

Accounts of Materials & Surface Research

Sodium and Potassium Insertion into Prussian Blue Analogues for Rechargeable Battery Applications

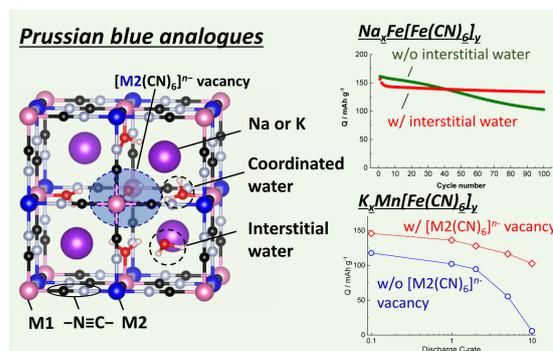
Tomooki Hosaka,^{a,b} Kei Kubota,^{a,b} and Shinichi Komaba^{a,b,*}

^a Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan.

^b Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB) Kyoto University 1-30 Goryo-Ohara, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8245, Japan

komaba@rs.tus.ac.jp

Prussian blue analogues attract significant attention as positive electrode materials for sodium and potassium ion batteries because they have a three-dimensional open crystal structure in which sodium and potassium ions can be inserted reversibly and electrochemically. The material design of Prussian blue analogues is achieved by varying the transition metal species, type and content of alkali metals, amount of crystal water, number of anion vacancies, and particle size. In this account, we review the developments of Prussian blue analogues as sodium and potassium insertion materials mainly by introducing our previous studies.



Keyword: Prussian blue analogues, Na-ion battery, K-ion battery

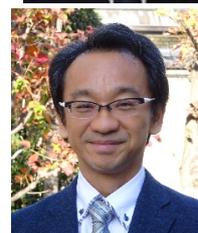
Tomooki Hosaka is an assistant professor at Tokyo University of Science. He received PhD degree from Tokyo University of Science in 2021. He is a project assistant professor of the Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB) at Kyoto University since 2021. His research focuses on electrode materials and electrolytes for Na- and K-ion batteries.



Kei Kubota is an associate professor at Tokyo University of Science. He received his PhD degree in chemistry in 2012 from Tokyo Institute of Technology where he also worked as a postdoctoral researcher from 2012 to 2013. He is a project junior associate professor of the Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB) at Kyoto University since 2014. His research focuses on energy storage materials for Li-, Na-, and K-ion batteries.



Shinichi Komaba is a professor in the Department of Applied Chemistry at Tokyo University of Science. He received a PhD degree in Engineering from Waseda University in 1998 and then was a research associate at Iwate University from 1998 to 2005. From 2003 to 2004, he also worked at Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, France, as a postdoctoral researcher. He joined the Tokyo University of Science as a faculty member in 2005. He is a project professor of the Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB) at Kyoto University since 2012. His current research focuses on material science and electrochemistry in electrochemical devices (Li-, Na-, and K-ion batteries, biofuel cell, capacitor, and sensor).



プルシアンブルー類似体へのナトリウムおよびカリウムインサーションの蓄電池応用

保坂 知宙,^{ab} 久保田 圭,^{ab} 駒場 慎一^{ab}

^a 東京理科大学 理学部第一部応用化学科

^b 京都大学 ESICB

1. はじめに

リチウムイオン電池は、実用二次電池の中で最高のエネルギー密度を有するため、パソコンやスマートフォンなどの携帯型電子機器の電源のみならず、電動車 (xEV) の電源としても広く使われている。近年、カーボンニュートラル社会の実現に向け xEV や定置型蓄電システム等の大型蓄電池の普及を加速できる高性能化、低コスト化が切望されている。しかし、リチウムイオン電池に必須となるリチウムは希少金属に分類され、地殻中の資源存在量が少ない上に南米などに偏在している。しかも、炭酸リチウムの市場価格はここ数年高騰しており、リチウム含有材料の価格にも影響を及ぼすことが懸念される。

このような背景の下、次世代型二次電池の研究が世界的に活発化し、例えば、2010 年以降、希少元素、有毒元素を使わないナトリウムイオン電池の研究で我々は世界を牽引している。¹ また、2021 年 7 月には中国企業が xEV 用のナトリウムイオン電池の実用化も発表している。地殻や海水中に無尽蔵に存在するナトリウムでリチウムを置き換える事ができれば、上述の問題は解決できる。さらに、正極には鉄やマンガンをベースとする活物質を用いることができる上、負極集電体に安価なアルミニウム箔が使用可能であることも電池の低コスト化、軽量化につながる。¹ ² 我々はリチウムやナトリウムと同じアルカリ金属元素であるカリウムに研究対象を拡げて、2013 年にカリウムイオン電池の研究を開始した。カリウムは原子量が大きく高容量化には不利であるものの、ナトリウムと同様に地殻埋蔵量が豊富であり、アルミニウム箔を集電体に使用でき、資源戦略的に有利である。また、カリウムイオンは、リチウムイオンやナトリウムイオンに比べてイオン

サイズが大きく、表面電荷密度が小さいために、溶媒分子との相互作用が弱い、したがって電解質のイオン伝導度や輸率を高めることが容易であり、電池内部抵抗の低減が可能である。^{3,4} さらに、アルカリ金属の標準電極電位を炭酸エステル系電解液で比較すると、ナトリウムはリチウムよりも約 0.3 V 貴であるのに対して、カリウムはリチウムよりもさらに 0.1 V 卑であるため、カリウム電池はより低電位で作動する負極を利用できる可能性があり、電池の高電圧化に有利である。^{3,4}

我々は 2009 年に難黒鉛化性炭素へのナトリウムの可逆性の高い電気化学的インサーション、2015 年に黒鉛へのカリウムの電気化学的インターカレーションに成功し、負極として蓄電池応用できる成果を発表した。^{3,5} さらに、ナトリウムイオン電池およびカリウムイオン電池用正極材料として、層状酸化物、ポリアニオン化合物、プルシアンブルー類似体 (PBA) を見出して、フルセルの作動を世界に先駆けて報告している。⁵⁻¹¹ 遷移金属層状酸化物は、リチウムイオン電池の実用正極として広く利用されており、ナトリウムイオン電池においても有望な正極材料群であるものの、カリウムイオン電池用のほとんどの 3d 遷移金属酸化物材料は 3 V 以下の低い平均放電電圧または 120 mAh g⁻¹ 以下の比較的低い容量を示す。⁴ 近年、産業技術総合研究所のグループが Ni-Te 系層状酸化物の比較的高い作動電圧を報告しており、今後の更なる研究が期待される場所である。¹² ポリアニオン化合物は、MO_x (M = 遷移金属) および (XO₄)ⁿ⁻ (X = P, S, As, Si, Mo または W) 多面体から形成される三次元のオープン構造を有するため、リチウムだけでなくイオン半径の大きなナ

