

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14763

研究課題名（和文）鉄系層状ペロブスカイトの電気化学挙動解析と水系二次電池正極への展開

研究課題名（英文）Electrochemical properties of Fe-based layered perovskites as cathode materials of rechargeable aqueous batteries

研究代表者

宮原 雄人（Miyahara, Yuto）

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：60807816

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：水系電解質中における層状ペロブスカイト構造を有する鉄系酸化物LaSr₃Fe₃O₁₀の電気化学挙動を検討した。種々のオペランド測定によって、充放電中における構成イオンの価数変化や構造変化の追跡に成功し、充放電機構を明確にすることができた。また、層状構造におけるペロブスカイト層数や構成イオン、電解液構成イオンの影響について検討を進めた結果、研究初期からおよそ2倍の容量を示す組成を見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は申請者らが見出した二次電池材料の充放電機構を明らかにしたものであり、高エネルギー密度化の実証と併せた研究の展開に成功した点において学術的意義があると考えられる。また、本研究は二次電池分野のさらなる発展に際して課題となりうる資源リスクや安全性課題を低減し得るものであり、今後の継続的な研究によって水系二次電池の可能性を広げるものであると期待される。

研究成果の概要（英文）：Electrochemical properties of layered perovskite oxide LaSr₃Fe₃O₁₀-d in alkaline media was investigated. By various operando characterization, the effect of the salts in alkaline electrolytes and the elemental composition of the layered perovskite oxide, the charge-discharge mechanism of the material was successfully clarified. Through optimization of the elemental composition of the layered oxide, the charge-discharge capacity of the novel material was twice as high as that of LaSr₃Fe₃O₁₀-d.

研究分野：電気化学

キーワード：水系二次電池 正極材料 層状ペロブスカイト

1. 研究開始当初の背景

2050年カーボンニュートラルの実現に向けて、風力や太陽光発電といった再生可能エネルギーの利用率を大幅に向上させることが求められているが、発電量が気候に左右されやすく、安定した発電設備として機能させるには大規模な二次電池の併設が必要となる。研究開始当初から現時点に至るまで、このような発電/蓄電システムの導入は各地で進んでおり、その多くでリチウムイオン電池が採用されている。しかしながら、(1)有機電解液の使用による安全性への懸念、(2)リチウム資源の偏在や受給逼迫、(3)正極材に含まれるコバルトやニッケル資源の価格高騰などがさらなる普及への課題となっている。

(1)に対する根本的な解決策として、本質的に不燃性である水系電解質を用いた二次電池の利用が挙げられるが、現在までに普及している鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル水素電池は、鉛やカドミウムの毒性および上記(3)に示したニッケルの価格高騰が大規模導入への懸念事項であり、コストおよび元素戦略的な優位性を有する金属イオンを活用した新規水系二次電池用正極材料の実用化が強く求められている。

申請者は最近、岩塩型構造(AO)1層に対しペロブスカイト型構造(ABO₃)がn層積み重なった Ruddlesden-Popper 相と呼ばれる層状ペロブスカイト構造(A_{n+1}B_nO_{3n+1}、図1はn=2)を有する鉄系化合物 Sr₄Fe₃O₁₀ に関して、Sr サイトに La をドーブした LaSr₃Fe₃O₁₀ がアルカリ水溶液中において可逆な充放電容量を示すことを見出した。また、La ドープによってアルカリ溶液中における化学的安定性が向上することや、構造内の鉄イオンが酸化還元することで容量が発現することを明らかにしている。本化合物を構成する La、Sr、Fe は、ニッケルやコバルトと比較して大幅に低価格かつ価格が安定しており、亜鉛金属を負極とすることで新規水系二次電池の構築が期待できる。

