

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05690

研究課題名(和文) フッ化ポリアニオン系高エネルギーカリウム二次電池正極材料の創製

研究課題名(英文) Synthesis of High-energy Fluorine-Containing Polyanionic Compounds for K-Ion Batteries

研究代表者

久保田 圭 (KUBOTA, Kei)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：50709756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：高性能なカリウムイオン電池用正極材料の創製を目指して、フッ素の高い電気陰性を利用した“高エネルギー密度”な高フッ素含有ポリアニオン系正極材料の創製を目指し、材料探索を行った。その結果、F/K比が0.87のK₃V₂O_x(PO₄)₂F_{3-x}、F/K比が1の鉄系フッ化リン酸カリウム、そしてF/K比が2およびF/K比が2.8のカリウムバナジウムフッ化物といった高フッ素量材料を合成し、高フッ素量材料の方が高電位でカリウム二次電池が作動することを明らかにした。一方で、カリウム電池特性はF/K比が2のカリウムバナジウムフッ化物が最も優れており、可逆的なカリウム脱挿入による充放電反応を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カリウムイオン電池はリチウムイオン電池に匹敵もしくは凌駕する高電圧二次電池として期待され2015年頃から注目され始めた極めて新しい蓄電池であるが、その研究開発のほとんどは世界でも負極材料に関するものばかりであり、正極材料の研究開発が遅れている。

本研究によって、高F/K比なフッ素を多量に含有する高電圧作動正極材料を見出したことで、カリウムイオン電池の正極材料の開発がより加速すると期待される。更に、カリウムイオンを脱挿入可能なフッ化物の発見は、固体イオニクスの研究として学術的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：Potassium-containing polyanionic compounds have attracted attention as positive electrode materials for K-ion batteries because of their three-dimensional open framework suitable for the diffusion of large potassium ions. In this study, we synthesized fluorine-rich potassium-containing polyanionic materials to increase the energy density of positive electrode materials and investigated their potassium battery performance. The synthesized polyanionic materials include K₃V₂O_x(PO₄)₂F_{3-x} with an F/K ratio of 0.87, iron-based potassium fluoride phosphate with an F/K ratio of 1, and potassium vanadium fluoride with F/K ratios of 2.0 and 2.8. The materials with higher F/K ratios were found to have higher working voltage for potassium batteries. Among them, potassium vanadium fluoride with an F/K ratio of 2 exhibits the best potassium battery performance, with reversible charge-discharge reactions due to reversible potassium extraction and insertion.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：フッ化物 正極材料 電池材料 カリウムイオン電池 二次電池 機能性セラミックス材料 固体イオニクス材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

(1) カリウムイオン電池

電気自動車用途でのリチウムイオン電池の急速な需要の高まりを受け、リチウムやコバルト資源は世界でも限られた地域に偏在して生産されているために大きな価格変動が生じており、このような稀少金属を用いない蓄電池の開発が求められている。代表的な稀少金属フリー蓄電池として、ナトリウムイオン電池、マグネシウムイオン電池、カリウムイオン電池が注目されているが、特に「カリウムイオン電池」はカリウム金属の電極電位が電解液中ではリチウム金属よりも卑であるため、リチウムイオン電池と同等かそれ以上の高電圧電池としての実現が期待されている。

しかし、カリウムイオン電池が注目され始めたのは2015年頃からであり(図1)^[1]、1970年代から研究されてきたリチウムイオン電池やナトリウムイオン電池とは状況の全く異なる極めて新しい蓄電池と言える。さらに、リチウムイオン電池やナトリウムイオン電池は LiCoO_2 や NaCoO_2 といった正極材料から研究が始まったが、カリウムイオン電池の本格的な研究が始まったのは我々が黒鉛負極への電気化学的カリウム挿入脱離反応を発表してからであり^[2]、負極材料の研究が先行して始まった点もリチウムやナトリウムイオン電池とは異なる。

