

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14422

研究課題名（和文）複塩を用いた新規高性能フッ化物イオン伝導体の創生

研究課題名（英文）Creation of new high-performance fluoride ion conductors using double salts

研究代表者

川原 一晃（Kawahara, Kazuaki）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：90869570

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）：本研究では、フッ化物イオン電池の室温駆動に向けて、複塩を用いて高いフッ化物イオン伝導度を示す固体材料を創出した。Sbを含むフッ化物複塩を用いることで、室温で 10^{-4} S/cm以上の高いイオン伝導度を実現できることが分かった。特に、液相でアルカリ金属やハロゲンを添加することで、イオン伝導度を従来材料に比べて1桁以上向上可能であることが分かった。また、固体電解質のフッ化物イオン伝導メカニズムの解明に向けて、フッ化物の原子分解能電子顕微鏡像のノイズ除去手法の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通して、Sbを含むフッ化物複塩を用いることで、室温で 10^{-4} S/cm以上の高いフッ化物イオン伝導度を実現できることが分かった。特に、アルカリ金属やハロゲンの添加により、イオン伝導度を向上可能であることが分かった。本成果はこれまで検討されてこなかったフッ化物複塩がフッ化物イオン電池の室温動作、社会実装を実現する有望な材料候補であることを示している。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed solid materials exhibiting high fluoride ion conductivity using double salts for room-temperature operation of fluoride ion batteries. Room temperature ionic conductivity of 10^{-4} S/cm was achieved by using fluoride double salts containing Sb. In particular, it was discovered that the ionic conductivity can be improved by more than one order of magnitude compared to conventional materials by doping alkali metal or halogens. Additionally, to clarify the fluoride ion conduction mechanism of solid electrolytes, we developed a noise reduction method for atomic resolution electron microscope images of fluorides.

研究分野：エネルギー科学

キーワード：フッ化物イオン電池 フッ化物イオン伝導体 複塩

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現行のリチウムイオン電池を基準として、エネルギー密度や安全性の観点で凌駕する新規二次電池の研究開発が盛んに行われている。これら両方を兼ね備える二次電池の候補の一つとしてフッ化物イオンの充放電を用いたフッ化物イオン電池がある①。しかし、活物質や固体電解質の室温における極めて低いフッ化物イオン伝導度($<10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)に由来する課題があり、室温で高いフッ化物イオン伝導度を示す材料の開発が望まれている。KF と SbF_3 の複塩(KSbF_4)を加熱すると、沸点の低い SbF_3 が蒸発し、結晶内に F 空孔が導入され、イオン伝導度が向上することが分かっている②。この複塩の構成元素および組成を最適化することにより高いフッ化物イオン伝導度を示すフッ化物複塩を創出できると考えられる。

また、新規フッ化物イオン伝導体の開発の指針を構築するためには、電子顕微鏡を用いた原子分解能での構造解析によりフッ化物イオンの伝導メカニズムを解明することが有効である。しかし、フッ化物電池材料は電子線照射に弱く、電子線照射による損傷を抑えるために電子線ドーズ量を減らすと、ノイズの多い像しか得られない。そこで、電子線敏感な電池材料の原子分解能での観察のためにドーズ量低下に伴うノイズ除去手法の開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、 KSbF_4 複塩への異元素ドーピングや組成の最適化により、室温において $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のフッ化物イオン伝導度を示す材料を創出することを目的とする。液相反応によりフッ化物イオン伝導性の複塩を合成し、イオン伝導度を、電気化学インピーダンス法(EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy)を用いて調査する。また、フッ化物イオン伝導体の原子分解能での構造解析のための電子顕微鏡像のノイズ除去手法の開発も行う。本研究では、下記の項目を実施した。

(1) Rb ドープ KSbF_4 のフッ化物イオン伝導度測定

KSbF_4 のイオン伝導経路を拡張することを目的として、K よりもイオン半径の大きな Rb を添加し、イオン伝導度の向上を試みる。

(2) ハロゲンドーピング KSbF_4 のフッ化物イオン伝導度測定

結晶内により多くの空孔を導入する目的で、 KSbF_4 にフッ化物に比べて沸点の低いハロゲンを添加し、イオン伝導度の向上を試みる。

(3) 原子分解能電子顕微鏡像のノイズ除去手法の開発

高いノイズ除去性能を持つ全変動正規化を用いて原子分解能電子顕微鏡像のノイズ除去手法の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) Rb ドープ KSbF_4 のフッ化物イオン伝導度測定