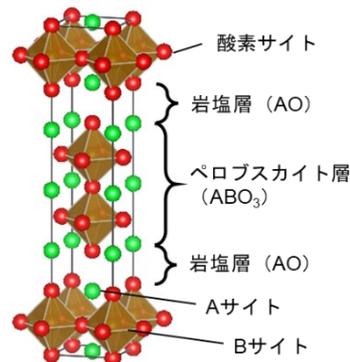


図1. $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n=2$) の結晶構造。

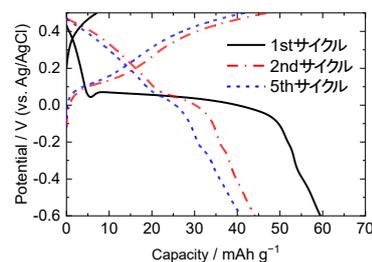


図2. 0.1 M KOH 水溶液中における LaSr₃Fe₃O₁₀ の充放電曲線。

2. 研究の目的

本材料がアルカリ電解液中において可逆容量を示すことを明確にした一方、初回充放電サイクルと後続サイクルでは電流-電圧曲線が大きく異なっていることや(図2)、得られる可逆容量が 40 mAh g⁻¹ 程度であり、電池材料への応用を目指した検討という観点では不十分であった。

そこで、本研究では構成元素の化学的特性および結晶学的観点から種々の反応ダイナミクス解析を行うことで、充放電反応機構を明確にすることを第一の目的とした。また、反応ダイナミクス解析で得られる知見をもとに結晶構造や構成元素の最適化を目指し、申請時点の2倍以上の高容量化を目指すことを第二の目的とした。

3. 研究の方法

3-1. LaSr₃Fe₃O₁₀ のオペランド測定

オペランド測定として、XRD および XAFS 測定を行った。LaSr₃Fe₃O₁₀ は La₂O₃、SrCO₃、Fe₂O₃ を用いた固相法によって合成した。得られた粉末と Vulcan XC-72 (Cabot)、PVdF からなる合剤電極を、XRD ではポリマーフィルム、XAFS では Ni 箔上に塗布した。対極および参照極は Pt 線および Ag/AgCl 電極、電解液は 0.1 M KOH 水溶液を使用した。いずれの測定も 100 mA g⁻¹ の定電流充放電を用い、XAFS では FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ および SrFeO_{3-δ} を用いて充放電中における価数の同定を行った。

3-2. LaSr₃Fe₃O₁₀ の電解液依存性および合成法依存性

3-1 と同様の合剤組成でカーボンペーパーに塗布したものをを用いた。電解液カチオン依存性に関して、電解液は 0.1 M LiOH, NaOH, KOH, [(CH₃)₄N]OH 水溶液を比較した。また、濃厚電解液として 0.1 M KOH + 8 M LiNO₃ 水溶液中における充放電挙動を評価した。

合成法依存性に関して、上記の検討で明らかとなった、LaSr₃Fe₃O_{10-2x}(OH)_{2x}·yH₂O の化学的な合成を狙い、LaSr₃Fe₃O₁₀ に対して以下に示す処理を行った。

- i) LaSr₃Fe₃O₁₀ 粉末をペレット化し、NbO 粉末 (モル比で 2 : 3) とともに石英管に真空封入
- ii) 900°C で 24 時間熱処理

- iii) 得られた LaSr₃Fe₃O₉ を 25°C、相対湿度 50% で一晩処理

以下、得られた試料を LSFOOH(50%) と呼ぶ。

3-3. 結晶構造および構成元素が充放電特性に与える影響

ここでは、結晶構造依存性に関して A₃B₂O₇ 組成の充放電特性、構成元素依存性に関し種々の A/B サイト元素からなる A₄B₃O₁₀ の充放電特性を検討した。

4. 研究成果

LaSr₃Fe₃O₁₀ のオペランド測定結果に関して、XRD 結果を図3、XAFS 測定から算出した価数変化を図4に示す。初回放電において、LaSr₃Fe₃O₁₀ に由来するピークの消失とともにLaSr₃Fe₃O_{10-2x}(OH)_{2x}·yH₂O に由来すると考えられるピークが生じていることが明らかになった。また、後続する充放電反応では新たなピークの出現は見られず、LaSr₃Fe₃O_{10-2x}(OH)_{2x}·yH₂O に由来するピークが充放電とともにシフトする様子が確認された。この結果から、LaSr₃Fe₃O₁₀ の初回放電反応は二相共存反応であり、後続する充放電反応は単相反応であることが示唆された。また、45°から46°の領域に関して、初回放電後の充放電反応では、高電位領域においてLaSr₃Fe₃O_{10-2x}(OH)_{2x}·yH₂O の0018面に対応するピークのシフトが観察された。このピークシフトは充電過程では高角へのシフト、放電過程では低角へのシフトが生じている一方で、低電位領域においてピークシフトはほとんど観察されなかった。また、200および020面に対応するピークは充電過程、放電過程いずれにおいてもほとんどシフトせず、初回放電後の充放電反応ではc軸方向の構造変化が主として進行することが明らかとなった。この構造変化は、初回放電後の充放電反応の高電位領域においてイオンの脱離挿入だけではなく層間のH₂Oも脱離挿入している可能性を示唆しており、それらの影響を3-2.で検討することにした。