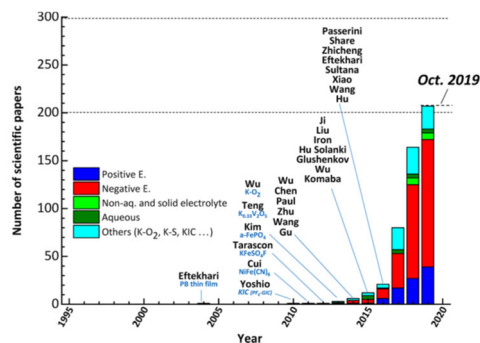


図1 カリウムイオン電池に関する論文数の推移^[1]

(2) カリウム脱挿入に適した正極材料

図1の論文数の内訳から分かるように、カリウムイオン電池は負極材料(図中の Negative E.)に関する研究開発がほとんどであり、正極材料(図中の Positive E.)の研究開発は遅れている。これは負極先行で開発された経緯による影響もあるが、それ以上に K^+ の脱挿入に適した結晶構造を有する正極材料の開発が困難であることを示唆している。リチウムイオン電池で主要な正極材料である層状酸化物を例にすると、 Li^+ から Na^+ 、 K^+ へとイオン半径が大きくなるに従って静電反発を避けるように層間内に吸蔵可能な原子数が減少するため(図2)、電池の容量が減少する。また、大きな K^+ の脱挿入には大きなトンネル構造を有する材料が有利となり(図3)、低密度で重いフレームワーク構造となりやすく、重量・体積エネルギー密度の低い材料が多い傾向にある。

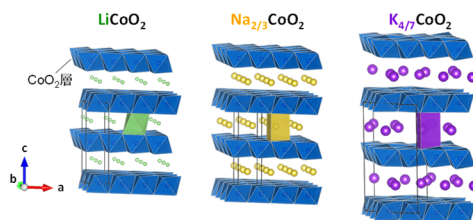


図2 層状アルカリ金属コバルト酸化物の結晶構造

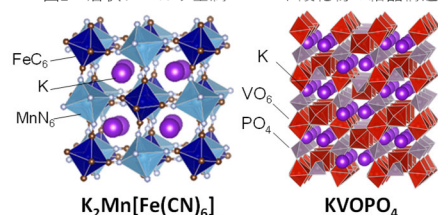


図3 シアン化物およびポリアニオン系材料の結晶構造

2. 研究の目的

本研究では、世界をリードする材料を開発すべく、材料合成を主研究として、カリウムイオン電池正極材料のブレイクスルーを起こすと期待する高エネルギー密度型フッ化ポリアニオン系材料を創製する。

まず、以下に図3右図に示すようなポリアニオン系材料の特徴を示す。

- ① 低酸化数遷移金属でも誘起効果により、高い酸化還元電位を示す^[3]
- ② シアン化物の密度(2.5 g cm^{-3})よりも高密度な傾向(既存材料: $2.9 - 3.2 \text{ g cm}^{-3}$)
- ③ K^+ の脱挿入が容易かつ安定な骨格構造

これらの特徴は、正極材料として好ましい条件であり、酸素を電気陰性度のより高いフッ素で置換することで、高F/K比のポリアニオン系材料では高い酸化還元電位が期待でき、高エネルギー密度な正極材料の創製につながる。

3. 研究の方法

まず、F/K比が1の既存材料に着目し、可逆的なK脱挿入を可能とする遷移金属元素種を選定した。さらに、F/K比が1以上の材料を探索し、合成条件の最適化、電極特性評価、材料の結晶構造および電子状態の調査、の順に研究を遂行した。また、電極特性の評価に対して、リチウムやナトリウム電池よりもカリウム電池の方が対極となる金属負極の安定性が低いことが分かったため、電解液の研究も平行して行い、電極特性の向上も目指した。

このような順序で、初年度に既報材料および新奇材料の合成手法を検討し、得られた材料のカリウム電池特性を評価すると共にカリウム金属対極に適した電解液の研究も行った。2年目では初年度に見出した材料に対して、結晶構造および電子状態変化等の反応機構を解明し、3年目ではより局所的な構造変化を放射光X線を用いて詳細に調べ、構造および電子状態と電気化学特

