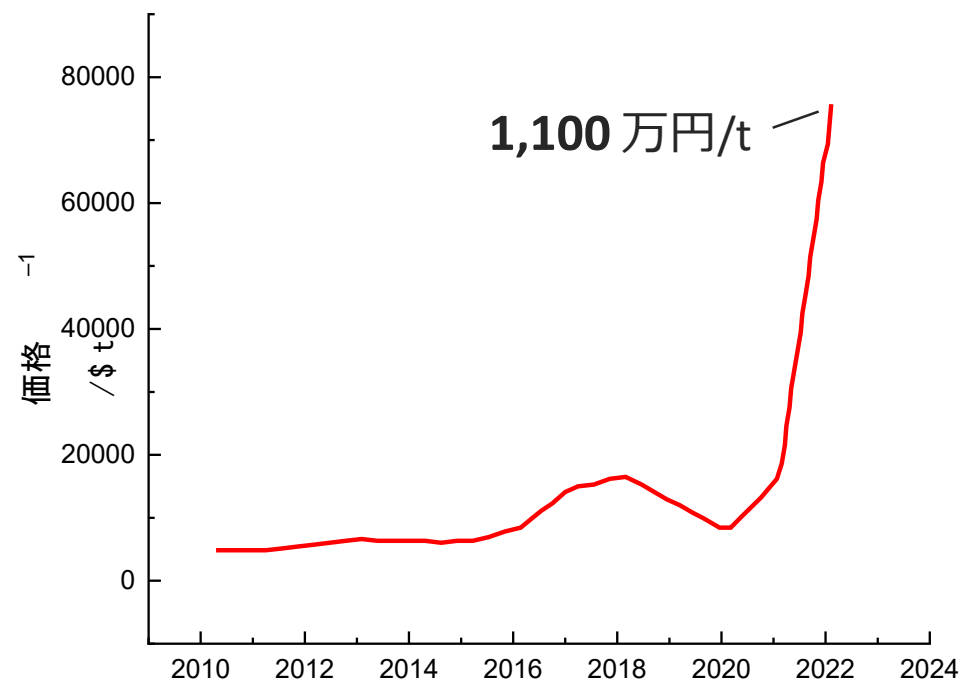


データは富士経済, 2022 電池関連市場実態総調査より抜粋

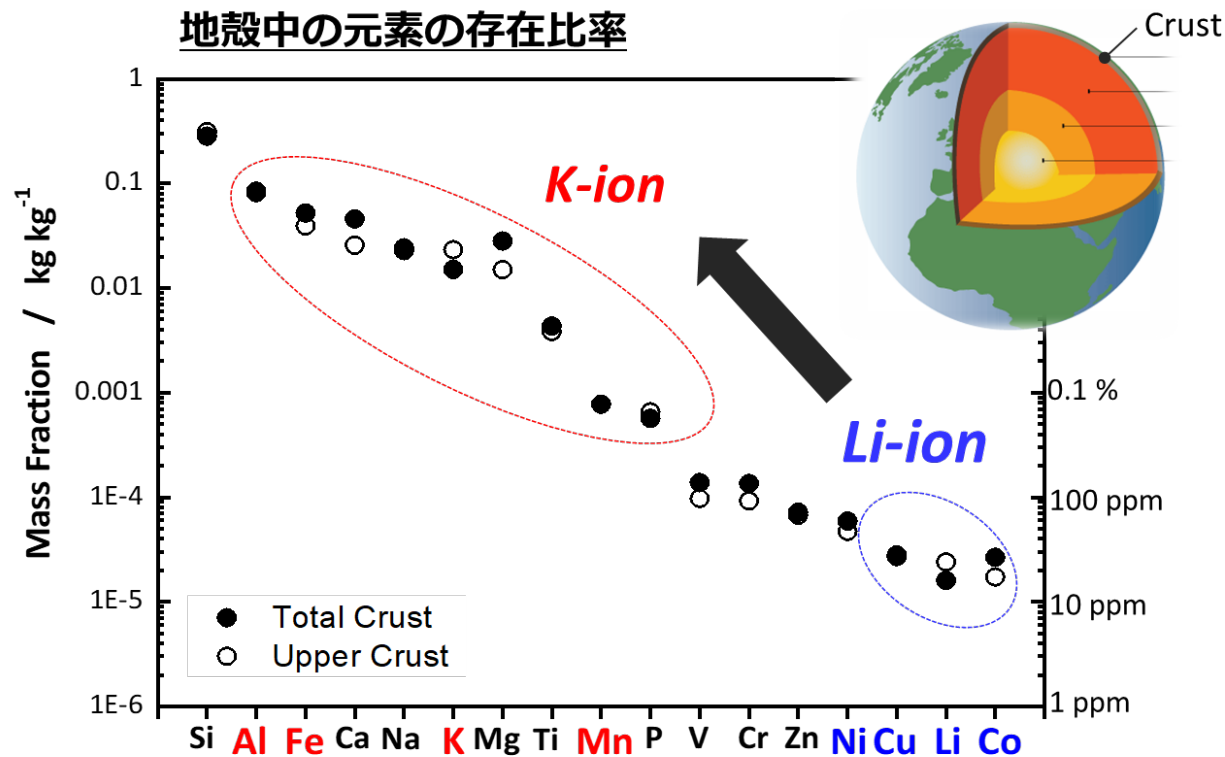
二次電池市場は急拡大が続く見込み

二次電池材料の構成元素

炭酸リチウム価格



地殻中の元素の存在比率



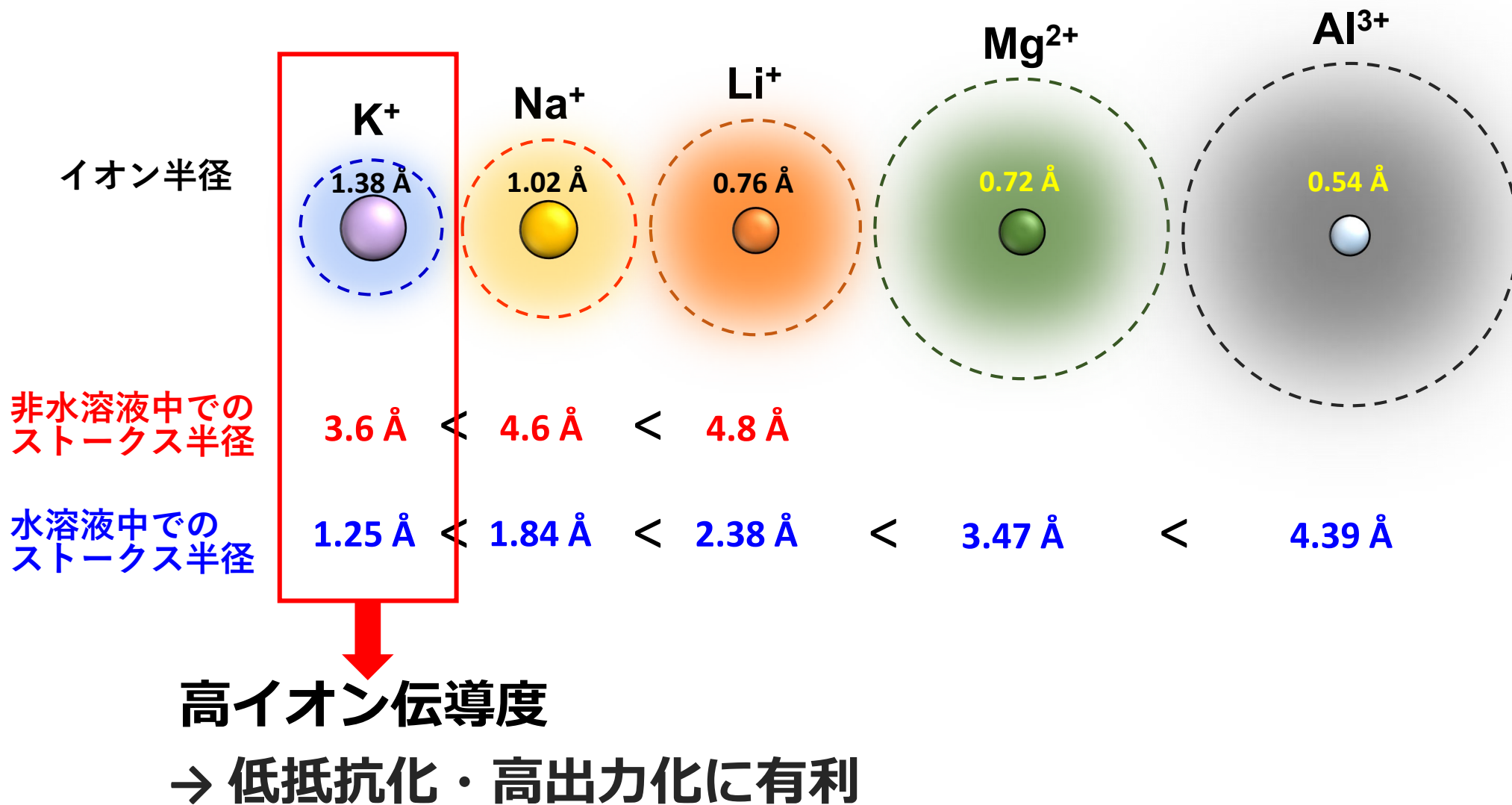
*CRC Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals, CRC Press, Boca Raton, FL, (1989).