続いて、オペランド XAS 測定結果を図4に示す。Fe の価数は初回放電前において約3.6価、初回放電後において約3.1価、初回充電後に約3.4 ~ 3.5価を取ることが明らかとなった。すなわち、Fe イオンの酸化還元で得られると推定される可逆容量は、充放電測定で得られた容量とおおよそ矛盾の無いものであり、充放電に伴うLaSr₃Fe₃O₁₀ 内の電荷補償は主にFe イオンが担っていることが明確となった。

電解液中に存在するカチオンの依存性に関して、LiOH, NaOH, KOH, [(CH₃)₄N]OH のすべてで同様の充放電特性が得られたことや、KOH 水溶液中における放電後の試料でカリウム元素が検出されなかったことから、挿入イオン種はH⁺であると決定し、XRD 結果と矛盾しないことが明確となった。濃厚水溶液中の結果を図5に示す。(a)は0.1 M KOH で充放電を行った場合、(b)は0.1 M KOH + 8 M LiNO₃ で充放電を行った場合、(c)は初回放電のみ0.1 M KOH + 8 M LiNO₃ で行い、後続の充放電は0.1 M KOH で行った場合、(d)は初回放電のみ0.1 M KOH で行い、後続の充放電は0.1 M KOH + 8 M LiNO₃ で行った場合の結果である。(a)~(d)の比較から、(i)濃厚系では高電位領域における充放電容量が制限されること、(ii)初回放電反応で層間に挿入されるH₂O量と後続の充放電容量には相関がみられること、(iii)