KF、RbF、 SbF_3 の液相での相互作用により、 KSbF_4 と RbSbF_4 の水溶液を調製し、任意の割合で水溶液を混和し、溶媒を蒸発させることで、様々な組成の $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SbF}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) を合成した。合成した試料を Au るつぼ内で 510 K で焼結し、EIS 測定により、室温におけるイオン伝導度を測定した。

(2) ハロゲンドーピング KSbF_4 のフッ化物イオン伝導度測定

$\text{K}_9\text{Sb}_{10}\text{F}_{39}$ 水溶液と KX 水溶液 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の液相反応により $\text{KSbF}_{3.9}\text{X}_{0.1}$ を合成した。試料を Au るつぼ内で 510 K で焼結し、EIS 測定により、イオン伝導度を測定した。

(3) 原子分解能電子顕微鏡像のノイズ除去手法の開発

固体電解質の骨格構造の一つである蛍石(CaF_2)をモデル試料とし、全変動正規化を用いたノイズ除去法を開発した。 CaF_2 単結晶を Ar イオンミリングで剥片化し、日本電子社製 ARM300F を用いて、試料電流 9 pA 未満の低電子ドーズで、原子分解能電子顕微鏡像を取得した。電子顕微鏡像のコントラストに対応するエントロピーを定義し、最大エントロピー原理に基づいてハイパーパラメータを決定し、取得した電子顕微鏡像のデノイズを行った。

4. 研究成果

(1) Rb ドープ KSbF_4 のフッ化物イオン伝導度測定

図 1(a)に室温における KSbF_4 、 $\text{K}_{0.85}\text{Rb}_{0.15}\text{SbF}_4$ 多結晶のインピーダンススペクトルを示す。図中に示す等価回路を用いてスペクトルを回帰し、イオン伝導度を決定した。本研究では、多結晶試料を用いているため、バルクに加えて粒界(GB: Grain Boundary)の抵抗も含めた等価回路を用いた。 KSbF_4 のバルク、粒界、全イオン伝導度はそれぞれ $\sigma_{\text{bulk}} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $\sigma_{\text{GB}} = 5.5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $\sigma_{\text{total}} = 4.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であったのに対し、

$\text{K}_{0.85}\text{Rb}_{0.15}\text{SbF}_4$ のイオン伝導度は $\sigma_{\text{bulk}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $\sigma_{\text{GB}} = 4.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $\sigma_{\text{total}} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であり、 KSbF_4 に比べてフッ化物イオン伝導度が 1 桁向上した。図 1(b) に Rb 添加量 x と室温における結晶粒内、粒界および全イオン伝導度の関係を示す。 $x \leq 0.15$ でイオン伝導度は KSbF_4 に比べて増加し、 $x = 0.15$ で最大となった③。本成果は、イオン半径の大きなイオンを添加することで複塩のイオン伝導度を向上させることが可能であることを示している。