**S.R. Taylor, S.M. McLennan, *The continental crust: Its composition and evolution*, Blackwell Sci. Publ., Oxford, 330 pp. (1985).

Ref.) T. Hosaka, S. Komaba et al., *Chem. Rev.*, **120**, 6358 (2020).

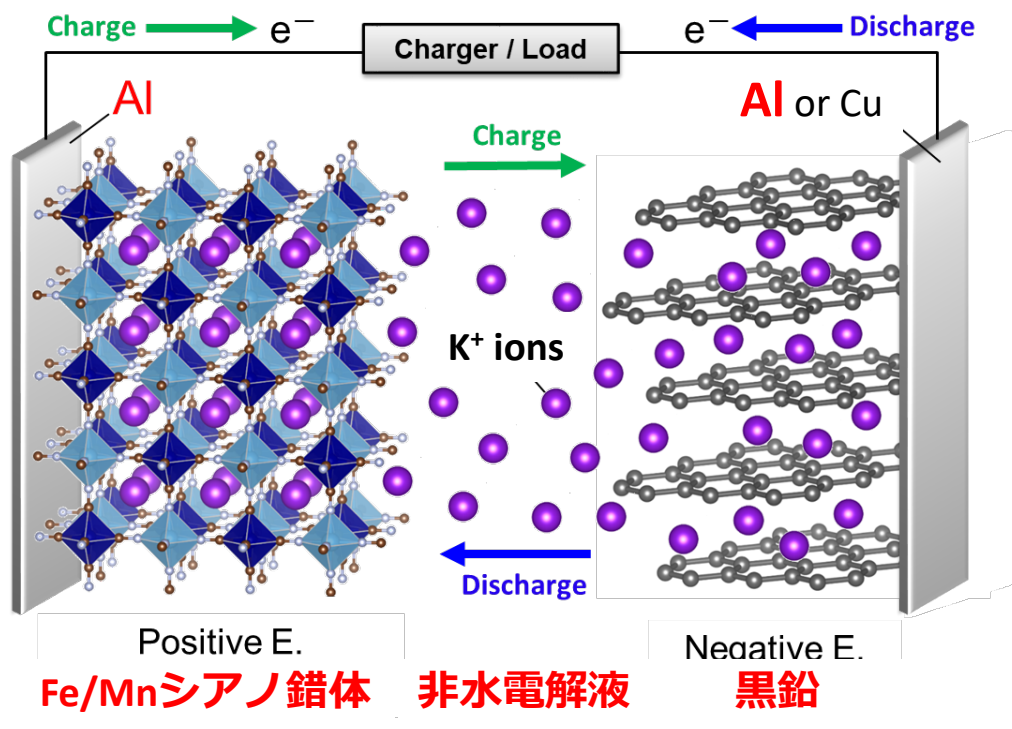
➡ **カリウムイオン電池への挑戦**

カリウムイオンの性質



4 V級カリウムイオン電池

リチウムイオン電池に使用されている高価な元素 (Li, Co, Ni, Cu) を
資源が豊富で安価な元素 (K, Fe, Mn, Al) で置き換える



➡ **黒鉛//鉄シアノ錯体 KIB**
350 Wh/kg-活物質

Li-ion:

LiCoO₂//graphite: **377 Wh/kg-活物質**

Mn-spinel//graphite: **299 Wh/kg-活物質**

Ref.) X. Bie, T. Hosaka, S. Komaba *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4325 (2017).
T. Hosaka, S. Komaba *et al.*, *Chem. Rev.*, **120**, 6358 (2020).

カリウムイオン電池の構成要素

電池は複合化学産業であり、多くの化学メーカーに参入の機会

- 正極

セラミックス、**錯体**

当研究室の関連特許

特願2019-212968

特許7007537 他

- 負極

炭素

特許3208870 他

- 電解液・添加剤・固体電解質

無機塩、有機溶媒、高分子

特許6966760

特許11227726 (米国)

特願2019-040486

- バインダー・セパレーター

高分子

特許3208870

材料 + 電池設計



カリウムイオン電池の実用化

- **正極**

特願2019-212968

プルシアンブルー類似体

- **電解液**

特許6966760

無機塩、有機溶媒

特許11227726 (米国)

特願2019-040486

- **添加剤**

特願2021-173969

有機低分子

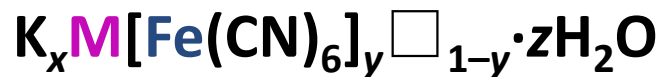
プルシアンブルー類似体 (PBA)

プルシアンブルー(青色顔料 PB27)

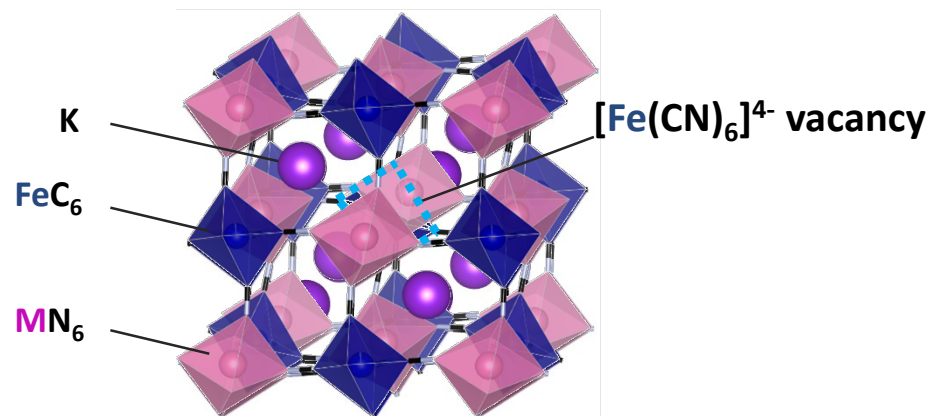


葛飾北斎、富嶽三十六景（神奈川冲浪裏）

- 絵の具等の顔料として常用されている、安価・安全な材料。
- 常温の水溶液中で合成可能であり、合成プロセスでのCO₂排出が少ない。



(M = Fe or Mn, $\square$ = $[Fe(CN)_6]^{n-}$ anion vacancy,
 $0 \leq x \leq 2, y \leq 1$)



