

2023 年度年次報告書

地球環境と調和する物質変換の基盤科学の創成

2023 年度採択研究代表者

多々良 涼一

東京理科大学 理学部第一部

講師

アルカリ金属イオンを俯瞰する未踏電極反応開拓と蓄電応用

研究成果の概要

本研究は、これまで電池材料として注目されてこなかった重アルカリ金属であるルビジウム・セシウムを用いることで、未踏の電池材料の創成とアルカリ金属イオン全体を俯瞰した学理の構築を目指している。本年度は特に層状酸化物正極についての検討を行った。リチウムイオン電池に用いられる層状酸化物正極には LiCoO_2 がよく知られているが、重アルカリ金属イオン、すなわち大きなアルカリ金属イオンを用いて層状酸化物正極を安定に動作させるためには、遷移金属イオンもある程度大きなイオンサイズを示す元素を用いる必要がある。そこで比較的イオン半径の大きいカリウムイオンを対象に、Co と同族である Rh 及び Ir を用いた層状酸化物を合成し検討を行ったところ、 KRhO_2 では KCoO_2 よりも可逆にカリウムイオンの電気化学的な脱挿入が可能であることが明らかとなった。一方で Ir まで大きくした場合には、単相合成が難しいという問題が見られた。そこで ARhO_2 (A=アルカリ金属) に固定し、リチウムからセシウムまでの全てのアルカリ金属イオンを用いた層状酸化物の合成を試みた。イオン半径の最も小さいリチウム系のみ O2 型で、ナトリウムからセシウムまでは全て P2 型で系統的に合成することに成功した。また層状酸化物の層間距離はイオン半径の増大に伴って単調に増大していく様が XRD 及び原子分解能断面 STEM 像から明瞭に観察することができ、直感的な予想を実験的に検証することができた。電気化学的なアルカリ金属イオンの脱挿入量は、ルビジウム、セシウムではリチウム、ナトリウム、カリウムに比べて大幅に減少した。これは、比較的密にイオンがパッキングされている層状酸化物系では、アルカリ金属イオンが大きくなるにつれ、脱挿入に伴う層間距離の変化が大きくなってしまうためであると考えられ、今後はよりフレームワークの大きなホスト構造を有する材料への展開が期待される。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Eun-Jeong Kim, Takumi Hirayama, Kodai Moriya, Tomooki Hosaka, Kei Kubota, **Ryoichi Tatara**, Shinichi Komaba, “Layer-Type A_xRhO_2 (A = Li, Na, K, Rb, Cs) and K_xMO_2 (M = Co, Rh, Ir) Electrodes: Structure and Electrochemistry”, *J. Electrochem. Soc.*, **171** 030533 (2024).