性の関係を明らかにし、カリウムイオンの脱挿入および電気化学特性に最適な材料設計指針を確立することを目指した。

4. 研究成果

まず、 K^+ の拡散に優れるとされる $KTiOPO_4$ 型構造 (図 3 右) に着目し、1 つの酸素をフッ素に置き換えた F/K 比が 1 の材料を対象として、Fe および Cr を遷移金属元素とする材料のカリウム電池特性を評価した。図 4 に $KFePO_4F$ 、 $KFeSO_4F$ 、 $KCrPO_4F$ を正極としたカリウム電池の充放電曲線を示す。

$KFePO_4F$ は初回充電過程のみ 4.0 V 以上の比較的高電圧で 70 mAh g^{-1} の容量を示すものの、放電容量は非常に小さく、2 サイクル目以降は充電容量も 30 mAh g^{-1} 以下であり、非常に乏しいカリウム電池特性であることが分かった (図 4 左)。その一方で、2.0 V 以下まで放電すると K^+ を吸蔵して 100 mAh g^{-1} の可逆容量を示し、負極材料としての活性は有することを見出した。これはポリアニオン系材料では Fe が 3 価以上に酸化されにくいことに由来しており、 $KFeSO_4F$ では Fe が 2 価であるために Fe^{2+}/Fe^{3+} の酸化還元を利用して 150 mAh g^{-1} 程度の可逆的な充放電が可能なが分かる (図 4 中央)。また、Cr は酸化物では 3 価から 5 価まで酸化還元するのに対して、 $KCrPO_4F$ は $KFePO_4F$ と同様に低容量であり、Cr は 3 価以上に酸化しないことが分かった (図 4 右)。これらの現象は従来のリチウムイオン電池用ポリアニオン系材料でも同様に見られ、カリウム含有ポリアニオン系材料もリチウム系と同様な傾向にあることが分かった。

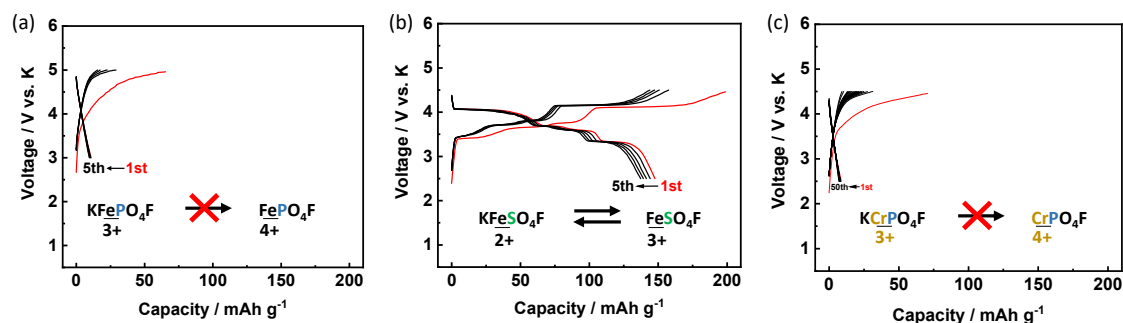


図4 (a) $KFePO_4F$, (b) $KFeSO_4F$, (c) $KCrPO_4F$ を正極としたカリウム電池の充放電曲線

$KFeSO_4F$ は 150 mAh g^{-1} 程度の可逆容量を示すことが分かっているが、硫酸塩は耐水性が低いため、リン酸塩系材料に絞り、さらに高電圧作動が期待できるバナジウムリン酸塩において、フッ素量のカリウム電池特性への影響を調べた。特に構造中にフッ素を多量に含む新規材料としての可能性を見極めるべく、カリウム塩としては存在しない $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ に注目し、充放電中にカリウム塩へとイオン交換させることで $K_3V_2(PO_4)_2F_3$ としてのカリウム電池特性を評価した。図 5 に $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ と $Na_3V_2O_{0.8}(PO_4)_2F_{2.2}$ を正極材料とし、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) と複合化した正極のナトリウム電池およびカリウム電池特性^[4]を示す。