電池材料としては実用化されていない



カリウムイオン電池用PBAの開発

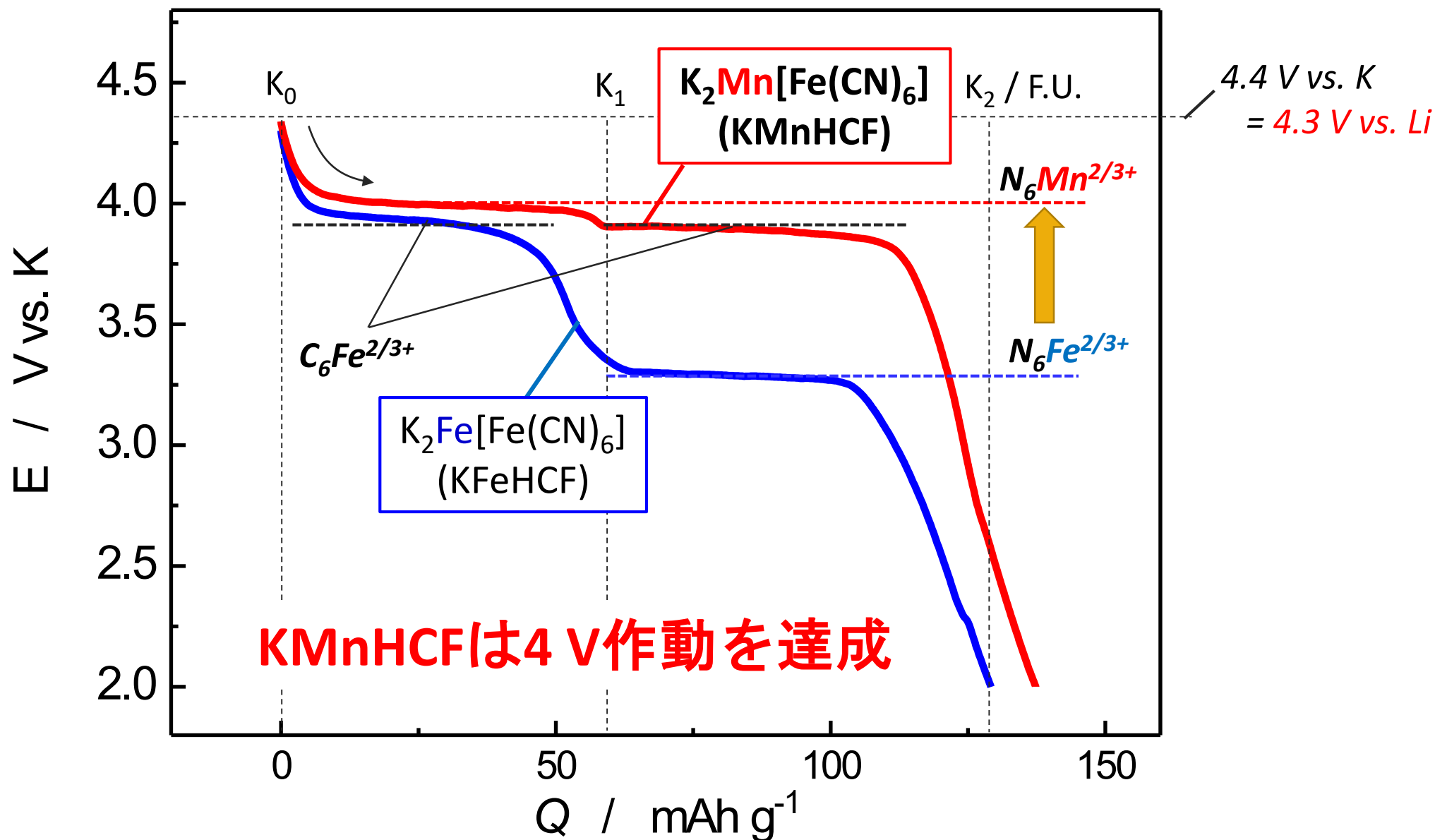
Ref.)