トリウムやカリウムイオンを脱挿入可能な化合物が多く存在する。⁸ ポリアニオン化合物と同様に、PBA は遷移金属がシアノ基で架橋された三次元のオープン構造を持つため、ナトリウムおよびカリウム脱挿入に適していることは広く知られている。^{13,14} また、Fe や Mn を酸化還元種として利用可能であることや室温で水溶液からの沈殿法により容易に合成可能であることも特長である。¹⁵ 本稿では、一連の PBA 正極材料に関する近年の我々の研究を中心に、ナトリウムおよびカリウムインサージョン材料としての可能性を紹介する。

2. プルシアンブルー類似体の組成および構造の多様性に基づく材料設計

PBA は一般式 $A_xM1[M2(CN)_6]_{y\Box_{1-y}} \cdot nH_2O$ (A: アルカリ金属, M1, M2: 遷移金属, $x = 0 - 2$, $y = 2/3 - 1$, \Box は $[Fe(CN)_6]^{n-}$ 空孔) で表され、一般にアルカリ金属および $[M2(CN)_6]^{n-}$ の部分欠損に由来する非化学量論性を示す。PBA の化学組成は遷移金属種、アルカリ金属の種類と含有量、結晶水量、アニオン空孔量によって主に特徴付けられるためこれらに基づいた材料設計が進められている。Figure 1a に典型的な PBA の結晶構造の模式図を示す。PBA は $M1N_6$ 八面体と $M2C_6$ 八面体がシアノ配位子を介して結合した 3 次元オープンフレームワークを有している。M1 と M2 の配位環境が異なるため、

PBA 中の Fe や Mn 等の遷移金属は $M1N_6$ 八面体において高スピン (HS), $M2C_6$ 八面体において低スピン (LS) の異なる電子配置を取ることが知られている。これは、弱い N 配位と強い C 配位の配位子場により、 $M1N_6$ 八面体の M1 は HS 状態を取りやすく、 $M2C_6$ 八面体の M2 は LS 状態で安定化することに由来する。^{16,17} この電子配置の違いは酸化還元電位に多大な影響を与えるため、M1 と M2 の遷移金属の選択により PBA は多様な酸化還元電位を示す。

PBA 中の遷移金属の酸化還元に伴って種々のアルカリ金属が可逆的に脱挿入することが知られており、挿入するアルカリ金属のイオン半径および含有量に依存して PBA の結晶構造が変化する。^{4,17} 例えば結晶水を含まない $Na_xFe[Fe(CN)_6]_y$ ($NaFeHCF$) は、Na 含有量が約 1 モル以下の場合にはシアノ基が直線上に配列した立方晶系 (Figure 1a) であるが、Na 含有量が組成式当たり 2 モルに近い場合は、 Na^+ イオンとシアノ配位子とのクーロン相互作用によりシアノ配位子が協奏的に回転して格子が収縮することで菱面体晶系構造へと変化する (Figure 1b)。^{16,17} また、イオン半径が大きな K^+ イオンが含む場合は、立体反発が大きいため、シアノ配位子の回転および格子の収縮が菱面体晶系よりも小さな単斜晶系構造を示す。^{4,9}

アルカリ金属種やその量だけではなく、結晶水の有無も PBA の構造に影響する。過去には、

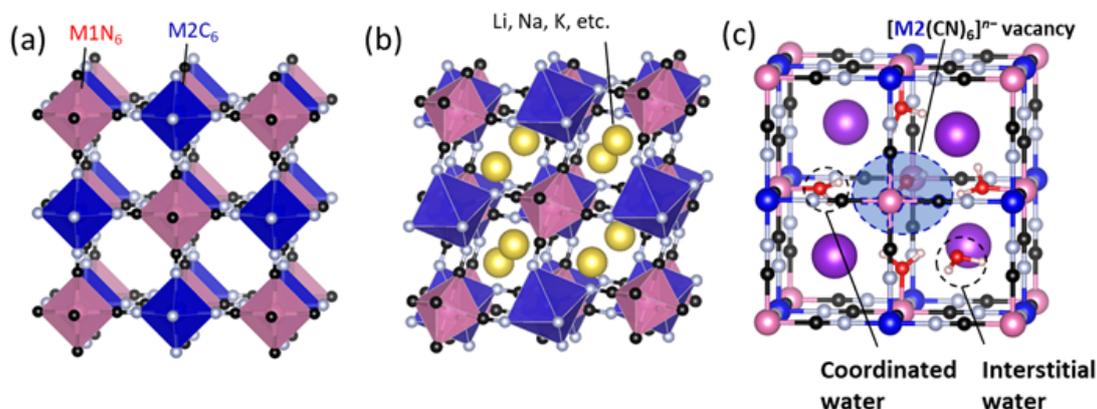


Figure 1. Crystal structures of PBAs: (a) $A_0M1[M2(CN)_6]$, where A is a mobile metal, and M1 and M2 are transition metals, and (b) $A_2M1[M2(CN)_6]$ structures; the blue and pink octahedra represent $M1N_6$ and $M2C_6$, while the yellow spheres represent mobile metals. (c) Crystal structure including anion vacant domain. (a), (b) Reproduced with permission from ref 4.

Copyright 2020 American Chemical Society.

アルカリ金属サイトの欠陥やアルカリ金属間に含まれる空隙水 (interstitial water, **Figure 1c**) が PBA の構造に与える影響が詳細に調査されており, NaFeHCF や NaMnHCF において空隙水をほとんど含まない試料は菱面体晶系を取るのに対して, 空隙水を組成式当たり 2 分子程度含む試料は単斜晶系を取ることが報告されている.^{18, 19} これは, Na⁺イオンと水分子が同時に格子内に挿入すると, 母構造との立体反発が大きくなり, 格子の収縮が抑制されるためである.¹⁷ このような空隙水による構造の変化は, 酸化還元電位をはじめとする電気化学特性にも大きな影響を与える.¹⁸

一方, **Figure 1c**に示すように[M₂(CN)₆]ⁿ⁻のアニオン空孔に隣接する遷移金属 M1 にはシアノ配位子の代わりに配位水 (coordinated water) が配位することが知られている. しかし, 配位水は簡便な加熱処理で脱離させることが難しいため配位水が電気化学特性に与える影響は明らかになっておらず, 今後の研究が期待される. 一方, ナトリウムイオン電池用 PBA において, アニオン空孔の量と電気化学特性の相関については複数の研究例があり, アニオン空孔の量が少ない PBA において大きな可逆容量と良好な容量維持率が我々を含むいくつかのグループから報告されている.^{20, 21} 次項からは PBA の材料設計に関する我々の研究例を紹介する.