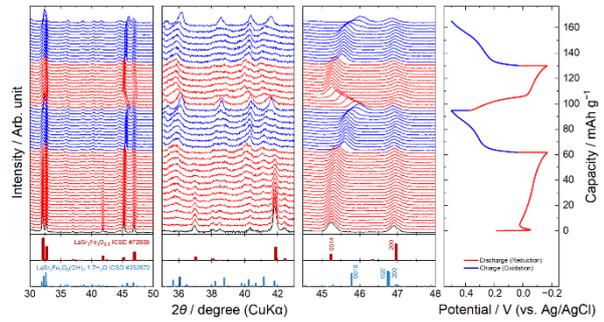


図3. 0.1 M KOH 水溶液中におけるLaSr₃Fe₃O₁₀ のオペランド XRD 測定結果。

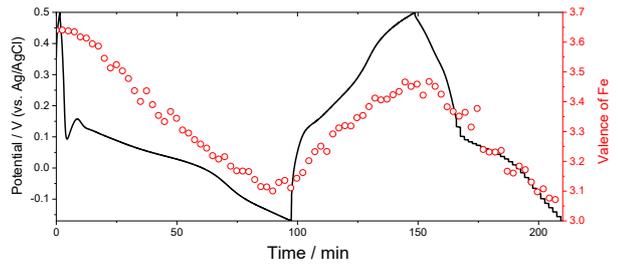


図4. 0.1 M KOH 水溶液中におけるLaSr₃Fe₃O₁₀ のオペランド XAFS 測定結果。

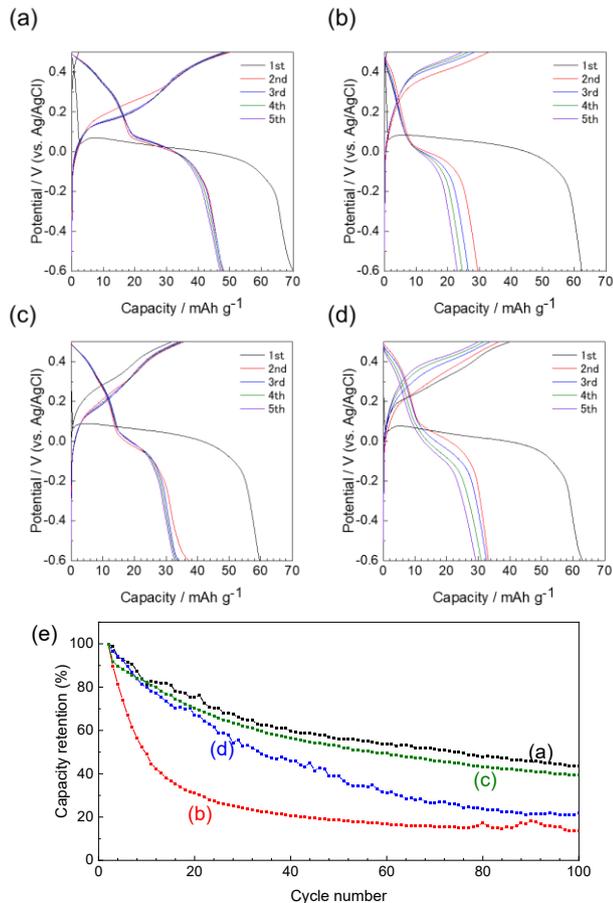


図5. 種々の電解液中におけるLaSr₃Fe₃O₁₀ の充放電測定結果およびサイクル特性。

初回放電反応時、0.1 M KOH 中で挿入された層間の H₂O が、濃厚系における後続の充放電反応で脱離することなどが明らかとなった。また、サイクル特性(e)から、濃厚系では短寿命となる傾向があり、層間水量がサイクル特性においても重要な要素であることが明らかとなった。なお、熱重量測定から、0.1 M KOH および濃厚系における放電生成物の層間水量はそれぞれ 1.3H₂O および 0.9H₂O と推定しており、電解液中の水の活量と良い相関性が得られた。

LaSr₃Fe₃O_{10-2x}(OH)_{2x} · yH₂O の化学的な合成に関して、得られた LSFOOH(50%) は放電生成物と類似の XRD パターンが得られた一方、熱重量測定で得られた層間水量は 0.9 であり、濃厚系で得られた放電生成物が有する層間水量に近いものであった。オペランド XAFS で得られた価数変化は 0.1 M KOH 中における LaSr₃Fe₃O₁₀ と比較すると半分程度であり、図 5 で得られた可逆容量の差と良い相関性が見られた。すなわち、層間水量を増大させることが H⁺ の円滑な出入りには重要であり、図 7 に示す充放電機構を明らかにすることができた。

最後に、結晶構造および構成元素に関する検討結果を述べる。結晶構造に関して、A₂BO₄ は Fe⁴⁺ を含む組成が安定的に得られなかった。A₃B₂O₇ について La_xSr_{3-x}Fe₂O₇ 組成 (x = 0, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0) の検討を行った。まず、Sr₃Fe₂O₇ はアルカリ水溶液中で安定ではなく、Sr₃Fe₂(OH)₁₂ へ化学的に変化し、充放電容量が得られなかった。また、すべての La_xSr_{3-x}Fe₂O₇ について可逆容量は高々 20 mAh g⁻¹ であり、ペロブスカイト層が 3 層あることの必要性が示唆された。

A サイト元素の影響について、NdSr₃Fe₃O₁₀ の充放電測定結果を図 9 に示す。La と Nd で可逆容量に大きな差異は見られなかったものの、平均電位が Nd においてやや高い値を示した。単純ペロブスカイトにおいて、A サイト元素のイオンサイズが小さいほど Fe-O のイオン性は上昇することが知られており (ACS Catal., 5 (2015) 6021)、Nd 系では Fe-O のイオン性がより高いと考えられる。Fe-O イオン性と酸化還元電位には定性的な関係が見出されていることがよく知られており (Nat. Commun., 11 (2020) 4976)、本系も矛盾のない結果が得られたと考えられる。そのため、高エネルギー密度化の指針の一つとして、A サイト元素による高電位化が有効な手段となりうることが示唆された。B サイト元素に関して、種々の元素を検討した結果、図 10 に示す Sr₄Mn₂FeO₁₀ 組成において、80 mAh g⁻¹ 程度の可逆容量が得られることが明らかとなった。オペランド XAFS の結果、本系では充放電において Mn の価数が 1 電子以上変化することが明らかとなっており、高容量化へ寄与していることが示唆された。

