

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14730

研究課題名（和文）高エネルギー密度カリウムイオン二次電池用の新規酸化物系高電圧正極材料の開発

研究課題名（英文）Development of high-voltage cathode materials for high-energy-density rechargeable potassium-ion batteries

研究代表者

マセセ タイタス（Masese, Titus）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：70758466

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：高電圧なカリウム(K)イオン電池用新規正極材料として、高電位を示す層状型酸化物材料群の開発に取り組んだ。得られた層状型新規酸化物材料群の充放電特性を検討した結果、約4ボルトと高い電位を示すことが確認された。また高分解能透TEMを用いて開発した正極材料の微細構造を観察したところ、特異な積層構造を含み、それは充放電特性に大きな影響を及ぼすだけでなく、多種多様な物理的・化学的・数論的現象を誘起させることが分かった。また従来のKイオン、ナトリウム(Na)イオン電池用正極材料に加えて、KとNa両方を含有する4ボルト級正極材料を開発し、K-Na合金液体負極を用いた新型蓄電池システム構築に向けて前進した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高性能カリウムイオン電池の実現は高電位新規電極材料の開発が必須である。そこで4V級カリウムイオン電池の創製を目指し、高電位系新規正極材料の研究開発を行った。得られた成果は、高電圧・高エネルギー密度カリウムイオン蓄電池の実現に資するものであり、次世代の環境・エネルギー技術としての意義だけでなく、高電圧正極材料の反応機構を解明する学術研究としての意義がある。

研究成果の概要（英文）：This research project entailed the development of new layered oxide cathode materials for 4V-class rechargeable potassium-ion batteries. Galvanostatic (dis)charge measurements confirmed the new layered oxides to display voltages nearing 4 V. Moreover, high-resolution transmission electron microscopy revealed various unique topological features (defects/disorders) intrinsic in the new layered oxide materials that have implications in the electrochemical performance. Further, we successfully developed a new high-voltage layered cathode material (NaKNi₂TeO₆) comprising alternating arrangements of both potassium and sodium atoms in its layered framework. Finally, we unveil the possibility of inducing mixed Na- and K-ion transport electrochemistry of NaKNi₂TeO₆ at high voltages (~4V), thus epitomising it as a competent cathode candidate for the emerging dendrite-free batteries based on NaK liquid metal alloy as anodes.

研究分野：固体電気化学

キーワード：カリウムイオン電池 二次電池 電極材料 電気化学 固体化学 物性論 数理物理学 トポロジー

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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、リチウム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二次電池が注目されている。しかしながら、高電圧カリウムイオン電池の創製には高い電位を発現する新規正極材料の開発が強く求められる。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、我々は2015年にカリウムイオン二次電池用電極材料の研究に着手した。従来の酸化物系層状型正極材料の作動電位が3ボルトと低いことが課題視されている。本研究では、4ボルト級層状型酸化物正極材料を創製し、その高電圧作動機構を解明して、その後の材料設計指針を開示することを目的とする。

3. 研究の方法

すでにカリウムイオン二次電池の評価、実験に関する方法は独自に確立しており、本研究では、様々な層状型酸化物を化学合成によって様々な組成や異なる条件で合成した。特に高電位層状型酸化物群として、スラブ内に主に遷移金属原子の蜂巢状積層配置を持つ層状型酸化物（通常、ハニカム層状型酸化物 (honeycomb layered oxides) と呼ばれる材料群) に注力し、電気化学特性を評価した。

4. 研究成果

(1) $K_2Ni_2TeO_6$ ($K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$) という組成のハニカム層状型酸化物に着目して、Coを置換することによって4ボルトと高い電位を発現することが判った (図1)。また、通常の有機系電解液を正極材料と組み合わせると高電位域で分解し、充放電寿命が短いことが問題であった。そこで、寿命を改善するために、イオン液体とりわけピロリジニウム塩を用いた電解質に着目したところ、高電位ハニカム層状型正極材料のサイクル特性の改善に有効であることが分かった。さらに、充放電過程に伴う層状型正極材料のカリウムイオンの挿入脱離機構を確立し、反応機構論の構築に成功した。今後は、特にテルルの希少性とコストに関連した商業的実現性の懸念から、テルルを含まない高電位ハニカム層状型酸化物に取り組む。