3. 種々のプルシアンブルー類似体へのナトリウムイオン挿入

種々の遷移金属を含む Na 含有 PBA の電気化学特性について最初に紹介する.¹⁰ 沈殿法により, NaNiHCF, NaCoHCF, NaMnHCF, NaFeHCF を合成し, その組成を誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES), リートベルト解析, および熱重量分析 (TGA) から Na_{1.20}Ni[Fe(CN)₆]_{0.65}□_{0.35}·1.4H₂O, Na_{1.44}Co[Fe(CN)₆]_{0.76}□_{0.24}·1.0H₂O, Na_{1.58}Mn[Fe(CN)₆]_{0.80}□_{0.20}·1.8H₂O, Na_{1.28}Fe[Fe(CN)₆]_{0.88}□_{0.12}·1.31H₂O と推定した. **Figure 2a-d** には NaNiHCF, NaCoHCF, NaMnHCF, NaFeHCF の充放電曲線を示す. NaNiHCF の充放電曲線では, 約 3.3 V 付近に

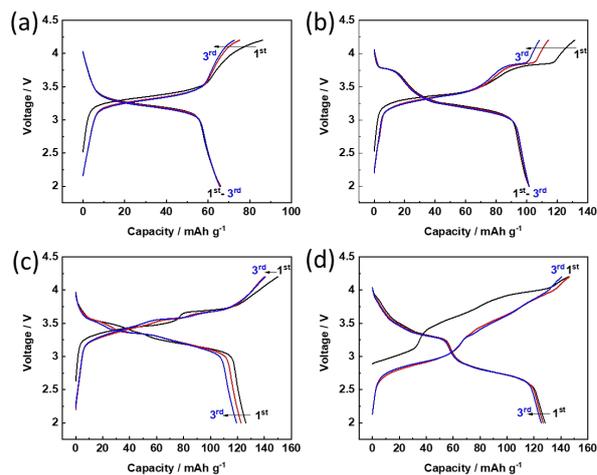


Figure 2. Charge-discharge curves of (a) NaNiHCF, (b) NaCoHCF, (c) NaMnHCF, and (d) NaFeHCF in Na half cell filled with 1 M NaPF₆/EC:DEC. Reproduced with permission from ref 10. Copyright 2018 Elsevier Ltd.

電位平坦部が見られ, 70mAh g⁻¹ の容量を示した (**Figure 2a**). この容量は LS Fe^{2+/3+}の酸化還元由来のものであり, Ni^{2+/3+}の酸化還元は不活性であった. NaCoHCF は 3.3 V 付近の LS Fe^{2+/3+}に加えて, 3.8 V 付近に Co^{2+/3+}の酸化還元由来する容量も発現し, 100 mAh g⁻¹程度の可逆容量が得られた (**Figure 2b**). NaMnHCF および NaFeHCF は 130 mAh g⁻¹程度の可逆容量を示し, これは 3.3 V の LS Fe^{2+/3+}の酸化還元に加えて, それぞれ 3.5 V 付近の HS Mn^{2+/3+} (**Figure 2c**) および 3.0 V の HS Fe^{2+/3+} (**Figure 2d**) の酸化還元反応に由来するものである. 一方, レート特性およびサイクル特性は NaMnHCF よりも NaFeHCF および NaNiHCF が優れていた.¹⁰ したがって, NaMnHCF は高エネルギー密度の観点で, NaFeHCF はエネルギー密度・サイクル特性・レート特性のバランスの観点からそれぞれ有望な正極材料である.

4. キレート沈殿法によるアニオン空孔の制御

続いて, 反応溶液にキレート剤を添加する沈殿法によるアニオン空孔および Na 空孔の少ない NaFeHCF の合成について述べる.²¹ NaFeHCF の沈殿反応は非常に速いため, 結晶成長表面への[Fe(CN)₆]⁴⁻イオンの拡散律速が

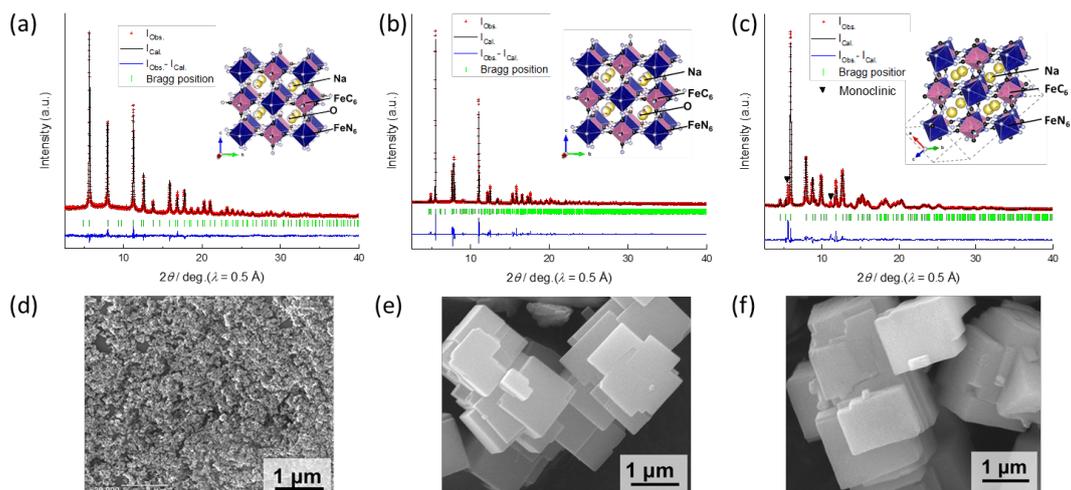


Figure 3. Synchrotron XRD patterns and curves fitted using Rietveld refinement of (a) c-NaFeHCF, (b) m-NaFeHCF, and (c) r-NaFeHCF. SEM images of (d) c-, (e) m-, (f) r-NaFeHCFs.

