

カリウム二次電池用鉄系正極材料の充放電反応メカニズム解析

Analysis of charge–discharge mechanism of iron-based positive electrodes for potassium secondary batteries

山本 貴之^a, 木内 久雄^b, 焦 楷^a, 趙 昊憧^bTakayuki Yamamoto^a, Hisao Kiuchi^b, Jiao Kai^a, Haochong Zhao^b^a京都大学エネルギー理工学研究所, ^b東京大学物性研究所^aInstitute of Advanced Energy, Kyoto University, ^bInstitute for Solid State Physics, The University of Tokyo

e-mail: yamamoto.takayuki.2w@kyoto-u.ac.jp

豊富なカリウム資源を電荷担体に用いたカリウム二次電池は、次世代蓄電池の一つとして注目されている。これまでの我々の検討で、安全性の高いイオン液体を電解液に用いたカリウム二次電池において、豊富な鉄資源からなる KFeO_2 正極材料は可逆的な充放電挙動を示すことが分かっている。一方で、その充放電メカニズムは明らかになっていないため、Fe の L 吸収端、O の K 吸収端 XANES 測定を行った。その結果、 KFeO_2 のバルク中において Fe の価数変化は見られず、O のみが可逆的な価数変化を起こしていることが分かった。

Potassium secondary batteries, in which potassium ions shuttle between positive and negative electrodes, gather increasing attention as next-generation rechargeable batteries due to the abundance of potassium resources. According to our previous study, KFeO_2 composed of abundant iron resource shows reversible charge–discharge behavior as a positive electrode of potassium secondary batteries using highly safe ionic liquid electrolytes; however, its charge–discharge mechanism is still unclarified. In this study, Fe L-edge and O K-edge XANES measurements were performed, revealing that no valence change of Fe was found in the bulk KFeO_2 particle, and reversible valence change of O occurred during operation.

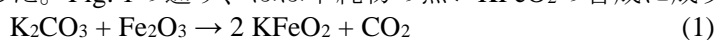
Keywords: Potassium secondary battery, Positive electrode, KFeO_2 , Fe L-XANES, O K-XANES

背景と研究目的

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、一次エネルギー源を化石燃料から再生可能エネルギーへ転換する取り組みが進められている。しかし、再生可能エネルギーによる発電は間欠性であり、広範な普及のためには大型蓄電池の併設が不可欠である。大型蓄電池の候補として、現在小型電子機器用電源として普及しているリチウムイオン電池が挙げられる。一方で、可燃性の有機溶媒系電解液、および希少かつ偏在しているリチウムやコバルト資源の使用は、今後期待される大量普及に対して大きな障害になることが予想される。そこで、我々は難燃性のイオン液体電解液、豊富なカリウムや鉄資源をベースにしたカリウム二次電池の開発に取り組んでいる[1,2]。本研究では、カリウム二次電池用鉄系正極材料として最もシンプルな KFeO_2 に注目し、その充放電メカニズムを XANES 測定により解析した。

実験

KFeO_2 は K_2CO_3 と Fe_2O_3 を原料とし、その混合物をアルゴン雰囲気下 1173 K で 12 時間焼成することで合成した。Fig. 1 の通り、ほぼ不純物の無い KFeO_2 の合成に成功した。

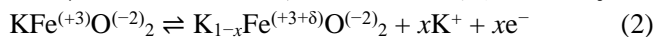


合成した KFeO_2 の粉末をアセチレンブラックおよび PTFE と混練してコンポジット膜を作製し、Al メッシュに圧着することで電極とした。その後、 KFeO_2 電極を作用極、カリウム金属を対極として 2032 型コインセルを構築した。電解液には、 $\text{K}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ (モル分率: $x(\text{K}[\text{FSA}]) = 0.20$; $\text{FSA} = \text{bis}(\text{fluorosulfonyl})\text{amide}$ 、 $\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr} = N\text{-methyl-}N\text{-propylpyrrolidinium}$) を用いた。充放電試験は、