X. Bie, S. Komaba et al., *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4325 (2017).

T. Hosaka, S. Komaba et al., *Chem. Rev.*, **120**, 6358 (2020).

T. Hosaka, S. Komaba et al., *ChemSusChem*, **14**, 1166 (2021).

4 V級PBAの開発



X. Bie, T. Hosaka, S. Komaba *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4325 (2017).

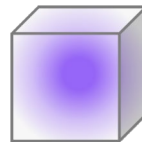
PBA材料の設計;粒径と欠陥量の制御

小粒径



- 急速充放電 ○
- 実用エネルギー密度 ×
- ハンドリング ×

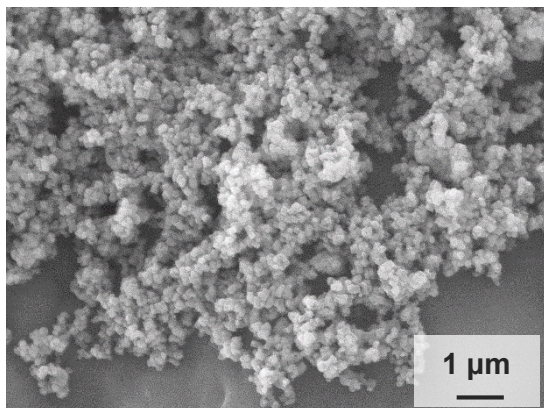
大粒径



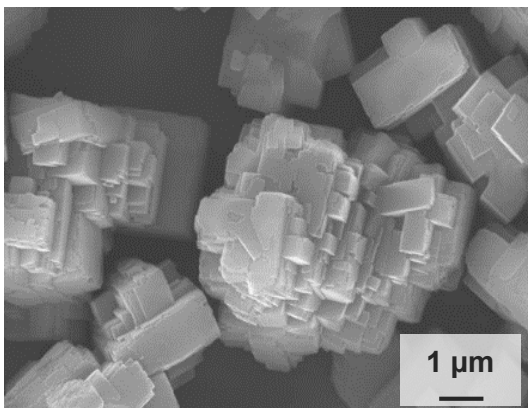
- 急速充放電 ×
- 実用エネルギー密度 ○
- ハンドリング ○

大粒径PBAにKイオンの通り道となる格子欠陥を導入し、急速充放電を実現する。

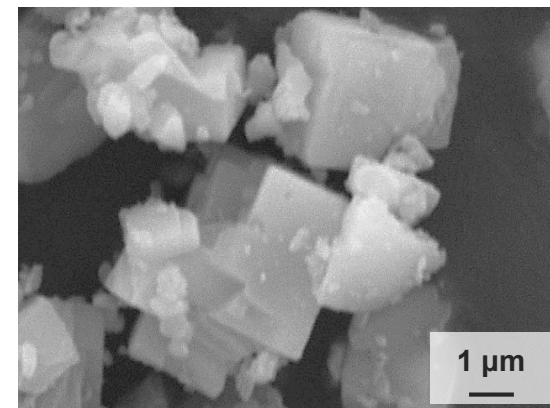
S-KMnHCF



L-KMnHCF

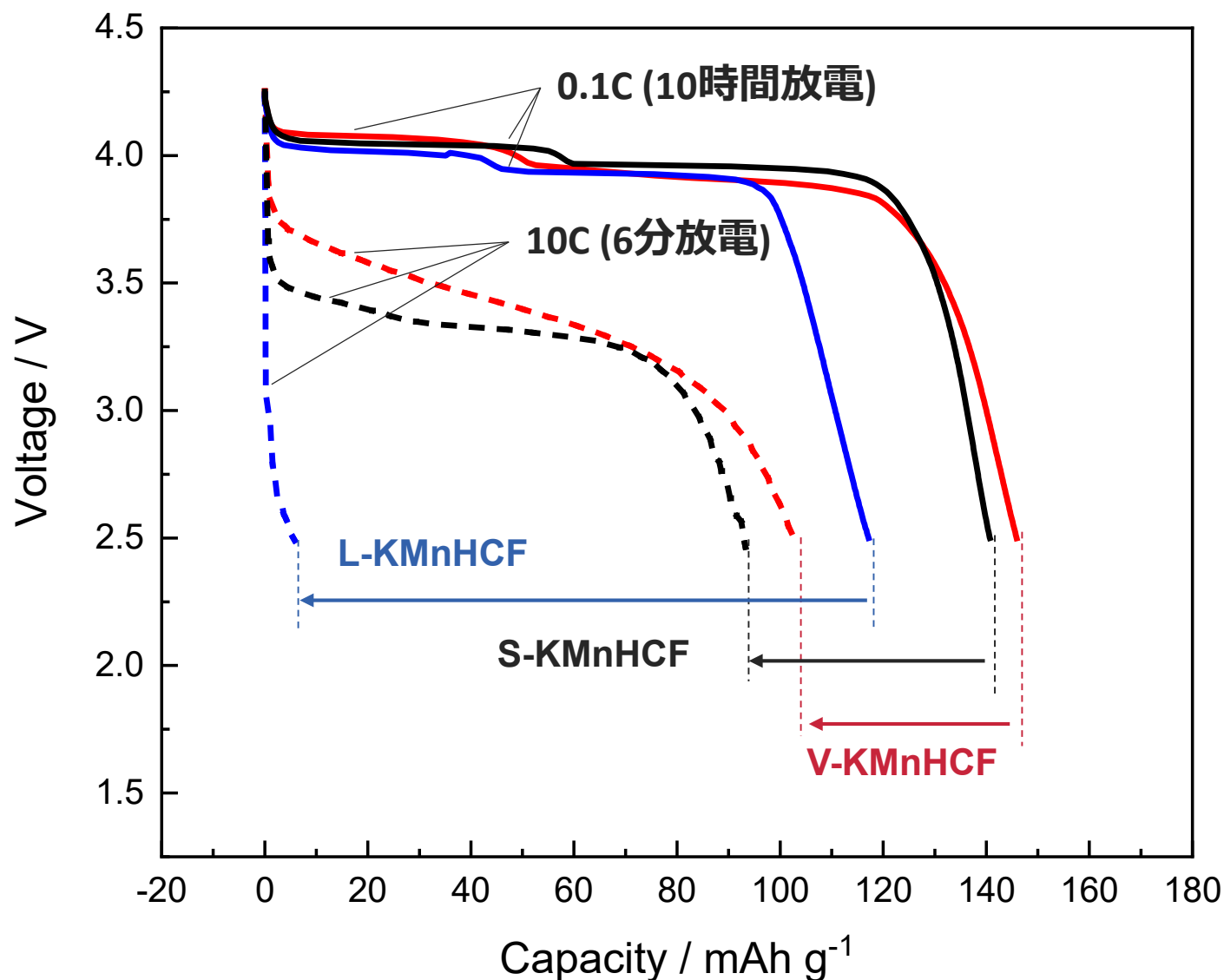


V-KMnHCF



特願2019-212968

急速充放電性能



大粒径試料において超急速充放電を実現。

- **正極**

特願2019-212968

プルシアンブルー類似体

- **電解液**

特許6966760

無機塩、有機溶媒

特許11227726 (米国)

特願2019-040486

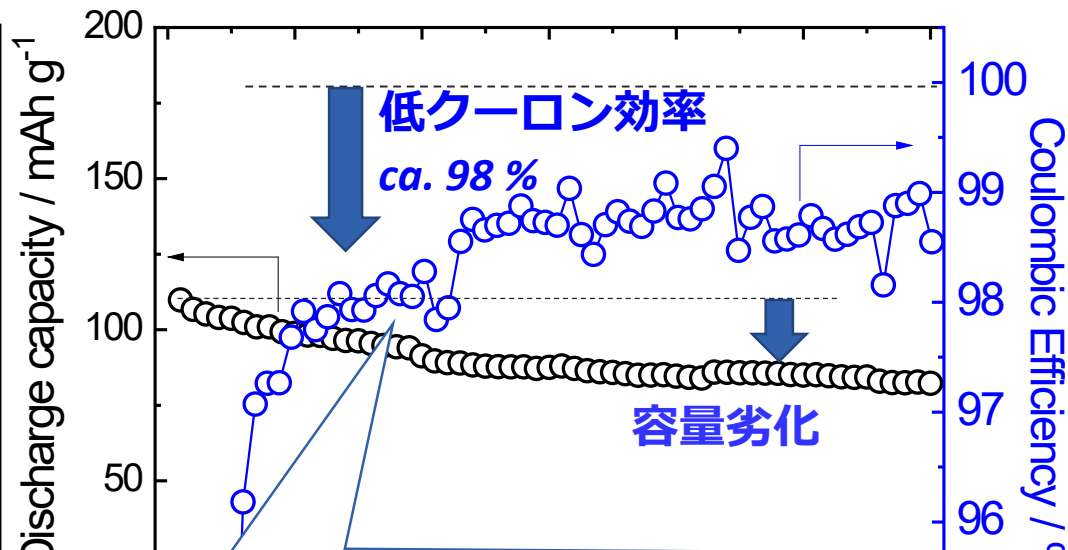
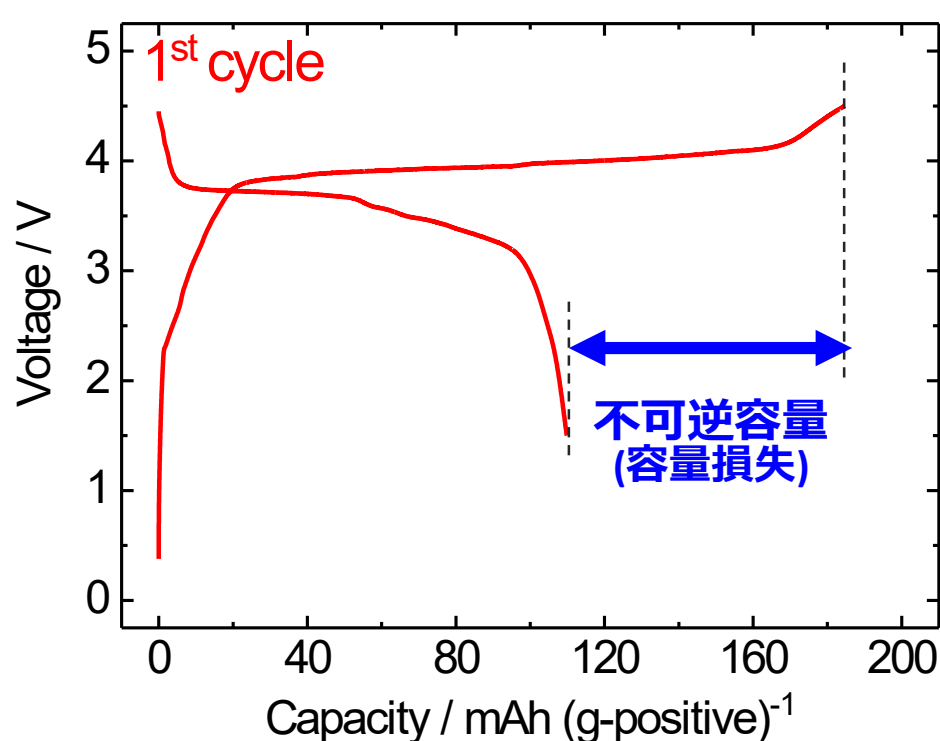
- **添加剤**