生じ結晶中に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の空孔を生じると考えられる。キレート沈殿法では、反応溶液にキレート剤であるクエン酸等を添加することで Fe^{2+} イオンの安定キレート形成させ、沈殿反応速度を低下させることで空孔の生成を抑制する。また、 Fe^{2+} イオンは反応溶液中で部分的に Fe^{3+} イオンへと空気酸化され、これは生成物のNa量の減少につながるが、 Fe^{3+} イオンのキレート安定度は一般に Fe^{2+} イオンよりも高いため、 Fe^{3+} がマスクングされ Fe^{2+} イオンが優先的に沈殿析出することによりNaの空孔も減少する。

キレートの錯安定度および実験的検討からクエン酸ナトリウムをキレート剤として選択し、NaFeHCFを合成した。Figure 3a, bには、塩化ナトリウム溶液中で沈殿法により合成したPBAおよびクエン酸ナトリウム溶液中で合成したPBAの放射光XRDパターンを示す。塩化ナトリウム共存下で合成した試料のXRDパターンは立方晶系の空間群 $Fm-3m$ で帰属可能であり(Figure 3a)、クエン酸ナトリウム溶液中で合成した試料のXRDパターンは単斜晶系の空間群 $P2_1/n$ で帰属可能であった(Figure 3b)。以降、塩化ナトリウム中で合成したPBAをc(cubic)-NaFeHCF、クエン酸ナトリウム中で合成した試料をm(monoclinic)-NaFeHCFと呼称する。リートベルト解析、ICP-AES、および熱重量分析(TGA)よりc-NaFeHCFおよびm-NaFeHCFの組成は $\text{Na}_{1.24}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.899}\square_{0.101}\cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ およ

び $\text{Na}_{1.82}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.962}\square_{0.038}\cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ と推定した。したがって、m-NaFeHCFはc-NaFeHCFと比較してナトリウムおよびアニオン空孔量が少ない組成であることがわかる。また、m-NaFeHCFは $200\text{ }^\circ\text{C}$ で真空乾燥することにより、空隙水が脱離して菱面体晶系(空間群R-3)に変化した。以降、無水NaFeHCFはr(rhombohedral)-NaFeHCFと表記する。リートベルト解析より、 FeC_6 八面体と FeN_6 八面体が協奏的に回転し格子体積がm-NaFeHCFと比較して約16%縮小していることが明らかになった。Figure 3d-fには、c-NaFeHCF、m-NaFeHCF、r-NaFeHCFのSEM像をそれぞれ示す。c-NaFeHCFは数十nm程度の非常に微細な粒子が見られたのに対して、キレート沈殿法で得られたm-NaFeHCFは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の立方体状の結晶粒からなり、1次粒子が大きく成長していた。また、r-NaFeHCFはm-NaFeHCFと同様の形状を示し、熱処理による粒子形態への影響は見られなかった。

Figure 4a-cはNaセルにおける各試料の充放電曲線を示す。Figure 4aに示すように、c-NaFeHCFは初回充電容量が 100 mAh g^{-1} 程度であり初回放電容量の 132 mAh g^{-1} と比較して小さかった、これはNaが欠損していることが原因である。一方、m-NaFeHCFは 186 mAh g^{-1} の初回充電容量と 156 mAh g^{-1} の初回放電容量を示し、c-NaFeHCFと比較して充電および放電容量が大きかった。これはアニオン空孔が少な

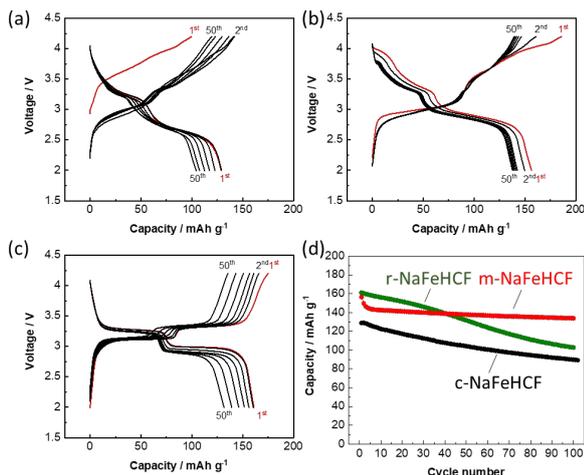


Figure 4. Charge-discharge curves of (a) c-NaFeHCF, (b) m-NaFeHCF, (c) r-NaFeHCF, and (d) their cycle performance in Na half cell filled with 1 M NaPF₆/EC:DEC.

く化学量論組成に近いレドックス活性なFe(II)の割合が多いことに由来すると考えられる。続いて、空隙水の影響について議論する。

Figure 4c に示すように、r-NaFeHCF は約 3.1 V と 3.3V 付近に明瞭な電位平坦部がみられ、m-NaFeHCF のスロープ状の充放電曲線と形状が大きく異なっていた。また、初回放電時の平均作動電圧は m-NaFeHCF が 3.14 V、r-NaFeHCF が 3.11 V であり、m-NaFeHCF のほうが 0.03 V 高い値を示した。**Figure 4 d** には m-NaFeFe-PB と r-NaFeHCF の 100 サイクルまでのサイクル特性を示す。m-NaFeFe-PB は初めの 10 サイクルで約 14 mAh g⁻¹ の容量減少がみられ、100 サイクル後では 140 mAh g⁻¹ 以上の容量を維持した。一方、r-NaFeHCF は連続的に容量が減少し、100 サイクル後は容量が 100mAh g⁻¹ 程度まで減少した。よって、空隙水を含む m-NaFeFe-PB は r-NaFeHCF よりも良好なサイクル特性を示すことがわかった。また、m-NaFeFe-PB と r-NaFeHCF では容量劣化の傾向が異なることから、容量劣化の機構が m-NaFeFe-PB と r-NaFeHCF で異なることが示唆された。

空隙水を含む m-NaFeHCF が r-NaFeHCF より良好なサイクル特性を示す原因を調べるために初回 Na 脱離過程の Ex situ 放射光 XRD 測定を行った。**Figure 5a** に m-NaFeHCF の Ex situ X 線回折図形を示す。3.15 V まで充電する

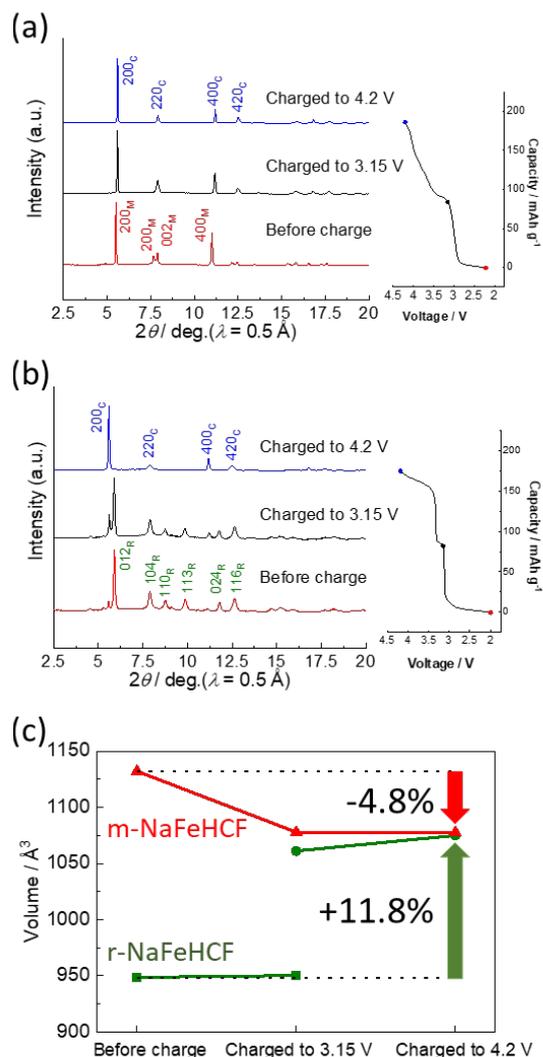


Figure 5. Ex situ synchrotron XRD pattern of (a) m-NaFeHCF, (b) r-NaFeHCF, and (c) volume change of m- and r-NaFeHCF during charge process.