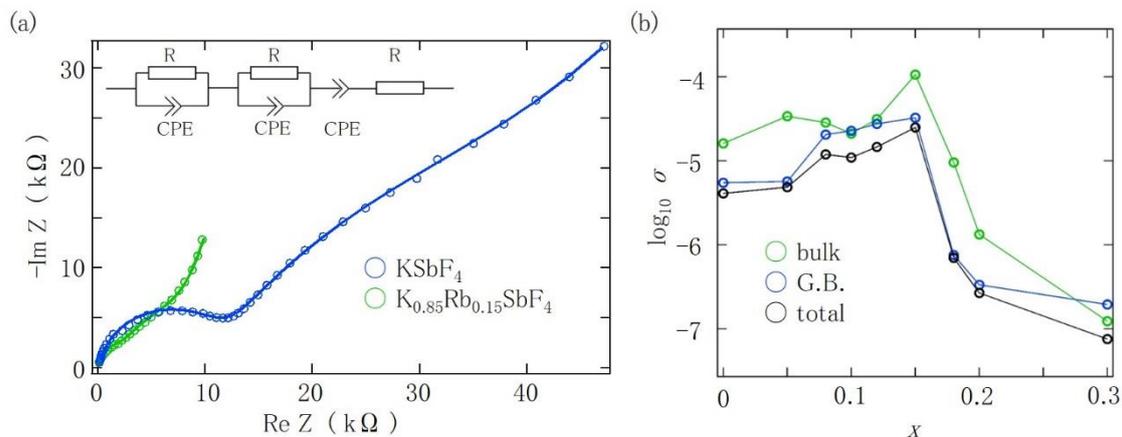


図 1(a) 室温における KSbF_4 および $\text{K}_{0.85}\text{Rb}_{0.15}\text{SbF}_4$ 多結晶の EIS スペクトル及び(b) Rb ドープ量 x とフッ化物イオン伝導度の関係

(2) ハロゲンドープ KSbF_4 のフッ化物イオン伝導度測定

図 2(a)に室温における $\text{KSbF}_{3.9}\text{X}_{0.1}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)多結晶の EIS スペクトルを示す。フィッティングには図 1 に示した等価回路を用いた。室温における KSbF_4 の全イオン伝導度はそれぞれ $\sigma = 4.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であった一方で、 $\text{KSbF}_{3.9}\text{X}_{0.1}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)の全イオン伝導度はそれぞれ $\sigma_{\text{X=Cl}} = 4.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $\sigma_{\text{X=Br}} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $\sigma_{\text{X=I}} = 4.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であり、 KSbF_4 に比べてフッ化物イオン伝導度が 1 桁以上向上し、Br を添加した $\text{KSbF}_{3.9}\text{Br}_{0.1}$ が最も高いフッ化物イオン伝導度を示した。図 2(b)に $\text{KSbF}_{3.9}\text{X}_{0.1}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)のアレニウスプロットを示す。 $\text{KSbF}_{3.9}\text{X}_{0.1}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)の活性化エネルギーはそれぞれ 0.53 eV, 0.60 eV, 0.55 eV であり、活性化エネルギーはドープ元素に依存しないことが分かった。本成果は、ハロゲンドープにより粒界を含めた全イオン伝導度が $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上となる複塩を創出可能であることを示している。

本研究を通して、Sb を含むフッ化物複塩を用いることで、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高いフッ化物イオン伝導度を実現できることが分かった。本成果はこれまで検討されてこなかったフッ化物複塩がフッ化物イオン電池の室温動作を実現する有望な材料候補であることを示している。

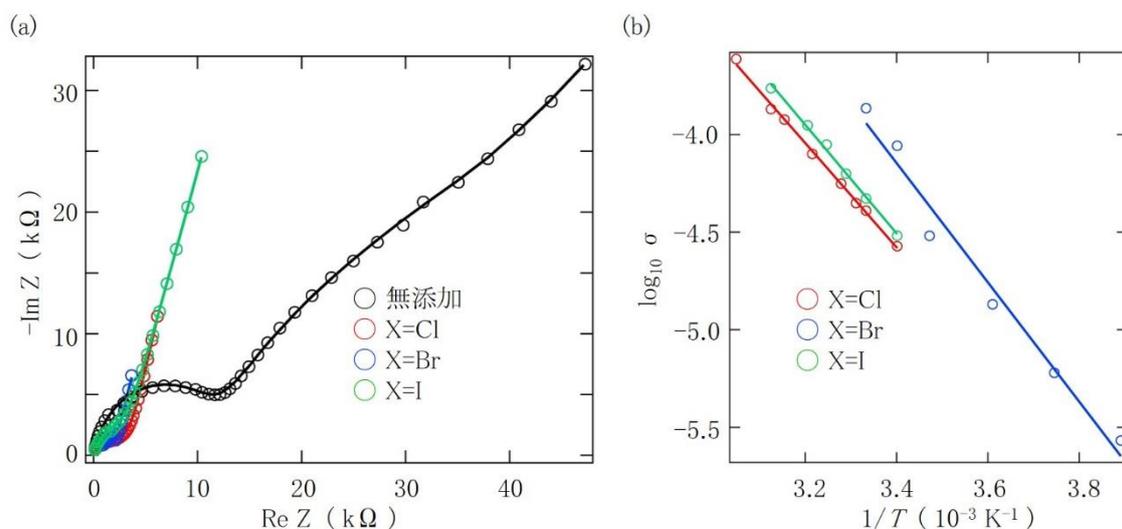


図 2(a) 室温における $\text{KSbF}_{3.9}\text{X}_{0.1}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)多結晶の EIS スペクトルおよび(b) $\text{KSbF}_{3.9}\text{X}_{0.1}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)のアレニウスプロット