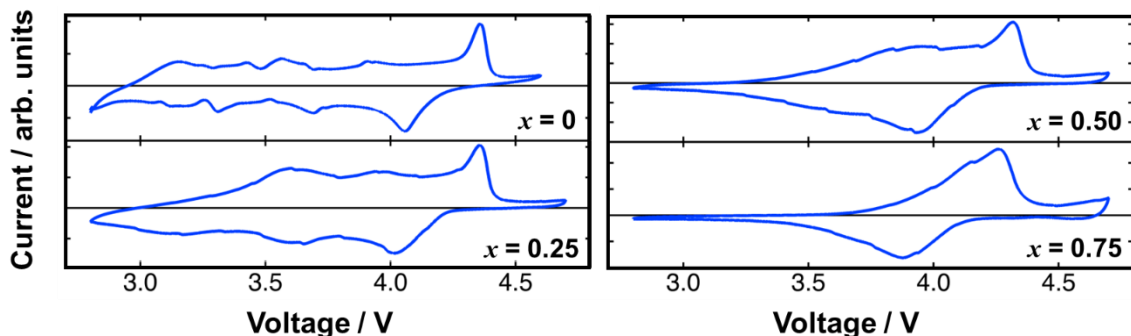


図1: $K_2Ni_{2-x}Co_xTeO_6$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$)電極の0.5 M KTFSI-Pyr13TFSIイオン液体中でのサイクリックボルタモグラム電位プロファイルを示すサイクリックボルタモグラム、電位掃引速度: 0.1 mV s^{-1} 、作動温度: $25 \text{ }^\circ\text{C}$

(2) さらに、4ボルト程度の高い作動電圧を発現するカリウム(K)とナトリウム(Na)を等分に含有する $NaKNi_2TeO_6$ という組成の新規層状型酸化物を開発した。開発した酸化物群は、結晶中に新奇ハニカム型層状構造を持ち、この構造を高分解能の電子顕微鏡を用いて初めて鮮明に可視化した(図2)。層間にカリウムとナトリウムが混じることなく交互に並んでおり、構造の安定性をもたらしていることがわかった。これにより、ナトリウムとカリウムの移動速度が速く、

高速充放電に繋がる。理論計算を併用することによって、2つ以上のアルカリ原子を安定化させる機能構造の設計指針を確立した。
 今回開発したナトリウムとカリウムの両方を含有した新規正極材料は高電圧な液体金属電池の進歩に貢献すると期待される (図3)。

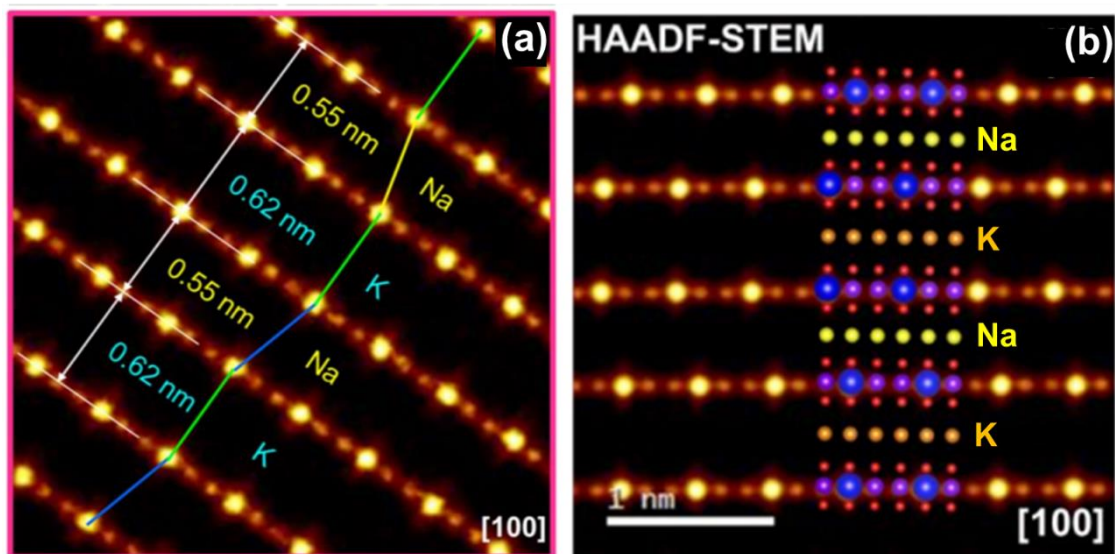


図2 開発した $\text{NaKNi}_2\text{TeO}_6$ の高分解能電子顕微鏡写真。層間にナトリウムとカリウムが交互に並んでいる新奇結晶構造を原子スケールで初めて可視化した。