ことで単斜晶系から立方晶系へと構造変化し、4.2 V 充電時も立方晶系を維持していた。一方、r-NaFeHCF は 3.15 V 充電時の主相は菱面体晶系であり、4.2 V まで充電することで立方晶系に構造変化した (**Figure 5b**)。 **Figure 5c** に、初回充放電過程における格子体積変化の m-NaFeHCF と r-NaFeHCF の比較を示す。初回充電における体積変化は m-NaFeHCF では-4.8% だったのに対し、r-NaFeHCF は+11.8% であり、m-NaFeHCF においてはナトリウム脱離に伴い格子が収縮するのに対して、r-NaFeHCF は格子が膨張し、その変化量が 2 倍以上であることがわかった。また、初回充放電の構造変化は完

全に可逆的であることを Ex situ XRD および Operando XRD から確認している. 以上の結果から, r-NaFeHCF の比較的大きな体積変化が, 容量劣化の原因と考えられる. 一方で, m-NaFeHCF においては結晶水が存在することで Na 挿入時の格子の大きな収縮を抑え, 格子の体積変化を抑制しているといえる. また, 我々は赤外分光法および Ex situ XRD から, m-NaFeHCF は 50 サイクル後にも結晶水が残存し, 単斜晶系が主相であることを確認した. このように, PBA へのナトリウムインサージョン反応に伴う構造変化は結晶水の有無によらず可逆的であるものの, 体積変化の違いにより電極の劣化挙動は異なることが明らかになった. ナトリウムイオン電池における PBA 材料の長期作動を実現するためには結晶水の量の制御および格子内で結晶水を安定化させ, 水の脱離を抑制することが重要である.

5. プルシアンブルー類似体の電気化学特性への脱挿入種の影響

PBA のオープン構造は Na^+ だけでなく, Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} などのイオンを脱挿入できる.²² そこで, 非水電解液中での異なるアルカリ金属インサージョンの電気化学特性を比較する. **Figure 6a** は, $\text{Li}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (LiMnHCF), $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (NaMnHCF), $\text{K}_{1.75}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.93}$ (KMnHCF), $\text{Na}_{1.80}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.93}$ (NaFeHCF), $\text{K}_{1.63}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.89}$ (KFeHCF) の Li, Na, K セル中における充放電曲線を示す. Na-および K-PBA は, キレート沈殿法で合成した. 一方, LiMnHCF は, 沈殿法では直接合成できないため, Liセルにおいて KMnHCF の電気化学的なイオン交換を経て合成した. **Figure 6a** において, LiMnHCF, NaMnHCF, および KMnHCF が, それぞれ 137, 140, 137 mAh g^{-1} という同程度の放電容量を示している. また, Mn-Fe 系 PBA の平均放電電圧は, Li, Na, K 電池でそれぞれ 3.5

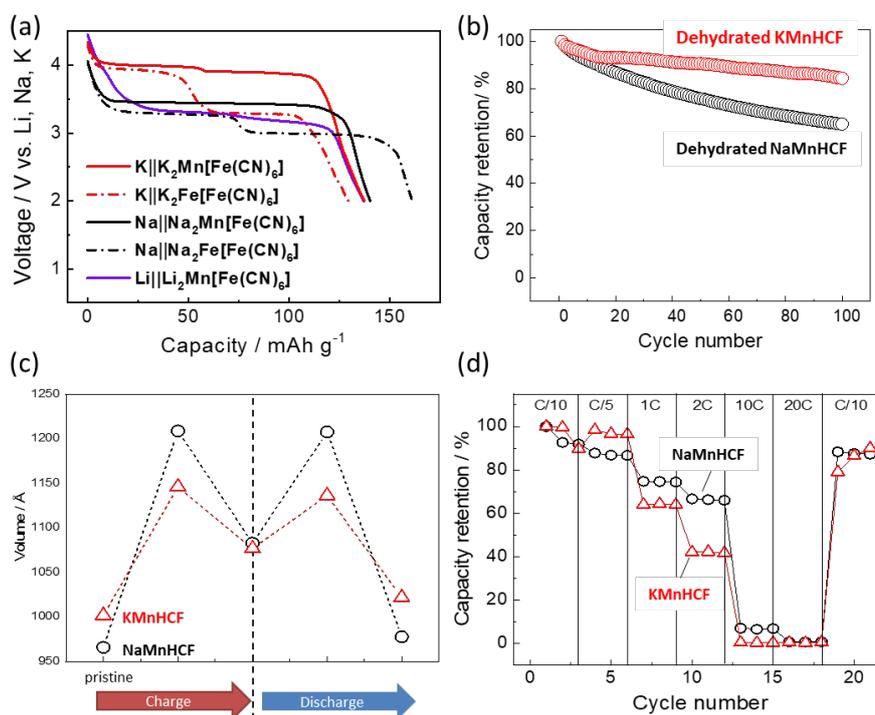


Figure 6. (a) Galvanostatic discharge curves of LiMnHCF, NaMnHCF, KMnHCF, NaFeHCF, and KFeHCF in nonaqueous Li, Na, and K cells, respectively. Reproduced with permission from ref 4. Copyright 2020 American Chemical Society. (b) Capacity retention of dehydrated NaMnHCF and KMnHCF in Na and K cells, respectively. (c) Volume change of MnHCF during Na and K insertion/extraction. (d) Rate performance of NaMnHCF and KMnHCF in Na and K cell, respectively.