(3) 原子分解能電子顕微鏡像のノイズ除去手法の開発

本研究では、高いノイズ除去性能を持つ全変動正規化を用いた走査透過型電子顕微鏡(STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy)像のノイズ除去法の開発を行った。全変動正規化

では隣接するピクセル値の差の二乗和を正則化項とすることで、エッジがなく滑らかな像を再構成できる。全変動正則化はハイパーパラメータ(λ)を含むため、 λ の最適値を求める必要がある。ハイパーパラメータは最大エントロピー原理に基づき、像のシャノンエントロピーが最大になるように最適化した。図3に[001]入射方位から観察した CaF_2 の環状暗視野(ADF: Annular Dark Field)-STEM 像、全変動正則化によるノイズ除去像およびハイパーパラメータとエントロピーの関係を示す。 $\lambda=24$ でエントロピーが最大になることがわかり、 $\lambda=24$ をハイパーパラメータの最適値として採用した。ノイズ除去により Ca 、 F 原子コラムが明瞭に可視化され、 Ca 、 F 原子コラムの位置をそれぞれ $\pm 1 \text{ pm}$ と $\pm 4 \text{ pm}$ の精度で決定することが可能となった。本結果は、全変動正則化が原子分解能 STEM 像に対して非常に有用なノイズ除去法であることを示している④。今後は、本手法をフッ化物イオン電池材料に適用することで、イオン伝導メカニズムを解明し、新規フッ化物イオン電池材料の創生のために指針を構築する。

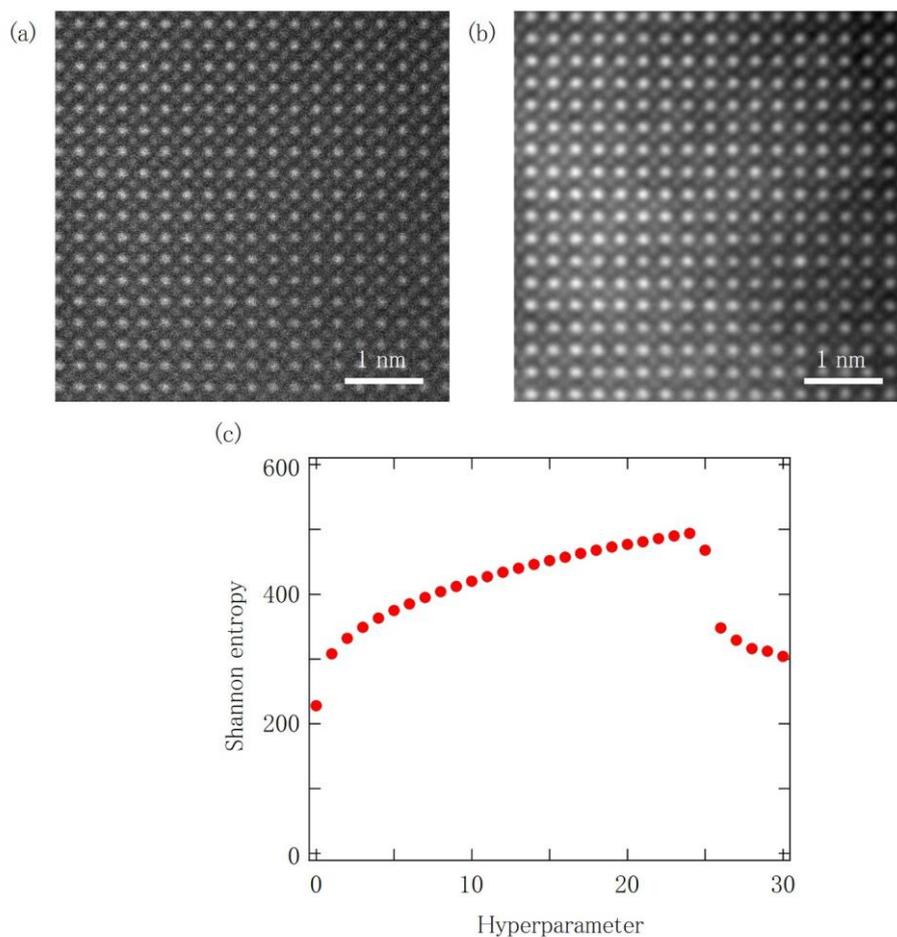


図3(a) [001]方位から観察した CaF_2 の ADF-STEM 像。(b) 全変動正則化によるノイズ除去像。(c) シャノンエントロピーとハイパーパラメータの関係。