以上の結果から、LaSr₃Fe₃O₁₀ の充放電機構および高電圧/高容量化の指針を明確にすることに成功したと考えており、水系二次電池への応用展開へ向けた基礎検討を推進することができた。

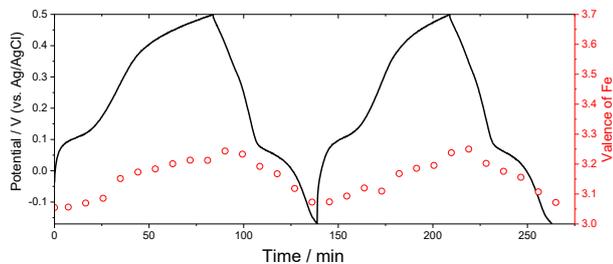


図 6. 0.1 M KOH 水溶液中における LSFOOH(50%) のオペランド XAFS 測定結果.

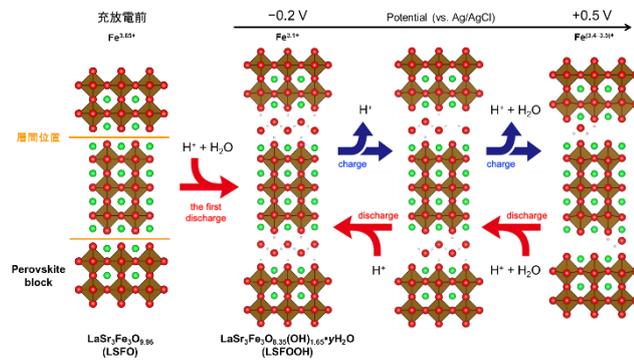


図 7. 0.1 M KOH 水溶液中における LaSr₃Fe₃O₁₀ の充放電機構.

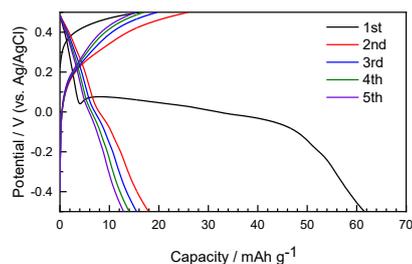


図 8. 0.1 M KOH 水溶液中における La_{0.8}Sr_{2.2}Fe₂O₇ の充放電曲線.

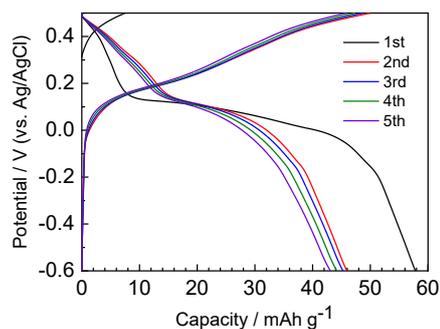


図 9. 0.1 M KOH 水溶液中における NdSr₃Fe₃O₁₀ の充放電曲線.

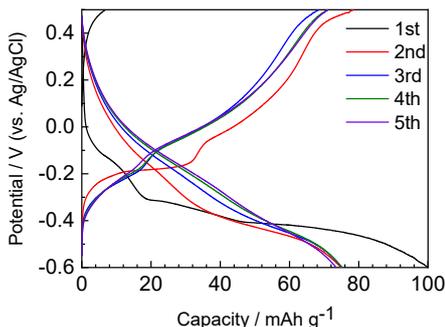


図 10. 0.1 M KOH 水溶液中における Sr₄Mn₂FeO₁₀ の充放電曲線.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shunsuke Tashiro, Yuto Miyahara, Changhee Lee, Hisao Kiuchi, Takeshi Abe, and Kohei Miyazaki	4. 巻 35
2. 論文標題 Insights into the Interlayer Water-Induced Reversible Proton Insertion and Deinsertion in Ruddlesden-Popper Layered Fe Oxides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 7039-7048
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.3c01330	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------