V, 3.4 V (3.7V vs Li), 3.8 V (3.7V vs Li)であった。したがって、対極の E^0 を基に電位を補正して放電の反応電位を比較すると MnHCF への Na^+ および K^+ イオンの挿入電位は、Li よりも高いことが分かった。これは既報の DFT 計算の結果と対応している。²³ LiMnHCF, NaMnHCF, KMnHCF の比エネルギー密度は、Li, Na, K セルでそれぞれ 479, 476, 521 Wh (PBA-kg)⁻¹となった。これらの結果から、PBA は、特に KIB の高エネルギー密度化に有望な電極材料である。

Figure 6b は NaMnHCF と KMnHCF の無水物のサイクル特性の比較を示す。NaMnHCF と比較して、KMnHCF は 100 サイクルに渡って大きな容量を維持した。**Figure 6c** の体積変化の比較から分かるように、NaMnHCF が 25%の体積変化を示すのに対して、KMnHCF は 14%程度であり体積変化が小さいことが良好なサイクル特性の一因と推定される。この比較的小さな体積変化は、 K^+ イオンの半径が大きいこと、カチオン挿入時の格子収縮がナトリウムよりも小さいことに由来する。一方、**Figure 6d** に KMnHCF と NaMnHCF のレート特性の比較を示す。KMnHCF は NaMnHCF と比較して 1C 以上の高レートで容量の低下が顕著で、レート特性に劣ることが明らかになった。同様な結果が Pasta らのグループからも報告されており、²⁴ カリウムイオンとナトリウムイオンの拡散能の違いによると考えられている。さらに、Nazar らは KFeHCF の粒径と電気化学特性の相関を調査し、粒径が大きい PBA は粒径が小さな PBA と比較して小さな可逆容量しか示さないことが明らかにした。²⁵ 一方、カリウム含有 PBA はナトリウム含有 PBA に比べてアニオン空孔が少ない傾向にあり、さらにアニオン空孔量と粒径には強い負の相関があるためアニオン空孔量のカリウムイ

オン挿入反応への影響は未解明であった。²⁴ そこで我々は、粒径及びアニオン空孔量が異なる KMnHCF をキレート沈殿法および NaMnHCF からのイオン交換法によって合成し、これらがカリウムイオン挿入反応に与える影響を調査した。²⁶

6. 粒径とアニオン空孔がプルシアンブルー類似体のカリウムイオン挿入反応に与える影響

キレート沈殿法のキレート濃度を変更することで、粒径の異なる KMnHCF を合成し、Na 体からのイオン交換法によりアニオン空孔量の多い KMnHCF を合成した。0.2 および 1 M のクエン酸カリウム水溶液中でキレート沈殿法により合成した粒径の異なる試料は、それぞれ S (small)-KMnHCF, L (large)-KMnHCF と表記し、イオン交換ルートで得られたものを IE-KMnHCF と表記する。ICP-AES, リートベルト解析, TGA を組み合わせて、 K^+ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の空孔を含む化学組成を決定した。試料の組成は、S-KMnHCF が $\text{K}_{1.94}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1.0} \cdot 0.28\text{H}_2\text{O}$, L-KMnHCF が $\text{K}_{1.84}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99} \square_{0.01} \cdot 0.18\text{H}_2\text{O}$, IE-KMnHCF が $\text{Na}_{0.10}\text{K}_{1.58}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.85} \square_{0.15} \cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$ と推定された (**Table 1**)。推定された組成より、S-KMnHCF と L-KMnHCF にはアニオン空孔がほとんど含まれない一方で、IE-KMnHCF は約 15%のアニオン空孔を含むことが明らかになった。また、IE-KMnHCF の水和度が比較的大きいのは、アルカリ金属サイト空孔に水分子が取り込まれたためである。電池内部での結晶水の分解による容量劣化を防ぐため、すべての KMnHCF サンプルは 200°Cでの減圧熱処理によって完全に脱水している。

Figure 7a-c に SEM 像を示す。S-KMnHCF は約 100 nm の小さな粒子で構成されているのに対し、L-および IE-KMnHCF は約 1.5 μm と 10

Table 1. Chemical composition, primary particle size, and secondary particle size of the KMnHCF samples.

Sample name	Chemical composition	Primary particle [μm]	Secondary particle (D50) in NMP [μm]
S-KMnHCF	$\text{K}_{1.94}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1.0} \cdot 0.28\text{H}_2\text{O}$	0.1–0.3	1.58
L- KMnHCF	$\text{K}_{1.84}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99} \square_{0.01} \cdot 0.18\text{H}_2\text{O}$	1–5	2.89
IE- KMnHCF	$\text{Na}_{0.10}\text{K}_{1.58}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.85} \square_{0.15} \cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$	1–5	3.47

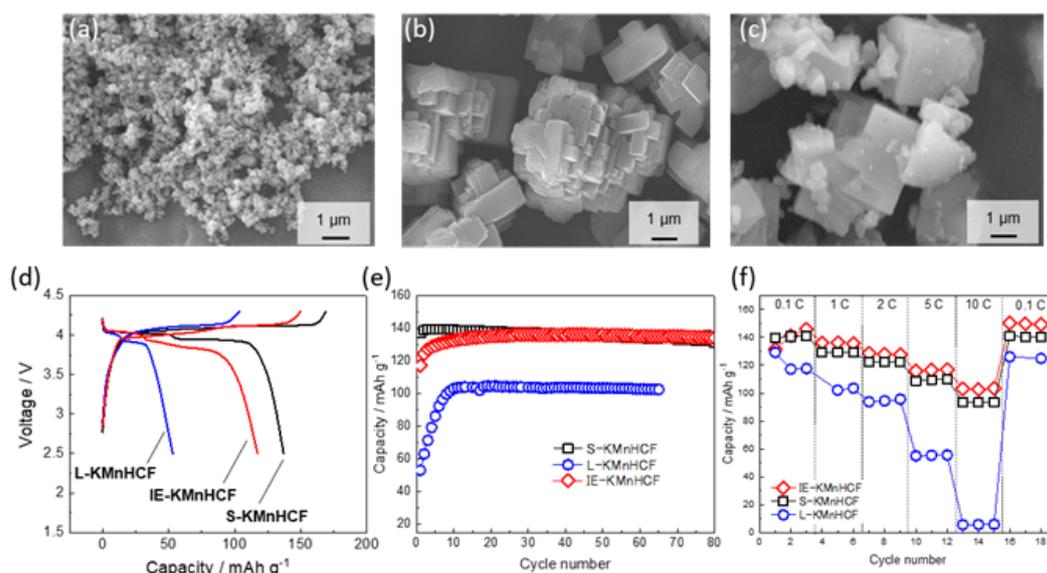


Figure 7. SEM images of (a) S-, (b) L-, (c) IE-KMnHCFs. (d) Initial charge-discharge curves of S-, L-, and IE-KMnHCFs and (e) their cycle performance. (f) Variations of discharge capacity charged at 0.1 C (15.5 mA g^{-1}) and discharged at different discharge current density. The initial charge of L-KMnHCF was conducted with constant current-constant voltage charge (4.3 V for 40 h). Reproduced with permission from ref 26. Copyright 2021 Wiley-VCH.