ナトリウム電池としては、予想された通り高 F/K 比な $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ の方が $Na_3V_2O_{0.8}(PO_4)_2F_{2.2}$ よりも 3.7 V 以上の領域では高電圧で作動することを明らかにした (図 4 左)。確かにカリウム電池でも 4.0 V 以上の領域は $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ の方が平坦で高電圧で作動しているが、充放電サイクルに伴って容量が著しく減少しており (図 4 中央)、 $Na_3V_2O_{0.8}(PO_4)_2F_{2.2}$ は優れたカリウム電池特性を示すことを明らかにした^[4]。

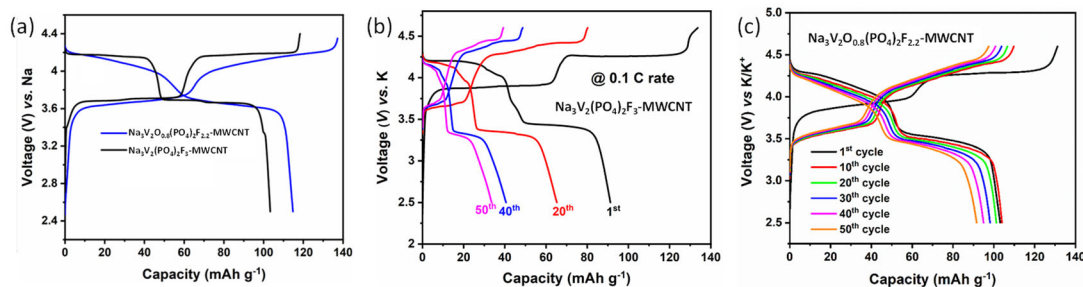


図5 (a, b) $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ -MWCNT と (a, c) $Na_3V_2O_{0.8}(PO_4)_2F_{2.2}$ -MWCNT を正極とした (a) ナトリウム電池および (b, c) カリウム電池の充放電曲線^[4]

また、カリウム電池特性を評価していくなかで、4.0 V 以上の充電領域において不可逆な副反応課程が存在して充電容量が常に放電容量よりも過剰であることに気づいた。これはカリウム金属負極が電解液と反応しやすく、反応して生成した分解物が電解液に溶けやすいせいで不動態被膜として金属を保護していないことに由来すると分かった。そこで、図 6 に示すように様々な電解液添加剤を試し、カリウム析出/溶解に対する過電圧が小さく可逆性を高める添加剤を探した。その結果、カリウム金属に対しては 1,3,2-dioxathiolane 2,2-dioxide (DTD) が優れた添加剤であり、4.0 V 以上の副反応も抑制する効果があることを見出した^[5]。

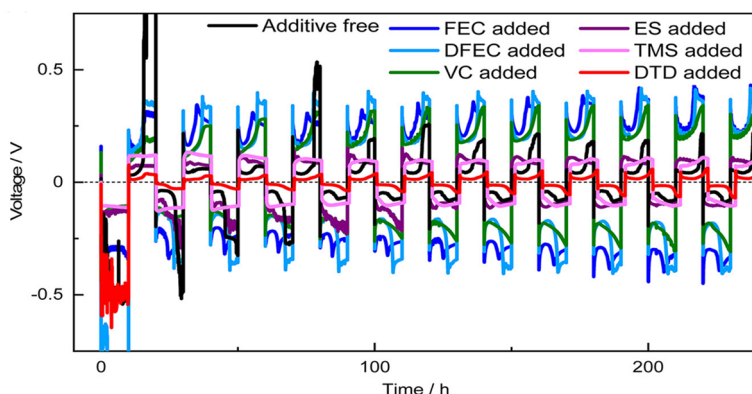


図6 様々な添加剤を加えた電解液でのカリウム析出/溶解に対する過電圧と可逆性^[9]

既存正極材料から脱却し、より高性能なカリウムイオン電池用正極材料の創製を目指して、F/K 比が 1 を上回るフッ素含有量の多いカリウム材料の合成を行った。その結果、リン酸塩の副相としてフッ化物が得られ、合成条件の最適化によって F/K 比が 2.8 と 2.0 のカリウムバナジウムフッ化物を合成し、そのカリウム電池特性を見出した。図 7 にそのカリウム電池特性を示す。

