

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20561

研究課題名（和文）配位子置換によるカリウムイオン電池用プルシアンブルー類似体材料の電気化学特性制御

研究課題名（英文）Effect of Ligand Substitution on Electrochemical Properties of Prussian Blue Analogues for Potassium Ion Batteries

研究代表者

保坂 知宙（Hosaka, Tomooki）

東京理科大学・研究推進機構総合研究院・助教

研究者番号：00907397

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、プルシアンブルー類似体（PBA）に含まれる配位水を異なる配位子で置換することによりPBAの電気化学特性が変化することを明らかにした。ハロゲン化物イオンを多量に含む溶液中でPBAを合成することにより、ハロゲン化物イオンを導入することに成功した。しかし、合成溶液の組成はPBAの格子欠陥量に多大な影響を与えるため、配位子の導入と格子欠陥量の制御の両立が課題であることが明らかになった。最終的に、合成条件を最適化することでPBAの電気化学特性制御と高エネルギー密度化が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能なエネルギー社会の実現に向けて、資源が豊富な元素で構成されるカリウムイオン電池（KIB）の開発が進められている。本研究で着眼するプルシアンブルー類似体（PBA）はカリウムイオンを可逆的に脱挿入可能な3次元構造を持つため、KIB用正極材料として期待されている。

本研究では、PBAへの配位子導入によりPBAの電気化学特性の制御が可能であり、適切な種類および量の配位子を導入することでPBA高エネルギー密度化が実現可能であることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：This study shows that the electrochemical properties of PBA can be tuned by replacing the coordinating water in Prussian blue analogues (PBA) with different ligands. The halide ions were successfully introduced by synthesizing PBA in a solution containing a large amount of halide ions. However, since the composition of the synthesis solution has a great influence on the amount of lattice vacancies in PBA, it was found that the compatibility between the introduction of ligands and the control of the amount of lattice defects is a challenge. Finally, we revealed the possibility of controlling the electrochemical properties of PBA and achieving high energy density by optimizing the synthesis conditions.

研究分野：電気化学

キーワード：二次電池 カリウムイオン電池 プルシアンブルー類似体 配位子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能なエネルギー社会の構築に向け、資源が豊富な元素で構成される蓄電池の開発が求められている。中でもナトリウムイオン電池 (SIB) およびカリウムイオン電池 (KIB) は有望な候補として注目されている。プルシアンブルー類似体 (PBA) は、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンを可逆的に取り込むことができる三次元構造を有しており、SIBおよびKIB用正極材料として有望視されている。しかし、PBAに $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 空孔が存在することによるアルカリ金属量の減少と結晶水の増加が課題である。これまで、主に空孔の量を減少させることでこの課題の解決が試みられてきた。一方、PBAに $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 空孔が存在すると、 K^+ イオン拡散が促進されることを突き止めている。¹ そこで、特にKIB用PBAにおいて、空孔量を減少させずにこれらの課題を克服する新たなアプローチの開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、空孔に隣接する遷移金属に配位する結晶水 (配位水) を種々の配位子で置換することで、アルカリ金属量の減少と結晶水の増加といった課題の解決を目指す。さらに、配位水を置換した配位子がPBAの組成と電気化学特性に与える影響を解明することにより、KIB用PBA正極材料の新たな設計指針の確立を目指す。

3. 研究の方法

アニオン空孔含有PBAの配位水を各種配位子で置換し、その化学組成・電気化学特性・イオン拡散挙動を系統的に調査するため、主に以下の2項目について検討した。

(1) PBAのK量および結晶水量

アニオン空孔含有PBAにおいて、水熱条件等を用いて、配位水を種々の配位子に置換することを試みた。その結果、水熱条件では配位子置換が進行しにくいことが明らかになったため、PBA合成時の配位子の直接導入法を検討した。

(2) 遷移金属の電子状態と酸化還元電位

配位子置換により、遷移金属M1のd軌道のエネルギー準位が変化して酸化還元電位が変化することが予想される。そこで、カリウム電池において電気化学測定を実施し、異なる配位子がPBAの酸化還元電位に与える影響を調査した。