倍程度大きな粒子であることがわかる。したがって、我々は粒径およびアニオン空孔量が異なる PBA の合成に成功し、S-KMnHCF と L-KMnHCF の比較により粒径の影響を、L-KMnHCF と IE-KMnHCF の比較によりアニオン空孔の影響を調査した。Figure 7d は、合成した KMnHCF の初回充放電曲線を示す。まず、粒径の違いに着目すると、S-KMnHCF 電極は 137 mAh g^{-1} という大きな可逆容量を示したのに対し、L-KMnHCF 電極は 53 mAh g^{-1} と非常に小さな可逆容量を示した。S-KMnHCF に比べて L-KMnHCF の可逆容量が小さいことは、大きな粒径が KMnHCF への K^+ イオンのインサージョン反応を制限していることを示している。この結果は、KFeHCF や KMnHCF の過去の研究と一致しており、^{24, 25} 大きな粒子では K^+ イオンの拡散距離が長いことが原因であると考えられる。一方、L-と IE-KMnHCF の粒子の大きさがほぼ同じであるにもかかわらず、IE-KMnHCF 電極は 117 mAh g^{-1} という比較的大きな放電容量を示した (Figure 7d)。

Figure 7e は 3 つの KMnHCF 電極の放電容量の推移を示している。S-KMnHCF 電極は、50 サイクルで 135 mAh g^{-1} の可逆容量を維持して

おり、優れた容量維持率を示した。L-KMnHCF 電極は、初期の 10 サイクルで容量が連続的に増加し、 104 mAh g^{-1} に到達した後、50 サイクル後もその容量を維持していた (Figure 7e)。初期容量が 53 mAh g^{-1} と低く、その後容量が増加していることから、初期の遅い K^+ イオン脱離が容量を制限していると考えられる。実際、L-KMnHCF 電極は、電圧を 4.3 V で 40 時間保持する定電流 (CC)-定電圧 (CV) 条件で充電し、その後 CC 条件で放電すると、それぞれ 230 mAh g^{-1} と 122 mAh g^{-1} という大きな初期充電容量と放電容量を示した。大きな充電容量の一部は電解液分解に由来するものの、放電容量の増大は初期の充電で K^+ イオンを十分に脱離させることで多くの K^+ イオン挿入が可能になることを示している。

IE-KMnHCF の放電容量は、最初の 30 サイクルでわずかに増加して 136 mAh g^{-1} に達し、80 サイクル以上にわたって良好な容量維持率が得られた (Figure 7e)。この放電容量は L-KMnHCF よりも大きく、S-KMnHCF と同程度であった。さらに、3 極式セルにおいて、S-, L-, および IE-KMnHCF のレート試験を実施した。Figure 7f は、0.1~10C の異なる放電レートで放

電した際の放電容量の変化を示している. IE-KMnHCF 電極は, L-KMnHCF よりも優れたレート性能を示し, 小さな粒子からなる S-KMnHCF と同程度だった. したがって, アニオン空孔の存在が良好なレート特性に寄与していることがわかった.

これらのレート特性の違いの原因を明らかにするため, 電子伝導度測定および定電流間欠滴定法 (GITT) によるイオン拡散係数の算出を行った. L-および IE-KMnHCF の電子伝導度は, それぞれ 8.71×10^{-7} および $8.36 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ とほぼ同じであり, S-KMnHCF の電子伝導度は $1.63 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ とわずかに高いことが確認された. したがって, 電子伝導度は, IE-KMnHCF の優れたレート特性の主要因ではないと考えられる. 次に, GITT による KMnHCF 中の K^+ イオン拡散を評価した. **Figure 8a** は, 放電過程の GITT 曲線と, 3 種類の KMnHCF の異なる放電状態 (SOD) における拡散係数 (D) の計算結果を示している. 二相領域での拡散係数は見かけの拡散係数であるため, まず固溶体領域であるほぼ完全にカリウム化された状態

(SOD90-100%) の拡散係数を比較する. IE-KMnHCF の拡散係数は 10^{-12} – 10^{-11} の範囲にあり, L-および S-KMnHCF の拡散係数 ($\sim 10^{-12}$) よりも高かった. したがって, IE-KMnHCF はカリウムが挿入した相の K^+ イオンの拡散速度が速く, これが IE-KMnHCF の優れたレート特性に寄与していると考えられる. また, IE-KMnHCF は, S-および L-KMnHCF に比べて, プラトー領域で高い見かけの拡散係数を示した. この違いは, 相転移の影響によるものと考えられ, これもレート特性の違いの理由の一つと考えられる. さらに, IE-KMnHCF は, 約 3.85 V の低い電位プラトーを示し, S-KMnHCF および L-KMnHCF の電位よりも 0.1 V 低い値であった (**Figure 8a**). アニオン空孔が構造変化や酸化還元電位に及ぼす影響の解明は興味深い課題であり, さらなる調査が進行中である.

アニオン空孔がイオン拡散に与える影響を理解するために, アニオン空孔のない KMnHCF モデルとアニオン欠陥のある KMnHCF モデルを用いた密度汎関数理論 (DFT) 計算により, イオン拡散経路と拡散の活性化エネルギーを

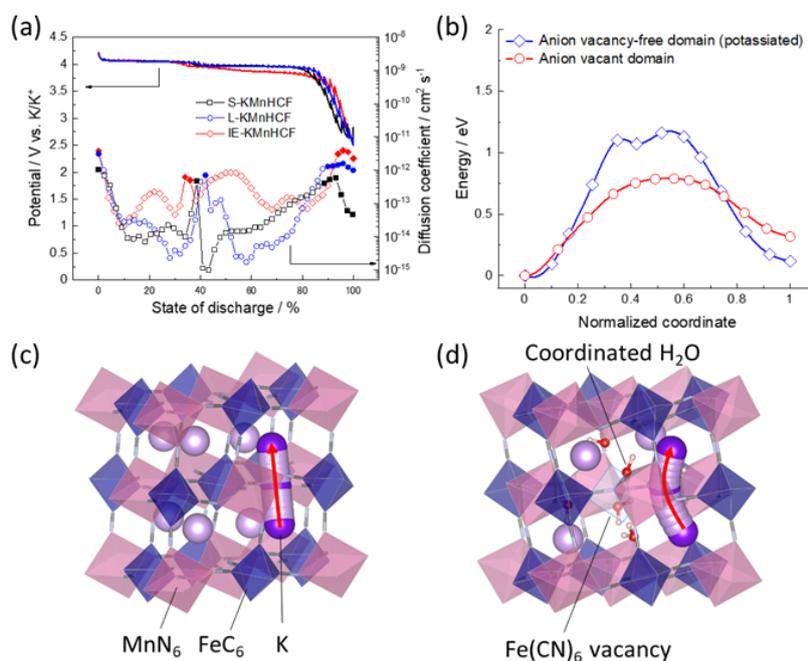


Figure 8. (a) GITT curves and calculated diffusion coefficient at the second discharge process. The open and filled plot symbols represent the diffusion coefficient for two-phase and solid-solution regions, respectively. (b) Migration energy barriers of the K^+ ion diffusion in the models of KMnHCF structures. Estimated migration paths in (c) anion vacancy-free and (d) anion defective domains of a potassiated phase. Reproduced with permission from ref 26. Copyright 2021 Wiley-VCH.