特願2021-173969

有機低分子

4 V級カリウムイオン電池の課題

電解液: 0.7 M KPF₆ / 炭酸エステル



$$\text{クーロン効率 (\%)} = \frac{\text{放電容量}}{\text{充電容量}} \times 100$$

→ 充放電の可逆性を表す

→ 低クーロン効率はフルセルの容量劣化に直結

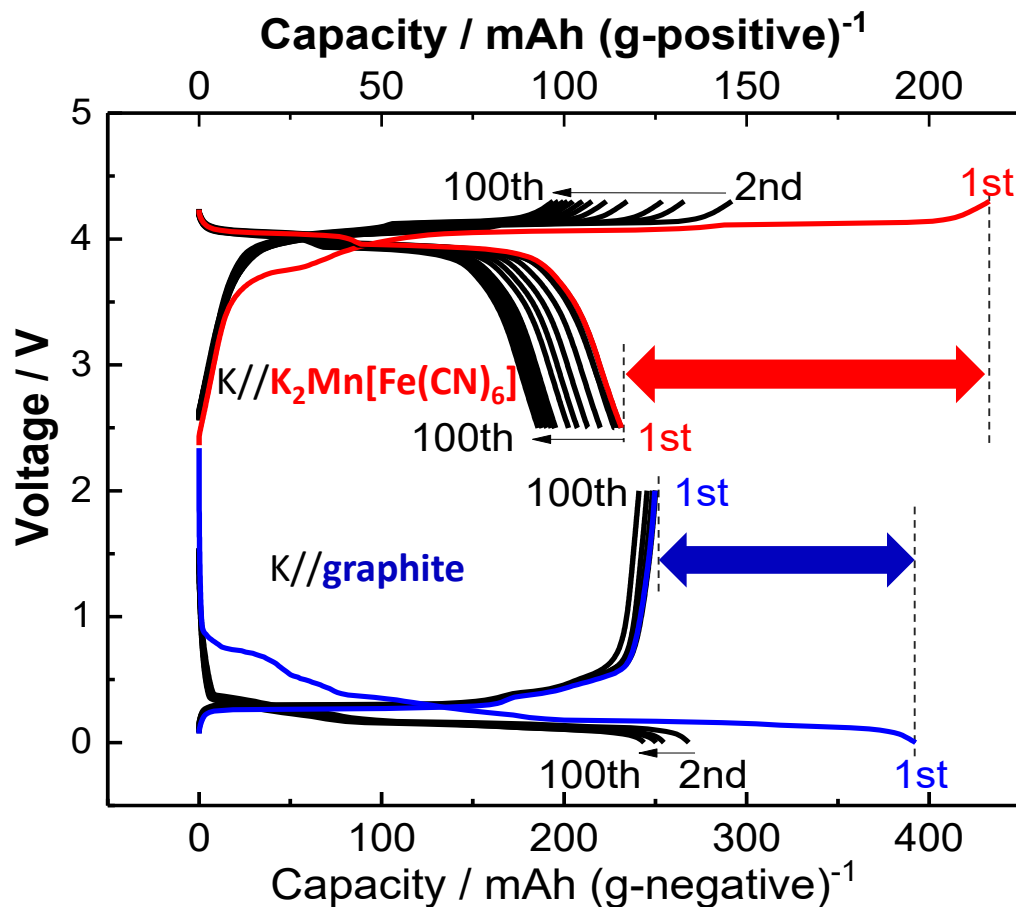
高電圧作動による電解液分解が不可逆容量や劣化の主要因。

→ 電解液分解の抑制がカリウムイオン電池長寿命化の鍵。

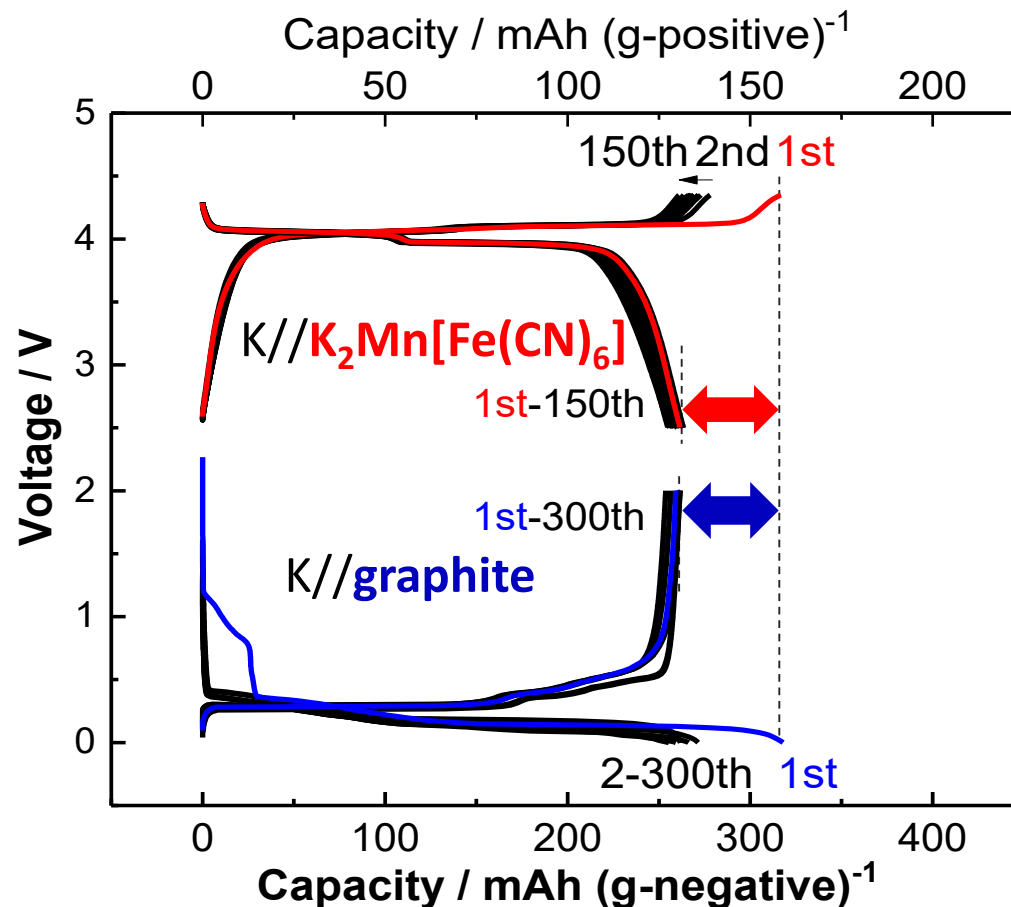
高濃度電解液の適用

特許6966760

1 mol dm⁻³ KPF₆/炭酸エステル

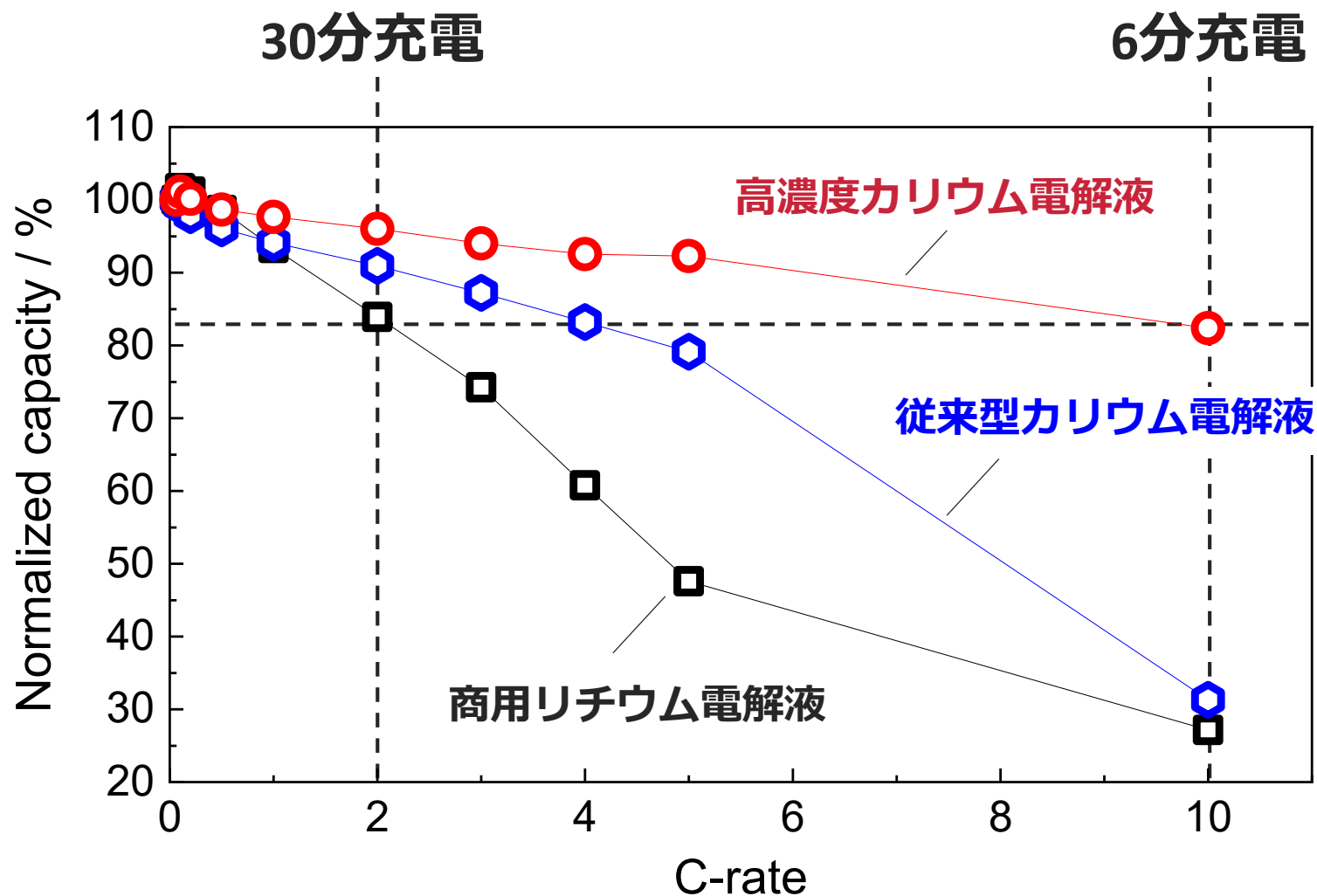


7 mol kg⁻¹ KN(SO₂F)FSA/グライム



高濃度電解液の利用により不可逆容量が大幅に低減。
→ カリウムイオン電池の長寿命化を実現。

