

S17026

新型カリウムイオン二次電池正極材料の反応機構解明

Reaction mechanism of a new potassium-ion battery cathode material

マセセ タイタス^a、吉井 一記^a、奥村 豊旗^a、古谷隼也^b、折笠有基^b、妹尾博^a、鹿野 昌弘^a
Titus Masese^a, Kazuki Yoshii^a, Toyoki Okumura^a, Junya Furutani^b, Yuki Orikasa^b,
Hiroshi Senoh^a, Masahiro Shikano^a,

^a 国立研究開発法人産業技術総合研究所, ^b 立命館大学

^a National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ^b itsumeikan University

e-mail: titus.masese@aist.go.jp

低コストな二次電池として、カリウムイオン電池の利用が検討されているが、有望な正極材料の探索は大きな課題の一つである。本研究では新規正極化合物として、P2型層状構造を有する $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ を見だし、カリウムイオン電池正極として、優れた特性を示すことに成功した。この材料の反応機構を軟X線吸収分光法により検討し、更なる高容量化への指針を見いだすことを目的とした。カリウムイオンの挿入脱離はニッケルと酸素の混成軌道により、電荷補償が行われ、安定なサイクル特性を実現していることが判明した。

Potassium-ion batteries have currently attracted scientific interest as low-cost next generation energy storage systems. However their development is lagging behind due to lack of cathode materials that can reversibly insert the large potassium ion. In this study, we prepared P2-type $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ adopting a layered structure as a novel potassium-ion battery cathode material, which exhibits excellent charge-discharge properties at relatively high voltage. We investigate the reaction mechanism of this material by soft X-ray absorption spectroscopy and aim to find guidelines to design materials with high capacity. It is found that charge compensation is carried out by hybridized orbitals of nickel and oxygen, realizing stable cycle performance.

Keywords: Potassium ion battery, O K-edge, Layered structure, Cathode

背景と研究目的

現在実用に供されているリチウムイオン電池は、電力・車載向け需要に対応した大型化や急速な普及による量産化により、Li原料の希少性や市場不安定性の問題が中長期的に顕在化する可能性がある。地球上の限られた資源を有効活用し、持続的な社会を構築するためには、多量に存在する汎用元素の利用についての検討が必要である。資源面での優位性のみならず、リチウムイオン電池に比類する高電圧電池系が実現可能な利点から、次世代大型蓄電池の現実解としてカリウムイオン電池があり、その研究開発、特に電極材料においては近年、急激に加速している^{1,2}。K⁺は1価のアルカリイオンの中でもLi⁺やNa⁺よりもルイス酸性が弱く、脱溶媒和過程および活物質中での拡散過程での活性化エネルギーが低くなるため、超高速充放電可能な二次電池の実現が期待される。さらに、K⁺の標準電極電位 (-2.925 V vs SHE) はLi⁺ (-3.045 V vs SHE) に匹敵して低いため、K⁺を電池のキャリアイオンとした場合に電位の低い負極材料を利用することが可能であり、現行リチウムイオン電池に比類する高電位を有する電池の構築、ひいては電池の高エネルギー密度化という点においても有利に働く。また、低コストな次世代の大型蓄電デバイスとしての可能性を秘めており、ポストリチウムイオン電池の究極の形態の一つであると言える。しかしながら、K⁺のイオン半径が大きいため、可逆に授受できる電極材料（特に正極）の開発が進んでいなかった。我々は、新規正極化合物として、P2型層状構造を有する $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ を見だし、カリウムイオン電池正極として、優れた特性を示すことを報告している³。本研究では、高容量の充放電反応が発現するメカニズムについて、軟X線吸収分光により解明を試みた。

実験

$K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ 活物質は固相法にて合成した。得られた試料の相の同定は、粉末X線回折測定により実施し、直接法により結晶構造モデルを決定し、Rietveld 法によりその精密化を行った。ICP-AES 法により試料の金属組成を決定し、SEM により試料の粒子形態を観察した。合成した活物質を用いて、活物質：導電助剤：バインダー=85.0：7.5：7.5 wt.%にて正極を作製した。露点 $-70^{\circ}C$ 以下に調整された Ar 雰囲気下にて作製した正極と金属 K を、セパレータを挟んで対向させ、電解液を加えて電池を作製し、電気化学特性を評価した。充放電前後の試料について、グローブボックス中でセルを解体し、洗浄後、トランスファーベッセルへマウントした。大気非解放状態で立命館大学 SR センターBL-2 に持ち込み、蛍光法にて O K-edge XAS を計測した。

結果、および、考察： $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ 正極は $25^{\circ}C$ 、レート $1/20C$ で、約 $60mAhg^{-1}$ の可逆なサイクルを達成した。これはおよそ $1/3$ 分のカリウムが挿入脱離を繰り返していることに対応する。充放電前後の $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ 正極の O K-edge XAS を Fig. 1 に示す。532 eV 付近のピークは O-2p 軌道と Ni-3d 軌道の混成に由来し、高エネルギー側のピークは O-2p 軌道と Ni-4s,p 軌道の混成に由来する⁴⁾。充電により、さらに低エネルギー側の 528 eV に新たなピークが生成している。これは酸素のリガンドホール生成に由来するものと考えられ、 $LiNiO_2$ の充電時にみられる挙動とよい一致を示す⁵⁾。可逆な充放電サイクルは Ni と O の混成軌道が安定な電子授受を担っているためであることが示された。また $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ 正極の充放電過程における酸素の寄与が第一原理計算でも確認された。

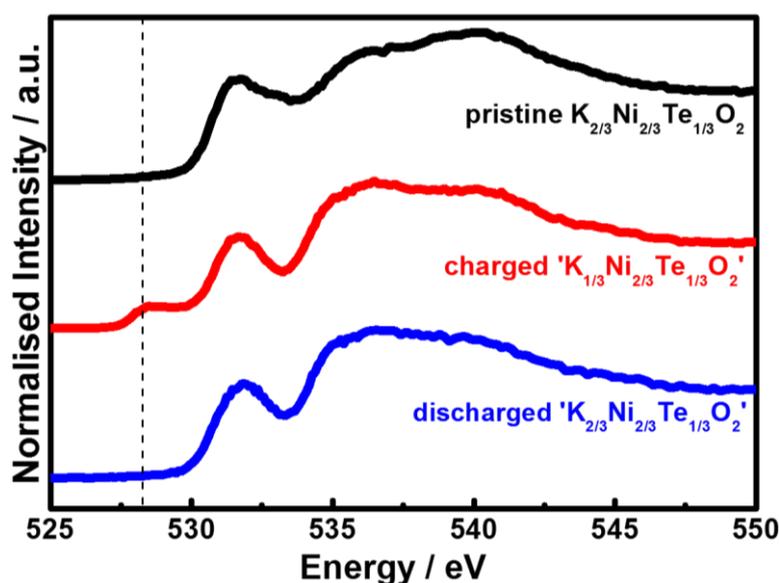


Fig. 1. O K-edge XAS of charged and discharged $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$.

参考文献

- 1) S. Komaba, et al., *Electrochem. Commun.*, 60, 172 (2015).
- 2) K. Chihara, et al., *Chem. Commun.*, 53, 5208 (2017).
- 3) マセセ他、電気化学会第 85 回大会、3D01.
- 4) H. Kanda, et al., *Phys. Rev.*, 58, 9693 (1998).
- 5) Y. Uchimoto, et al, *J. Power Sources*, 97-98, 326 (2001).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は第 59 回電池討論会にて成果公開予定である。