F/K 比が 2.8 とフッ素量の多いカリウムバナジウムフッ化物では、3.8 V に充電過程で電位平坦部を僅かに示すものの、放電過程では電位平坦部を示さず、可逆容量は 30-50 mAh g⁻¹ と非常に小さい (図 7 左)。一方で、F/K 比が 2.0 の方は、可逆的に 100 mAh g⁻¹ の充放電容量を示した。予想通り作動電位も高く、約 3.7 V vs. K^{+/K} であった。放射光 X 線を用いた構造解析と電子状態分析によって、可逆的にカリウムが脱挿入して充放電反応が進行し、V³⁺/V⁴⁺ の酸化還元反応であることを明らかにした。

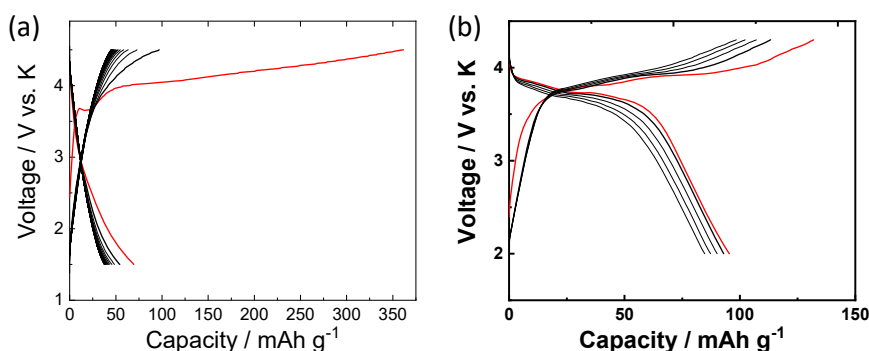


図7 F/K比が(a)2.8および(b)2.0のカリウムバナジウムフッ化物を正極としたカリウム電池の充放電曲線

このように最終的に、カリウム二次電池正極材料として新奇なカリウムバナジウムフッ化物の合成に成功し、可逆的に充放電可能であることを見出した。電池分野でポリアニオン化合物と呼ばれるオキソ酸系材料ではないものの、バナジウムはポリ酸を形成することもあり、ポリアニオン化合物に類似したフレームワークを供していると予想される。このような高 F/K 比の正極材料はカリウムイオン電池材料としては世界で初めての研究であり、本研究で得られた知見が新奇なカリウムイオン電池正極材料の設計指針となり、更なる高性能正極材料の開発に繋がると期待する。

参考文献

1. T. Hosaka, K. Kubota, A. S. Hameed and S. Komaba, *Chem. Rev.*, **120**, 6358 (2020).
2. S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi and K. Kubota, *Electrochem. Commun.*, **60**, 172 (2015).
3. C. Masquelier and L. Croguennec, *Chem. Rev.*, **113**, 6552 (2013).
4. P. R. Kumar, K. Kubota, Y. Miura, M. Ohara, K. Gotoh and S. Komaba, *J. Power Sources*, **493**, 229676 (2021).
5. T. Hosaka, T. Fukabori, T. Matsuyama, R. Tatara, K. Kubota and S. Komaba, *ACS Energy Lett.*, **6**, 3643 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Hamada Mizuki, Tatara Ryoichi, Kubota Kei, Kumakura Shinichi, Komaba Shinichi	4. 巻 7
2. 論文標題 All-Solid-State Potassium Polymer Batteries Enabled by the Effective Pretreatment of Potassium Metal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 2244 ~ 2246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsenenergylett.2c01096	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 -
1. 著者名 Kim Eun Jeong, Kumar P. Ramesh, Gossage Zachary T., Kubota Kei, Hosaka Tomooki, Tatara Ryoichi, Komaba Shinichi	4. 巻 13
2. 論文標題 Active material and interphase structures governing performance in sodium and potassium ion batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 6121 ~ 6158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2sc00946c	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 -
1. 著者名 Ohara Mirai, Hameed A. Shahul, Kubota Kei, Katogi Akihiro, Chihara Kuniko, Hosaka Tomooki, Komaba Shinichi	4. 巻 12
2. 論文標題 A vanadium-based oxide-phosphate-pyrophosphate framework as a 4 V electrode material for K-ion batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 12383 ~ 12390
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC03725K	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 -
1. 著者名 Kumar Petla Ramesh, Kubota Kei, Igarashi Daisuke, Komaba Shinichi	4. 巻 125
2. 論文標題 Enhanced Electrochemical Properties of KTiOP ₄ -rGO Negative Electrode for Sodium and Potassium Ion Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 24823 ~ 24830
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c08339	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 -