黒鉛負極の急速充電特性



リチウム系を凌駕する超急速充電を達成。

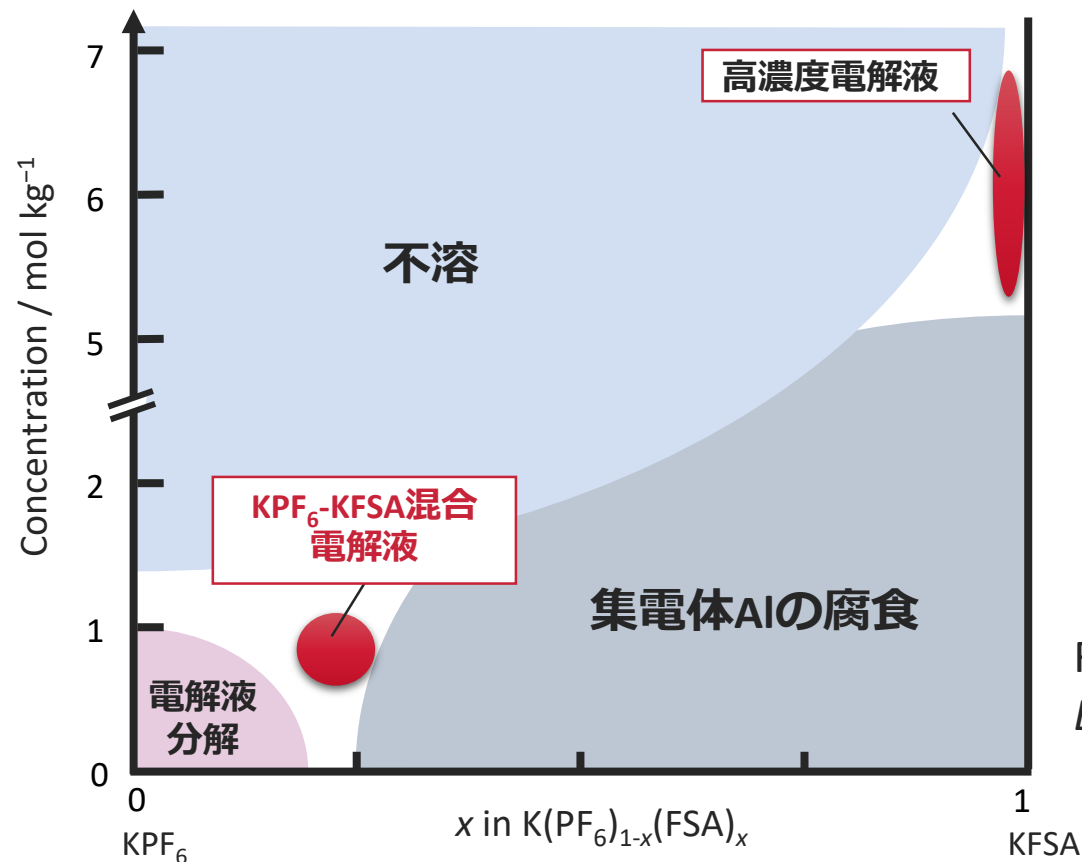
低コスト電解液の開発

高濃度電解液は、溶媒と比べて高価なカリウム塩を多く用いるためコスト面で不利。
→ 商用リチウムイオン電池電解液以下の濃度でカリウムイオン電池の長期作動を目指す。



カリウム塩および有機溶媒の組み合わせおよび混合比を最適化。

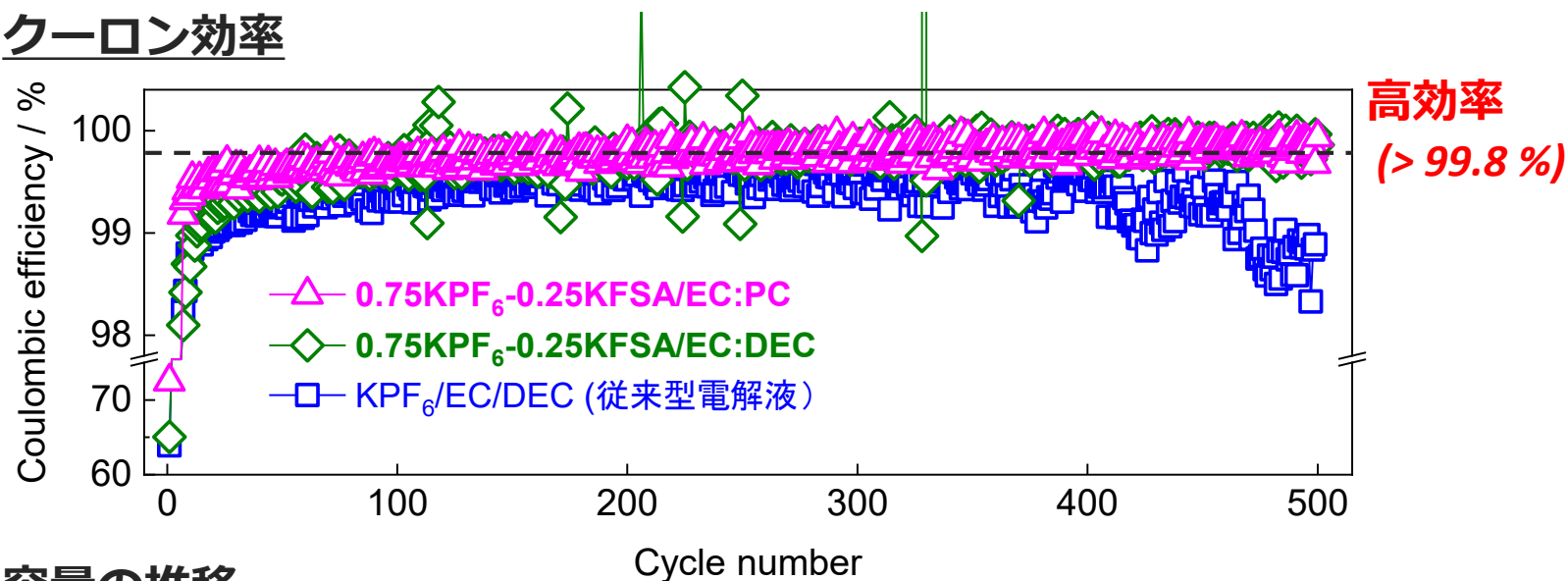
KPF₆-KFSA塩の混合比および濃度最適化の結果



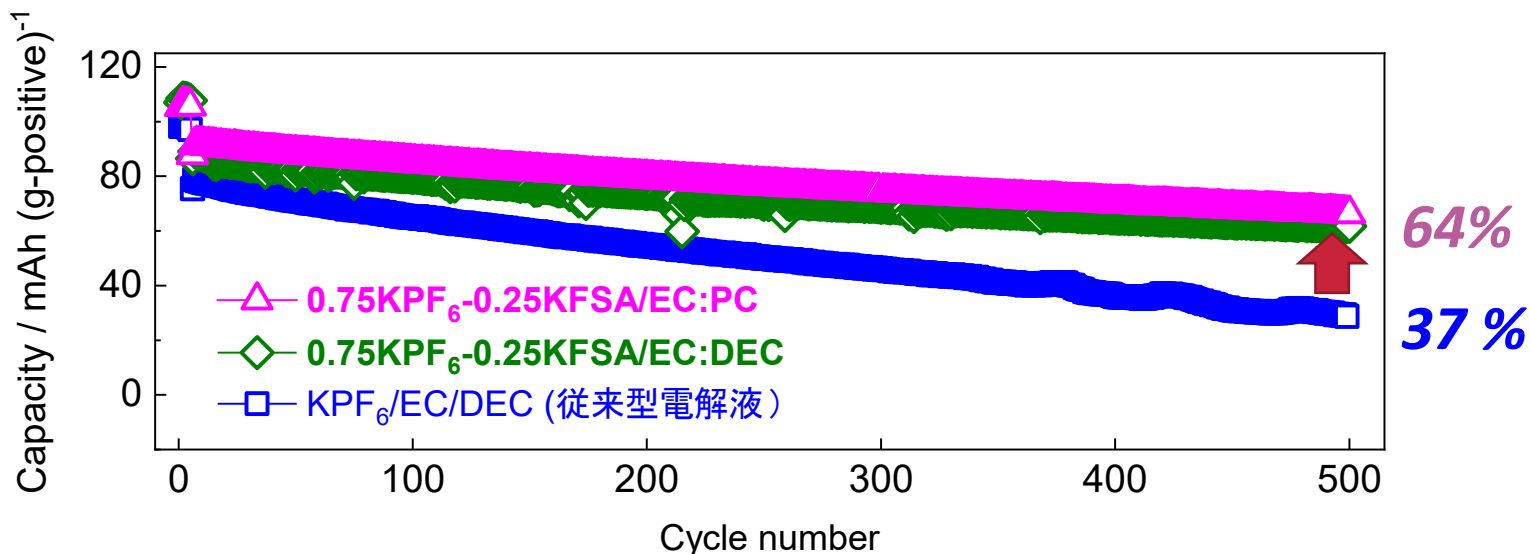
Ref.) T. Hosaka and S. Komaba,
BCSJ, 2022, **95**, 569.

4 V級カリウムイオン電池の長期作動試験

クーロン効率



容量の推移



Ref.) T. Hosaka, S. Komaba *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 34873 (2020).