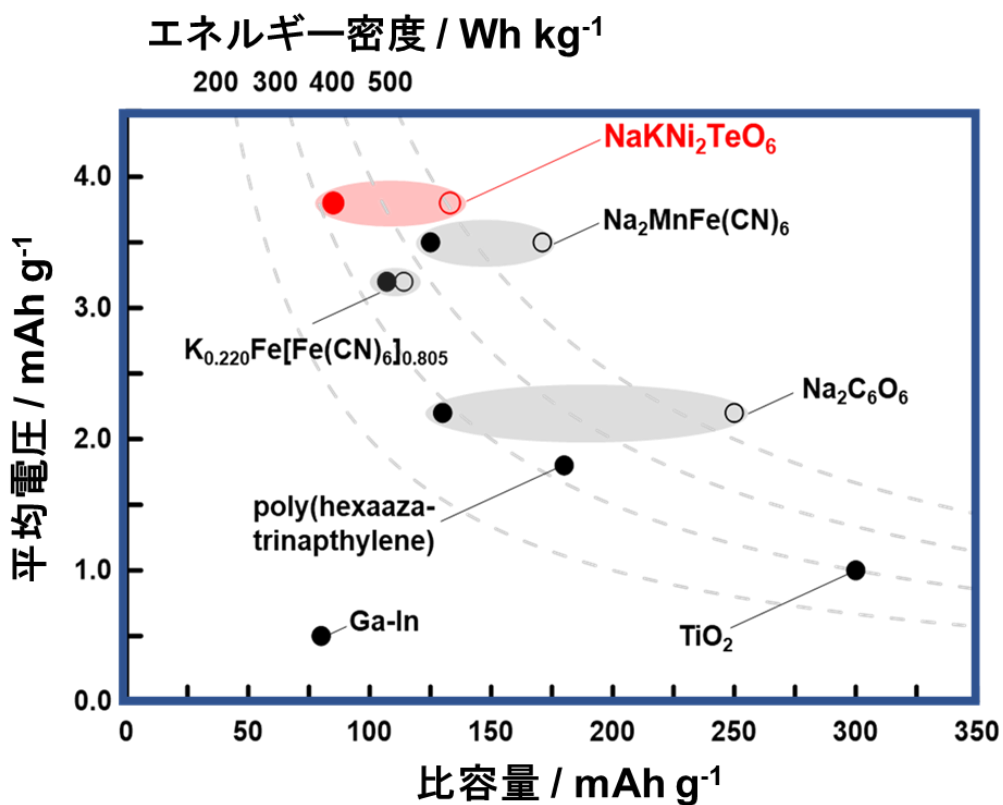


図3 これまでに報告された NaK 液体金属電池用正極材料と今回開発したハニカム層状構造の $\text{NaKNi}_2\text{TeO}_6$ の性能比較。黒丸は実測値、白丸は比容量の理論値を示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 11件）

