



## 2. 研究成果の創出状況

負極、正極、電解液の一連の検討より有望材料を見出し、さらにこれらを組み合わせたカリウムイオン電池の作製条件の最適化により、100 Wh kg<sup>-1</sup>以上のエネルギー密度と2500サイクル程度の長期作動を達成した。

マイルストーン	達成状況
(1) 炭素系負極材料の評価の集約: 各種炭素系負極材の中から、初期特性、クーロン効率と容量維持率などから総合評価をする。	種々の炭素材料の電極特性をカリウム半電池で総合的に評価した。その結果、容量、容量維持率、レート特性の観点から黒鉛を主な負極材料として選定した。
(2) 炭素系および非炭素系負極材料の評価の集約: 各種炭素系および非炭素系負極材の中から、初期特性、クーロン効率と容量維持率などから総合評価をする。半電池で100サイクル以上の開発目標の達成度を確認するとともに、最終成果としてのデバイス試作に用いる材料と電極仕様を選定する。	種々の黒鉛を用いてカリウム電池特性を調査したところ、天然黒鉛と一部の人造黒鉛で500サイクル以上に渡って安定作動を達成した。カリウムイオン電池に適した黒鉛の条件として、高い黒鉛化度が重要であることが明らかになった。この結果を基に、カリウムイオン電池に適した新たな人造黒鉛を合成したところ、LIB用人造黒鉛よりも良好かつ天然黒鉛と同等の寿命特性を示した。
(3) プルシアンブルー系正極材料の評価の集約: 各種プルシアンブルー系正極材の中から、初期特性、容量維持率などから総合評価をする。さらに、SOC等の条件制御による寿命特性への影響を明らかにする。 容量 > 100 mAh g <sup>-1</sup> 、作動電圧 3 - 4 V、半電池で > 100 サイクルの開発目標の達成度を確認する。	各種遷移金属の異なるプルシアンブルー類似体のカリウム半電池特性を評価し、容量および作動電位から、組成を K <sub>2</sub> Mn[Fe(CN) <sub>6</sub> ]とするマンガ-鉄系プルシアンブルー類似体を選択した。
(4) 各種正極材料の評価の集約: 各種正極材の中から、初期特性、容量維持率などから総合評価をする。容量 > 100 mAh g <sup>-1</sup> 、作動電圧 3 - 4 V、半電池で > 100 サイクルの開発目標の達成度を確認するとともに、最終成果としてのデバイス試作に用いる材料と電極仕様を選定する。	プルシアンブルー類似体に加えて、いくつかのオープンフレームワーク構造を有する化合物も 100 mAh g <sup>-1</sup> 程度の容量と 3.5 V以上の作動電位を示し、良好な電気化学特性を有していた。しかし、大量合成可能性や、低毒性の観点からマンガ-鉄系プルシアンブルー類似体に正極材料を絞り込んだ。また、初期目標は全て達成した。
(5) 電解液系の探索・評価の集約: 各種の溶媒と電解質塩の組み合わせから、正・負極の初期性能、サイクル特性、および不燃性の	電解質塩、溶媒、濃度の一連の検討から、カリウムビス(フルオロスルフォニル)アミド (K(FSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N, KFSA)系の高濃度電解液および1

観点から、複数個の有望な電解液系を選定する。	mol dm <sup>-3</sup> の KFSA を含むイオン液体、さらに 1 mol dm <sup>-3</sup> KPF <sub>6</sub> -KFSA 混合塩電解液が有望であることを見出した。
(6) 電解液系の開発の集約: 選定した電解液系と添加剤の組み合わせによる電解液系を、実際の蓄電デバイス系に適用した結果を合わせて、電解液系の最適化を図り、最終仕様を確立し試作セルの設計・試作に反映する。	コストおよび粘度の観点から 1 mol dm <sup>-3</sup> 程度の KPF <sub>6</sub> -KFSA 混合塩電解液または、KPF <sub>6</sub> 電解液に電解液添加剤を添加した系を電解液として選択した。予備検討の 4 V 級カリウムイオン電池において 500 サイクルに渡る安定作動を達成した。
(7) 単セル一次設計の集約: 予備設計、およびその後の電池の試作の結果を踏まえて、蓄電デバイスの本格設計をまとめ、二次試作に反映する。	正極の作製条件や乾燥条件の課題解決により二次設計条件を決定した、
(8) 単セル二次試作と評価のレビュー: 単セルの二次試作結果の評価により、三次試作へ反映する。また、寿命推定法の開発の方針を確立する。	一次設計で検討した改善策の有効性を確認し、対策前と比較して放電容量維持率が向上した。この一次試作セルでの結果を基に、二次設計・試作へ反映した。
(9) 単セル三次設計の集約: これまでのすべての設計の結果とそれによる二次試作までの結果を踏まえて、最終仕様を設計し、三次試作に反映する。	正極と導電剤の炭素複合化、正極の乾燥条件適正化、エージングの条件の最適化を実施した。その結果、1000 サイクルの長期サイクルにおいても高い維持率を維持した。
(10) 単セル三次試作と評価のレビュー: 本事業の集大成となる単電池試作により、100 Wh/kg 以上のエネルギー密度と、3000 サイクル以上の推定寿命を達成する。	正極の乾燥条件が重要であることが明らかになったため、電極乾燥条件を最適化した。三次設計セルは二次設計セルと比較して大幅に容量維持率が向上し、500 サイクル後に 70%以上、2500 サイクル後に 50%程度の容量を維持していた。
(11) KIC の試作と評価のレビュー: KIC の試作と特性評価結果を集約する。	KIC は LIC と同様に 1C から 50C までの電流密度で直線的な電圧プロファイルを示し、キャパシタとして良好な特性を示した。

### 3. 今後の展開

今後は、カリウムイオン電池用正極中に含まれる結晶水の量を減少させ、その正極の量産化の検討を進める。また、5000 サイクル程度の長期サイクル特性を実証するとともに、カリウムイオン電池の安全性を実証し、実用化に向けた開発に展開する。

カリウムイオンキャパシタについては、電気化学的なプレドーピング手法を開発し、試作セルでの高出力特性の実証を進める。

以上