4. 研究成果

まず、水熱条件による配位子置換法により、PBA中の配位水をハロゲン配位子に置換することを試みた。その結果、ハロゲン配位子による置換はほとんど進行せず、この原因として配位子のPBA中の拡散が遅いことが考えられた。そのため、配位子を多量に含む溶液中で核生成および結晶成長を行うことで、ハロゲン配位子を導入する直接合成法を試みた。また、その際には我々が過去に報告している、ナトリウム含有PBAからカリウム含有PBAを合成するNa/Kイオン交換法を用い、Na-PBAはナトリウム電池でK-PBAはカリウム電池でそれぞれ評価した。図 1に、既報の $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (NaMnHCF)、塩化物イオンを導入した試料 (NaMnHCF-Cl)、および臭化物イオンを導入した試料 (NaMnHCF-Br) の組成およびXRDパターンを示す。組成の化学分析の結果、 NaMnHCF 、 NaMnHCF-Cl 、 NaMnHCF-Br の組成はそれぞれ $\text{Na}_{1.53}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.88} \cdot 0.12 \cdot 0.72\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_{1.98}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99} \cdot 0.01\text{Cl}_{0.02} \cdot 0.06\text{H}_2\text{O}$ 、および $\text{Na}_{1.95}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98} \cdot 0.02\text{Br}_{0.005} \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ (は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空孔) であり、 NaMnHCF-Cl と NaMnHCF-Br では空孔量に対して妥当量のClおよびBrの導入に成功した。また、これら2つの試料では、Na量が増加し、結晶水の量が減少していた。し

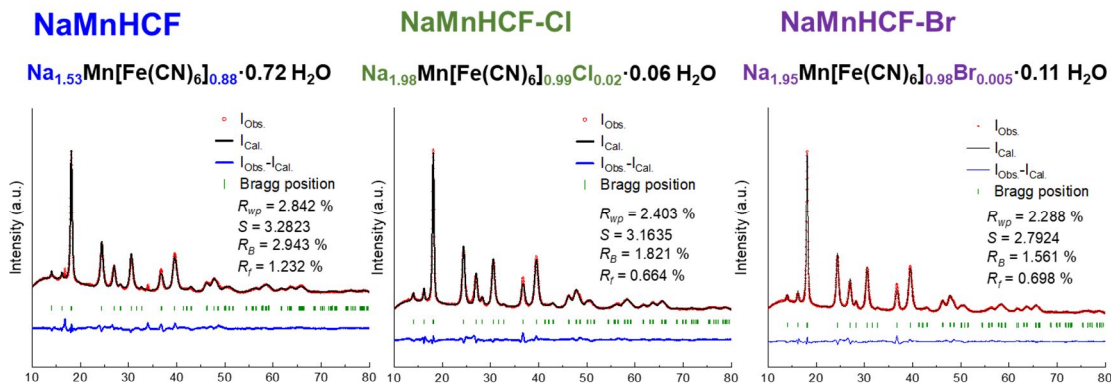


図 2 合成した NaMnHCF、NaMnHCF-Cl、および NaMnHCF-Br の組成と X 線回折図形

しかし、これらの試料では、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空孔量が比較試料と比較して大幅に少なくなっていた。これは、合成溶液中に存在する多量のハロゲン化物イオンが、 Mn^{2+} イオンに配位することで結晶成長速度が低下し、空孔量を減少させたためと考えられる。したがって、直接導入法によるハロゲン化物イオンの導入は可能であるものの、ハロゲン化物イオンの影響を詳細に調査するためには、空孔量の制御方法の確立が必要であることが明らかになった。

図 2 にこれらの NaMnHCF の充放電曲線を示す。ハロゲン化物イオンを導入した NaMnHCF-Cl および NaMnHCF-Br は NaMnHCF よりも大きな初回放電容量を示した。しかしながら、先述の通りこの放電容量の増加はハロゲン化物イオンの導入だけでなく、空孔量の減少に由来している可能性があり、これらの影響の分離は困難であった。