<引用文献>

- ① F. Gschwind, et al., J. Fluorine Chem. 182, 76 (2016).
- ② K. Kawahara, et al., J. Power Sour. 483, 229173 (2021).
- ③ K. Kawahara, et al., J. Electrochem. Soc. 170, 020528 (2023).
- ④ K. Kawahara, et al., Microscopy 71, 302 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Kawahara Kazuaki, Ishikawa Ryo, Sasano Shun, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 71
2. 論文標題 Atomic-resolution STEM image denoising by total variation regularization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 302 ~ 310
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfac032	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 -
1. 著者名 Kawahara Kazuaki, Ishikawa Ryo, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 170
2. 論文標題 Fluoride Ion Conductivity of Rb Doped KSbF4	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 20528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/acbca5	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 -
1. 著者名 Sasano Shun, Ishikawa Ryo, Kawahara Kazuaki, Shibata Naoya, Ikuhara Yuichi	4. 巻 170
2. 論文標題 La-Al Intermetallic Alloy Anode for Realizing High-Energy Fluoride-Ion Battery	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 120523 ~ 120523
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ad136e	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 -
1. 著者名 Kusumi Taichi, Katakami Shun, Ishikawa Ryo, Kawahara Kazuki, Shibata Naoya, Okada Masato	4. 巻 253
2. 論文標題 Fast reconstruction of scanning transmission electron microscopy images using Markov random field model	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 113811 ~ 113811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2023.113811	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 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 K. Kawahara, R. Ishikawa, N. Shibata, Y. Ikuhara
2. 発表標題 Fluoride ion conductivity of Cs-doped KSbF4
3. 学会等名 23rd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川原一晃、石川亮、佐々野駿、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 Total variation正則化を用いた原子分解能STEM像のノイズ除去
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川原一晃、石川亮、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 Cs添加KSbF4のフッ化物イオン伝導
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川原一晃、石川亮、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 LaF3を基にしたフッ化物イオン伝導体の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川原一晃、石川亮、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 Rb添加KSbF ₄ のフッ化物イオン伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川原一晃、石川亮、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 Rb添加KSbF ₄ (K _{1-x} Rb _x SbF ₄)のフッ化物イオン伝導
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Kawahara, R. Ishikawa, K. Nakayama, N. Shibata, Y. Ikuhara
2. 発表標題 Fluoride ion conductivity of potassium tetrafluoroantimonate
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川原一晃、石川亮、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 Cs添加KSbF ₄ (K _{1-x} Cs _x SbF ₄)のフッ化物イオン伝導
3. 学会等名 セラミックス協会2022年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川原一晃、石川亮、佐々野駿、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 LaF ₃ を基にしたフッ化物イオン伝導体の開発
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川原一晃、石川亮、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 ハロゲン添加KSbF ₄ のフッ化物イオン伝導
3. 学会等名 セラミックス協会2024年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 K. Kawahara, R. Ishikawa, S. Sasano, N. Shibata, Y. Ikuhara
2. 発表標題 Atomic-resolution STEM Image Denoising by Total Variation Regularization
3. 学会等名 IAMNano2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川原一晃、石川亮、佐々野駿、柴田直哉、幾原雄一
2. 発表標題 全三階変動を用いた原子分解能STEM像のノイズ除去
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第79回学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Kawahara, R. Ishikawa, S. Sasano, N. Shibata, Y. Ikuhara
2. 発表標題 Atomic-resolution STEM image denoising by total variation regularization
3. 学会等名 IMC20 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 マルコフランダムフィールドモデルを用いた電子顕微鏡画像の画像修復装置	発明者 岡田真人、片上舜、 久住太一、柴田直 哉、石川亮、川原一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-75963	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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