1. 著者名 T. Masese, Y. Miyazaki, J. Rizell, G. M. Kanyolo, T. Takahashi, M. Ito, H. Senoh and T. Saito	4. 巻 4
2. 論文標題 Topological Defects and Unique Stacking Disorders in Honeycomb Layered Oxide K ₂ Ni ₂ TeO ₆ Nanomaterials: Implications for Rechargeable Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 279-287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c02601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Masese, Y. Miyazaki, J. Rizell, G. M. Kanyolo, C. Y. Chen, H. Ubukata, K. Kubota, K. Sau, T. Ikeshoji, Z. D. Huang, K. Yoshii, T. Takahashi, M. Ito, H. Senoh, J. Hwang, A. Alshehabi, K. Matsumoto, T. Matsunaga, K. Fujii, M. Yashima, M. Shikano, C. Tassel, H. Kageyama, Y. Uchimoto, R. Hagiwara and T. Saito	4. 巻 12
2. 論文標題 Mixed alkali-ion transport and storage in atomic-disordered honeycomb layered NaK ₂ Ni ₂ TeO ₆	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4660
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-24694-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 G. M. Kanyolo, T. Masese, N. Matsubara, C. Y. Chen, J. Rizell, Z. D. Huang, Y. Sassa, M. Mansson, H. Senoh and H. Matsumoto	4. 巻 50
2. 論文標題 Honeycomb layered oxides: structure, energy storage, transport, topology and relevant insights	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 3990-4030
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CS00320D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Masese, Y. Miyazaki, G. M. Kanyolo, T. Takahashi, M. Ito, H. Senoh and T. Saito	4. 巻 15
2. 論文標題 Unveiling structural disorders in honeycomb layered oxide: Na ₂ Ni ₂ TeO ₆	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 101003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtla.2021.101003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 M. Kato, T. Masese and K. Yoshii	4. 巻 45
2. 論文標題 Coronene: A High-Voltage Anion De-insertion Cathode for Potassium-Ion Battery	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 4921-4924
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NJ00387A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 G. M. Kanyolo and T. Masese	4. 巻 1
2. 論文標題 Tully-Fisher relation and its connection to a novel approach to general relativity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 arXiv preprint	6. 最初と最後の頁 1-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.48550/arXiv.2101.07763	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. Sau, T. Ikeshoji, G. M. Kanyolo and T. Masese	4. 巻 1
2. 論文標題 Modelling Cationic Diffusion in Nickel-Based Honeycomb Layered Tellurates using Vashishta-Rahman Interatomic Potential and Relevant Insights	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 chemrxiv	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.26434/chemrxiv.13522076.v4	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 G. M. Kanyolo and T. Masese	4. 巻 1
2. 論文標題 Partition function for quantum gravity in 4 dimensions as a $1/N$ expansion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 HAL (open archive)	6. 最初と最後の頁 1-38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 T. Masese and G. M. Kanyolo	4. 巻 122
2. 論文標題 Maths and honeycombs: Searching for the materials of the future	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Research Outreach	6. 最初と最後の頁 62-66
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.32907/R0-122-1272371729	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tada Kohei, Masese Titus, Kanyolo Godwill Mbiti	4. 巻 207
2. 論文標題 Implications of coordination chemistry to cationic interactions in honeycomb layered nickel tellurates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 111322 ~ 111322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2022.111322	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kanyolo Godwill Mbiti, Masese Titus	4. 巻 12
2. 論文標題 Cationic vacancies as defects in honeycomb lattices with modular symmetries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-022-10226-8	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kanyolo Godwill Mbiti, Masese Titus	4. 巻 6
2. 論文標題 On local conservation of information content in Schwarzschild black holes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics Communications	6. 最初と最後の頁 041001 ~ 041001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2399-6528/ac6136	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮崎 吉宣、高橋 照央、伊藤 美優、齋藤 智浩、マセセ タイタス、妹尾 博
2. 発表標題 ハニカム層状構造を持つKイオン電池正極材料のSTEMによる原子構造直接観察
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎 吉宣、伊藤 美優、齋藤 智浩、妹尾 博、マセセ タイタス
2. 発表標題 原子分解能 STEM によるハニカム層状二次電池正極材料の不規則構造の観察
3. 学会等名 顕微鏡学会（第77回学術講演会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 マセセ タイタス、宮崎 吉宣、Godwill Kanyolo、伊藤 美優、齋藤 智浩
2. 発表標題 Stacking Disorders in Mixed-Alkali Honeycomb Layered Oxide and Feasibility for Mixed-Cation Transport
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 マセセ タイタス、宮崎 吉宣、Godwill Mbiti Kanyolo、伊藤 美優、妹尾 博、齋藤 智浩
2. 発表標題 Mixed-Alkali Honeycomb Layered Oxide NaK ₂ Ni ₂ TeO ₆ : Stacking Disorders and Feasibility for Mixed-Cation Transport
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮崎 吉宣、伊藤 美優、齋藤 智浩、マセセ タイタス、妹尾 博
2. 発表標題 次世代二次電池正極材料のSTEMによる構造解析
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 マセセ タイタス、カニヨロ ゴドゥウィリ ビティ	4. 発行年 2021年
2. 出版社 株式会社AndTech	5. 総ページ数 156
3. 書名 次世代二次電池の開発動向、課題、将来展望	

1. 著者名 Titus Masese and Godwill Mbiti Kanyolo	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Elsevier 出版社	5. 総ページ数 872
3. 書名 Storing Energy (2nd Edition): Chapter 13	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------