次に、上記の NaMnHCF からイオン交換により合成した KMnHCF の充放電曲線を図 3 に示す。Na 体とは異なり、KMnHCF-Cl および KMnHCF-Br

は KMnHCF と比較して小さな容量を示した。これは、空孔量が少ない PBA 中での K イオン拡散が遅いためと考えられ、合成時の空孔量の制御が重要であることが分かった。

そこで、空孔量を減少させずに配位子を導入する合成条件を検討した結果、PBA へのハロゲン配位子の導入に成功した。さらに、PBA 中の鉄イオンの酸化還元電位が複雑に変化することが明らかになった。一方、配位子が導入可能な合成条件は非常に限られており、系統的な調査には更なる条件検討または合成手法の開発が必要であることも明らかになった。

本研究により、PBA への配位子導入により PBA の電気化学特性の制御が可能であり、適切な種類および量の配位子を導入することで高エネルギー密度化が実現可能であることが示唆された。

参考文献:

1. T. Hosaka, T. Fukabori, H. Kojima, K. Kubota and S. Komaba, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 1166-1175.

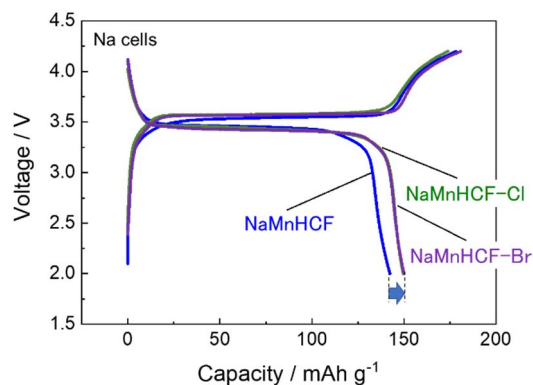


図 1 NaMnHCF、NaMnHCF-Cl、および NaMnHCF-Br の Na セルでの充放電曲線

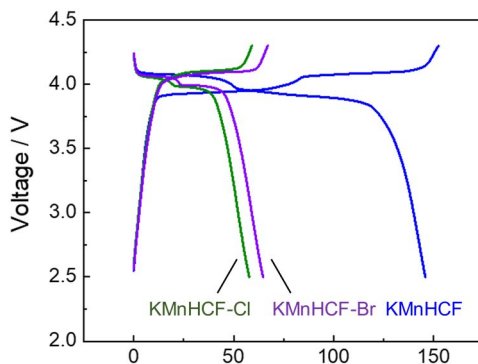


図 3 KMnHCF、KMnHCF-Cl、および KMnHCF-Br の K セルでの充放電曲線

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 1件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Hosaka Tomooki, Takahashi Rie, Kubota Kei, Tataro Ryoichi, Matsuda Yuki, Ida Kazuhiko, Kuba Kanji, Komaba Shinichi	4. 巻 548
2. 論文標題 Origin of enhanced capacity retention of aqueous potassium-ion batteries using monohydrate-melt electrolyte	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 232096 ~ 232096
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2022.232096	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 Xu Yang, Titirici Magda, Tomooki Hosaka et al.	4. 巻 5
2. 論文標題 2023 roadmap for potassium-ion batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Energy	6. 最初と最後の頁 021502 ~ 021502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2515-7655/acbf76	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 Gossage Zachary T., Hosaka Tomooki, Matsuyama Tatsuo, Tataro Ryoichi, Komaba Shinichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Fluorosulfonamide-type electrolyte additives for long-life K-ion batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 914 ~ 925
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TA06926A	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 星悠樹, 保坂知宙, 多々良涼一, 駒場慎一
2. 発表標題 ハロゲン含有ブルシアンブルー類似体の沈殿合成とナトリウムおよびカリウム電池特性
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomooki Hosaka, Taiga Fukabori, Kei Kubota, and Shinichi Komaba
2. 発表標題 Non-Stoichiometric Prussian Blue Analogues for K-Ion Batteries
3. 学会等名 International Meeting on Lithium Batteries 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022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