特願2019-040486

- **正極**

特願2019-212968

プルシアンブルー類似体

- **電解液**

特許6966760

無機塩、有機溶媒

特許11227726 (米国)

特願2019-040486

- **添加剤**

特願2021-173969

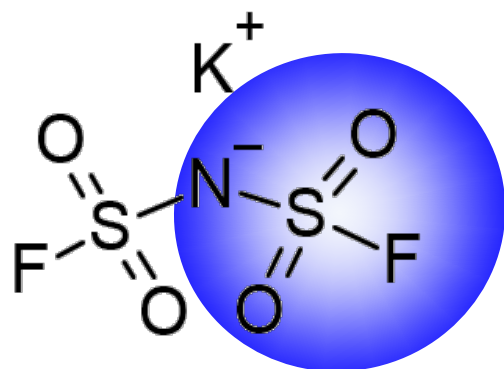
有機低分子

KIB用電解液添加剤の開発

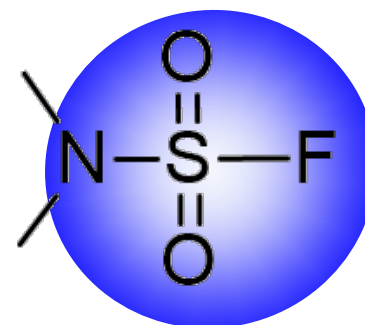
種々のリチウムイオン電池用電解液添加剤をKIBに適用した結果、半数以上の添加剤で特性が悪化。

→ KIB用新規電解液添加剤の開発

良好な特性を示したKFSA塩のフラグメントをベースに化合物を探索



カリウムビス(フルオロスルホニル)アミド
(KFSA)



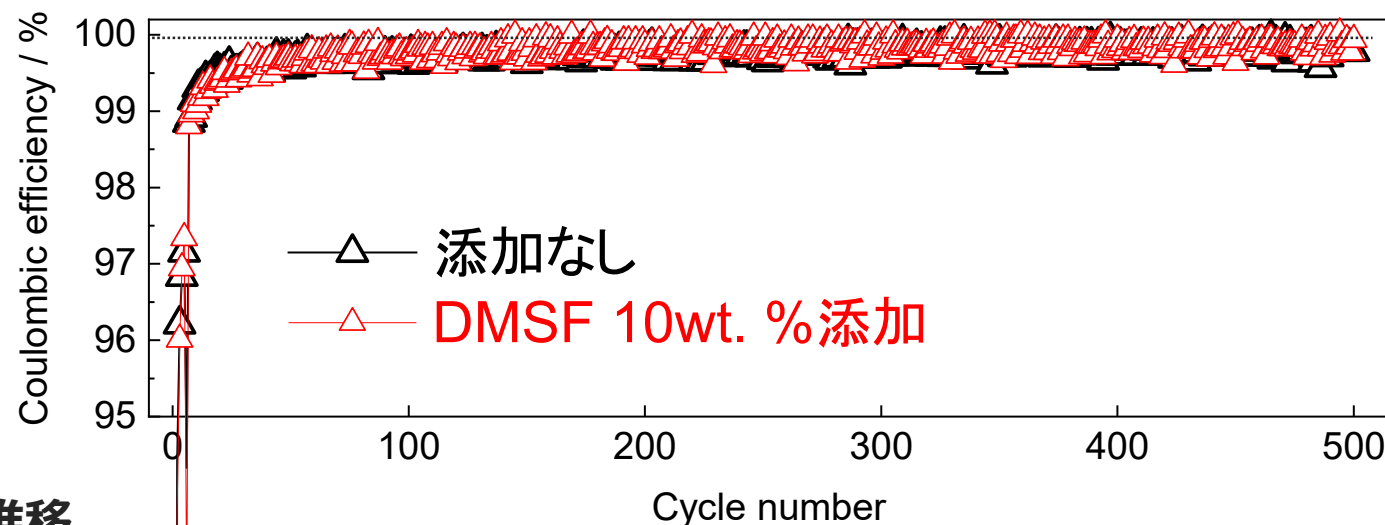
ジメチルスルファモイルフルオリド
(DMSF)