電流密度 $10 \text{ mA (g-KFeO}_2\text{)}^{-1}$ 、温度 298 K において行った。また、試験前、初回充電時、および初回放電時の KFeO_2 電極について、立命館大学SRセンター BL-11にて、FeのL吸収端およびOのK吸収端 XANES測定を行った。測定モードは、部分蛍光収量(PFY)もしくは部分電子収量(PEY)とした。

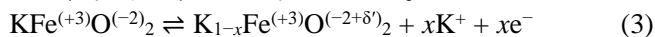
結果および考察：

Fig. 2 に KFeO_2 電極の代表的な充放電曲線を示す。充電時および放電時において、明瞭な電位プラトーが 3.5 V 付近に確認された。初回サイクルの充電および放電容量は、それぞれ 47 および 44 mAh g^{-1} であった。したがって、全ての充電容量が K^+ 脱離に使われているとすれば、満充電時のおよその組成は $\text{K}_{0.8}\text{FeO}_2$ となる。また、可逆容量はサイクルを経るごとに減少し、30 サイクル後の放電容量は 20 mAh g^{-1} であり、初回サイクルの約 45% であった。通常は充電時に遷移金属の価数が増えるレドックス反応を考へることが多い。すなわち、以下の反応が予想され、 Fe^{3+} と Fe^{4+} が混在している可能性がある。



一方で、4 価の鉄の化合物は一般に不安定とされており、実際にどのような反応が起こっているかを確かめる必要がある。そこで、Fe の L 吸収端および O の K 吸収端 XANES 測定を行った。

Fig. 3 に PFY モードで取得した XANES 測定結果を示す。Fe 原子周りの局所構造には大きな変化は見られなかった。一方で、O 原子については、初回充電時において、 526 eV 付近に新たなピークが確認され、O 原子周りのホール生成を示唆している。放電時には、ほぼ pristine 状態に戻ったことから、O 原子周りの局所構造変化は可逆的であり、以下の反応が考えられる。



続いて、サイクルを重ねるごとに容量が低下する現象について調べるため、 KFeO_2 表面の構造変化を PEY モード

で調べた。Fig. 4 に XANES 測定の結果を示す。Fe の L 吸収端については、 707 eV のメインピークに加え、 705 eV 付近にショルダーピークが確認された。メインピークに対するショルダーピークの強度比は、充放電中に僅かではあるが不可逆的に大きくなっていることが分かる。さらに、O の K 吸収端については、充電中にメインピーク(A)に加え、新たに明瞭なピーク(B)が出現し、放電後も

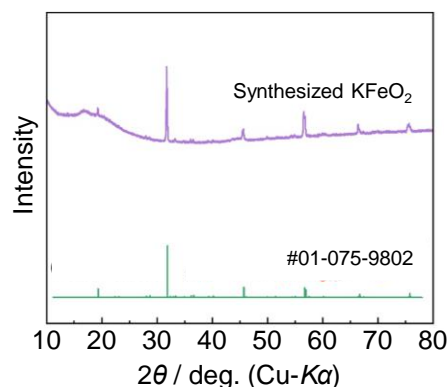


Fig. 1 XRD pattern of KFeO_2 powder synthesized by solid state method.

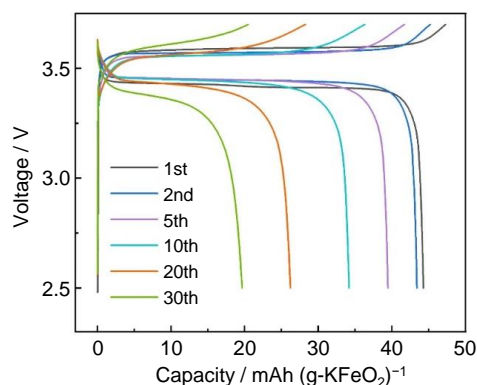


Fig. 2 Charge-discharge curves of a KFeO_2 positive electrode in $\text{K[FSA]-[C}_3\text{C}_1\text{pyrr][FSA]}$ electrolyte.