1. 著者名 Hameed A. Shahul, Ohara Mirai, Kubota Kei, Komaba Shinichi	4. 巻 9
2. 論文標題 A phosphite-based layered framework as a novel positive electrode material for Na-ion batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5045 ~ 5052
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ta10517a	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 -

1. 著者名 Kumar P. Ramesh, Kubota Kei, Miura Yusuke, Ohara Mirai, Gotoh Kazuma, Komaba Shinichi	4. 巻 493
2. 論文標題 Na3V2O2(P04)2F3-2 as a stable positive electrode for potassium-ion batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 229676 ~ 229676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2021.229676	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13件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 久保田圭
2. 発表標題 新規Li, Na, K電池材料の開拓と 構造・反応機構解析
3. 学会等名 新電池セミナー2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保田圭
2. 発表標題 ナトリウム・カリウムイオン二次電池における材料化学
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shinichi Komaba, Daisuke Igarashi, Mirai Ohara, Tomooki Hosaka, Ryoichi Tatara, Hiroo Onuma, and Kei Kubota
2. 発表標題 Potassium-Ion Chemistry: Graphite and Vanadium Phosphates
3. 学会等名 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shinichi Komaba, Tomooki Hosaka, Shahul Hameed, Mirai Ohara, Tetsuya Takahashi, Kei Kubota, and Ryoichi Tatara
2. 発表標題 Open-Framework Polyanionic Compounds as Potassium Insertion Host
3. 学会等名 2021 Virtual MRS Spring Meeting & Exhibit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保田 圭、駒場 慎一
2. 発表標題 カリウムイオン電池の研究最新動向
3. 学会等名 第124回有機デバイス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 駒場 慎一, 久保田 圭
2. 発表標題 Na/Kイオン二次電池の放射光解析
3. 学会等名 日本学術会議主催 学術フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 眞柄和史, 保坂知宙, ペトラ ラメッシュ, 平山拓海, 石川貴博, 多々良涼一, 久保田圭, 駒場慎一
2. 発表標題 カリウム含有バナジウムフッ化物の合成とカリウム電池正極特性
3. 学会等名 2022年 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shinichi Komaba, Tomooki Hosaka, Kei Kubota, Tatsuo Matsuyama
2. 発表標題 Development of nonaqueous electrolytes for K-ion batteries
3. 学会等名 2020 International Battery Association (IBA2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小原未来, A. Shahul Hameed, 久保田圭, 保坂知宙, 加藤木晶大, 智原久仁子, 駒場慎一
2. 発表標題 カリウムイオン電池用正極材料K ₆ (VO) ₂ (V ₂ O ₃) ₂ (P ₀₄) ₄ (P ₂₀₇)の合成と電気化学特性
3. 学会等名 第61回電池討論会、2B14
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久保田圭
2. 発表標題 リチウム・ナトリウム・カリウムイオン蓄電池の電極材料設計
3. 学会等名 第4回 岡山大学 次世代電池材料研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 保坂知宙、松山達央、久保田圭、多々良涼一、駒場慎一
2. 発表標題 4V級カリウムイオン電池用有機電解液の開発
3. 学会等名 電気化学会第88回大会、1120
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 多々良涼一、松山達央、保坂知宙、久保田圭、安野聡、駒場慎一
2. 発表標題 金属カリウムによる有機電解液の不純化がカリウムイオン電池特性に与える影響
3. 学会等名 電気化学会第88回大会、1121
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保田圭
2. 発表標題 リチウム・ナトリウム・カリウム層状酸化物における固体化学と電気化学
3. 学会等名 電気化学会第88回大会、3H10 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔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
---------	---------