→ 添加剤評価

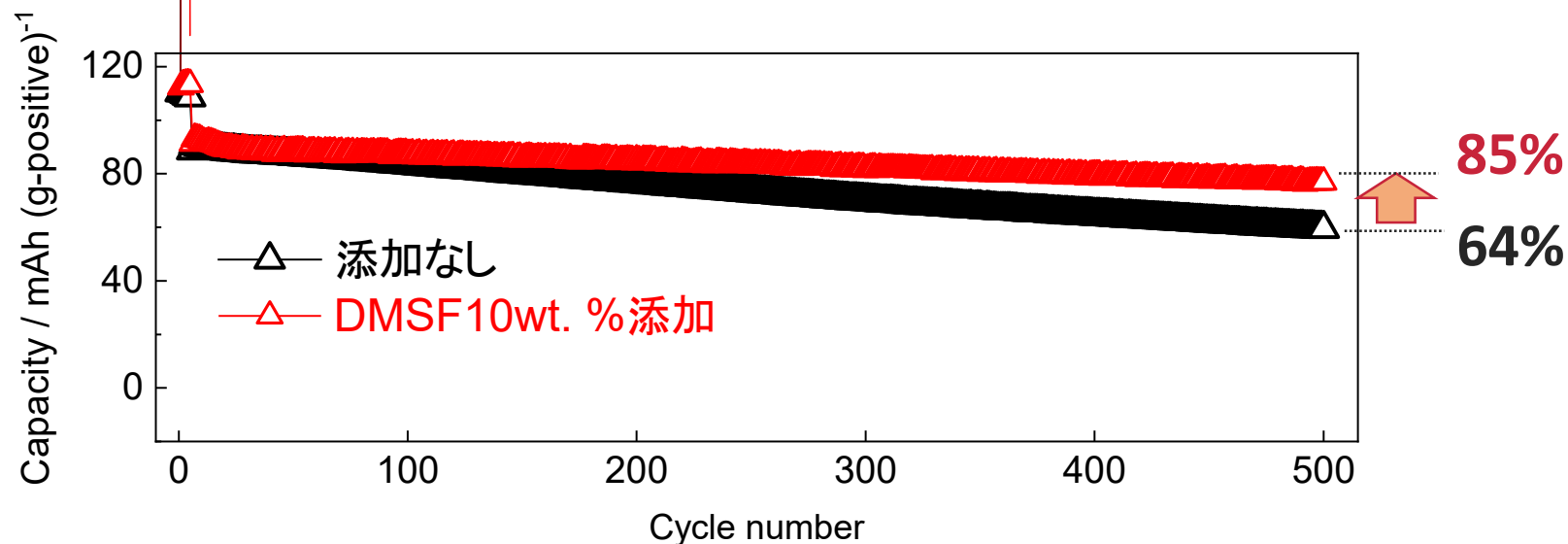
カリウムイオン電池へのDMSF添加効果

クーロン効率

~99.9 %



容量の推移



KIBの長期安定作動に成功

新技術の特徴・従来技術との比較

	リチウムイオン電池 (LIB)	全固体 LIB	ナトリウムイオン電池	カリウムイオン電池
動作電圧	3.8 V 3.4 V (LFP系)	3.8 V	3.3 V	3.8 V
エネルギー密度 (Wh/kg-単セル)	~270 Wh/kg 160 Wh/kg (LFP系)	>250 Wh/kg?	~160 Wh/kg (CATL)	~150 Wh/kg (現行) ~190 Wh/kg (初回クーロン効率90%)
急速充放電性能	+	++	++	+++
安全・安心性能	可燃性電解液 酸化物電極 (低熱安定性)	難燃性電解質 H ₂ S発生 酸化物電極	可燃性電解液	可燃性電解液 酸化物フリー正極
資源量・原料コスト・ 元素毒	△ Li, Cu, Co, Ni	△ Li, Cu, Co, Ni	◎ 希少元素フリー	◎ 希少元素フリー
充放電寿命	1000-5,000 サイクル	数100サイクル	1,000-2,000 サイクル	4,000サイクル

想定される用途

定置用蓄電池

- エネルギー密度は定置用蓄電池としては十分。
- コストおよび資源量のメリットが大きい。
- 入出力特性に優れるため短周期の需要変動に対応できる。

ハイブリッド車用電池・EVの補助電池

- 入出力特性・急速充放電特性はLIBに対して優位。

上記以外にもエネルギー密度の要求がそれほど厳しくなく、コストや急速充放電性能が求められる用途に展開可能。

実用化に向けた課題

- **エネルギー密度に直結する初回効率の更なる改善が必要。
正極、負極、電解液、添加剤の最適化を継続中。**
- **正極材料の低コストな大量合成プロセスの検討。
5 kgスケールの合成実績有。**
- **大型の実電池における安全性評価が必要。
100 mAh級のセルの作製実績有。**

企業への期待

- **プルシアンブルー類似体の合成プロセス最適化**が電池コスト削減に重要。合成技術に強みを持つ企業と協力したい。
- **高純度電解質塩や電解液添加剤の開発**により電池の高エネルギー密度化・長寿命化が達成可能。無機塩 (フッ素化合物) ・有機溶媒・有機低分子等の精密合成技術を持つ企業との共同研究を希望。
- **大型電池の作製技術と評価技術が必要**。早期実用化に向けた研究開発を推進したい。

本技術に関する知的財産権

電解液1－ 高濃度電解液

- 発明の名称： カリウムイオン電池用電解液、カリウムイオン電池、カリウムイオンキャパタ用電解液、及び、カリウムイオンキャパシタ
- 出願番号： 特願2018-562454
- 登録番号： 特許6966760
- 出願人： 東京理科大学
- 発明者： 保坂 知宙、駒場 慎一、久保田 圭

本技術に関する知的財産権

電解液1'－ 高濃度電解液 (米国)

- 発明の名称： カリウムイオン電池用電解液、カリウムイオン電池、カリウムイオンキャパタ用電解液、及び、カリウムイオンキャパシタ
- 出願番号： 16/479783
- 登録番号： 11227726
- 出願人： 東京理科大学
- 発明者： 保坂 知宙、駒場 慎一、久保田 圭

本技術に関する知的財産権

電解液2— KPF_6 -KFSA混合電解液

- 発明の名称： カリウムイオン電池用電解液、カリウムイオン電池、カリウムイオンキャパシタ用電解液、及び、カリウムイオンキャパシタ
- 出願番号： 2019-040486
- 出願人： 東京理科大学
- 発明者： 保坂 知宙、駒場 慎一、
久保田 圭、松山 達央

本技術に関する知的財産権

正極1― 高容量・高出力PBA正極材料

- 発明の名称： カリウムイオン二次電池用の正極材料及び
 その製造方法
- 出願番号： 2019-212968
- 出願人： 東京理科大学
- 発明者： 保坂 知宙、駒場 慎一、久保田 圭、
 深堀 大河、武内 正隆

本技術に関する知的財産権

添加剤1

- 発明の名称： カリウムイオン電池用電解液添加剤、カリウムイオン電池用電解液、カリウムイオン電池、カリウムイオンキャパシタ用電解液添加剤、カリウムイオンキャパシタ用電解液、及び、カリウムイオンキャパシタ
- 出願番号： 2021-173969
- 出願人： 東京理科大学
- 発明者： 保坂 知宙、駒場 慎一、
久保田 圭、多々良 涼一、松山 達央

お問い合わせ先

東京理科大学
産学連携機構 能勢 泰祐

T E L 03－5228－7431

F A X 03－5228－7442

e-mail ura@admin.tus.ac.jp