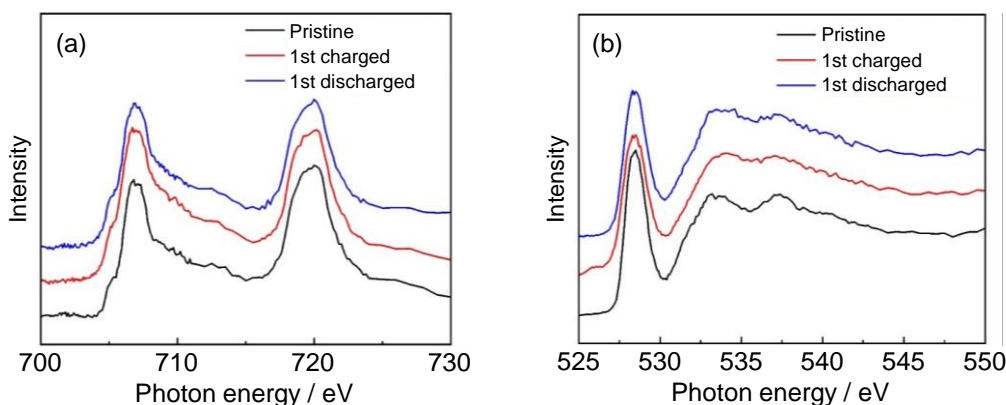


Fig. 3 (a) Fe L-edge and (b) O K-edge XANES spectra of KFeO_2 electrodes at different charge-discharge states under partial fluorescence yield (PFY) mode.

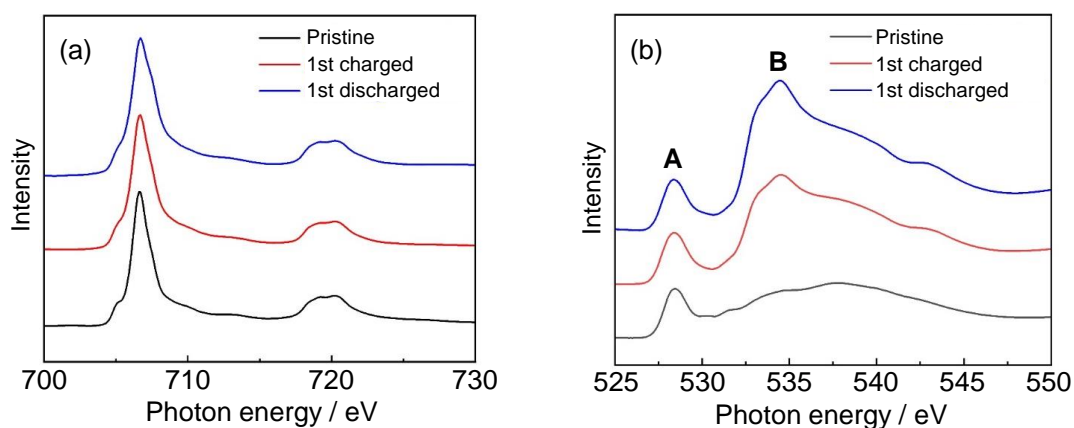


Fig. 4 (a) Fe L-edge and (b) O K-edge XANES spectra of KFeO_2 electrodes at different charge–discharge states under partial electron yield (PEY) mode.

残存していた。これらは、 FeO_4 四面体からなる KFeO_2 が、 FeO_6 八面体を有する化合物 $\text{K}_{1-x}\text{FeO}_{2-y}$ への構造変化を示唆している[3]。 KFeO_2 の最表面における不可逆的な構造変化により、新たな相が生成したことで、充放電時における K^+ イオンの粒内外への拡散が阻害され、サイクルを重ねるごとに容量が低下した可能性が考えられる。今後は、他の分析手法も合わせて、 KFeO_2 の充放電メカニズムの解明を目指す。

参考文献

- [1] T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 18450.
- [2] T. Yamamoto, A. Yadav, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.* **169** (2022) 050507.
- [3] C. Colliex, T. Manoubi, C. Ortiz, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 11402.

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、電気化学会第90回大会にて発表済みであり、今後国際学術誌に投稿予定である。