評価した (Figure 8b–d). 後者のモデルでは、アニオン空孔を 1/8 (12.5%) の割合で導入し、アニオン空孔に隣接した Mn(II) への配位水も考慮した。Figure 8c は、アニオン空孔のないモデルにおいて、計算された K^+ イオンの移動経路を示している。計算の結果、活性化エネルギーが 1.2 eV の直線経路がエネルギー的に有利であった。アニオン空孔含有モデルでは、Figure 8d に示すように、直線的な狭い経路を避けてアニオン空孔側の大きな空間に迂回した経路が有利であることがわかった。計算された活性化エネルギーは 0.8 eV で、Figure 8b に示すように、アニオン空孔のないモデルの 1.2 eV よりも低かった。以上の DFT 計算により、アニオン空孔のあるドメインでは、 K^+ イオンの拡散障壁が低く容易に拡散できることが明らかになった。一方、ナトリウム PBA においては空孔の少ない試料でも良好なレート特性が得られているだけでなく、DFT 計算による活性化エネルギーも低いことが報告されているため、ナトリウムイオンはアニオン空孔の有無によらず格子内を高速に拡散できる一方で、イオン半径の大きなカリウムイオンはアニオン空孔の存在が高速なイオン拡散に重要であると考えられる。²⁷

7. 今後の展望

これまで紹介してきたように、PBA は Fe や Mn といった資源が豊富な遷移金属の酸化還元により、比較的高い重量エネルギー密度や良好なレート特性が得られるため、ナトリウムおよびカリウム二次電池材料として有望である。中国の CATL が正極材料に PBA を用いたナトリウムイオン電池を商用化すると 2021 年 7 月に発表しており、今後も実用化に向けた研究開発が加速すると考えられる。実用化ならびにさらなる高性能化に向けては PBA の低い電子伝導性および結晶水による電池内への水分混入が課題である。PBA の低い電子伝導性の改善には炭素複合化が有効であるものの、PBA の分解温度は 300 °C 程度であり、熱処理による炭素複合化の適用には工夫が必要である。そのため、PBA に適した炭素複合化手法の開発が必要である。また、PBA に含まれる結晶水は充放電過程で

の脱離・分解によりクーロン効率の低下とセル内でのガス発生につながる。この課題解決には、PBA の結晶水量の低減または結晶水の脱離抑制が必要である。Na-PBA においては、 Na^+ イオンが組成式当たり 2 モル挿入した状態でも水分子が格子内に共存可能であるため吸湿性が強く、無水 PBA の利用には湿度管理の徹底が必要となる。一方、水分子が格子内で安定化する NaFeHCF ベースの材料を用いて空隙水を含む PBA を利用することも考えられる。Na 体と異なり K-PBA では、 K^+ イオンと水分子が結晶サイトに共存できないため、化学量論組成の K-PBA は吸湿性が低く脱水も容易である。一方、K-PBA は Na-PBA よりもイオン拡散が遅いことが示されており、化学量論的 K-PBA の電気化学特性を十分に引き出すためには微粒子化をはじめとした粒子形態の制御が重要である。それに対して、アニオン空孔を持つ非化学量論的 KMnHCF は優れたレート特性を示し、大粒径でも十分な K^+ イオン拡散を示す。K 量の低下と結晶水の増加という課題を解決できれば、非化学量論的 KMnHCF は 4 V 級カリウムイオン電池用正極材料として有望である。また、非化学量論的 PBA は組成および結晶構造が多様であるだけでなく、空孔配列も遷移金属種や合成方法によって異なるため材料探索の幅が非常に広く、今後の更なる研究が期待される場所である。

8. 謝辞

放射光 X 線回折測定は、SPring-8 BL02B2 において、高輝度光科学研究センター JASRI のご協力のもと実施した (No. 2016A1384)。本研究の一部は、JST A-STEP (No. JPMJTS1811)、文部科学省元素戦略プロジェクト (No. JPMXP0112101003)、JST CONCERT-Japan、JSPS 科研費 (No. JP20J13077, JP20H02849) の助成を受けて実施したものである。また、結晶構造の模式図は VESTA²⁸ を用いて作図した。ここに、関係各位に深謝いたします。

参考文献

1. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S.

- Komaba, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11636-11682.
2. C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil and S. Passerini, *Nat. Rev. Mater.*, **2018**, *3*, 18013.
 3. S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi and K. Kubota, *Electrochem. Commun.*, **2015**, *60*, 172-175.
 4. T. Hosaka, K. Kubota, A. S. Hameed and S. Komaba, *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 6358-6466.
 5. S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh and K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 3859-3867.
 6. N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada and S. Komaba, *Nat. Mater.*, **2012**, *11*, 512-517.
 7. Y. Hironaka, K. Kubota and S. Komaba, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 3693-3696.
 8. T. Hosaka, T. Shimamura, K. Kubota and S. Komaba, *Chem. Rec.*, **2019**, *19*, 735-745.
 9. X. Bie, K. Kubota, T. Hosaka, K. Chihara and S. Komaba, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 4325-4330.
 10. X. Bie, K. Kubota, T. Hosaka, K. Chihara and S. Komaba, *J. Power Sources*, **2018**, *378*, 322-330.
 11. X. Bie, K. Kubota, T. Hosaka, K. Chihara and S. Komaba, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 4325-4330.
 12. T. Masese, K. Yoshii, Y. Yamaguchi, T. Okumura, Z.-D. Huang, M. Kato, K. Kubota, J. Furutani, Y. Oriyasa, H. Senoh, H. Sakaebe and M. Shikano, *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 3823.
 13. Y. Lu, L. Wang, J. Cheng and J. B. Goodenough, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 6544.
 14. A. Eftekhari, *J. Power Sources*, **2004**, *126*, 221-228.
 15. K. Hurlbutt, S. Wheeler, I. Capone and M. Pasta, *Joule*, **2018**, *2*, 1950-1960.
 16. L. Wang, J. Song, R. Qiao, L. A. Wray, M. A. Hossain, Y. D. Chuang, W. Yang, Y. Lu, D. Evans, J. J. Lee, S. Vail, X. Zhao, M. Nishijima, S. Kakimoto and J. B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 2548-2554.
 17. P. Xiao, J. Song, L. Wang, J. B. Goodenough and G. Henkelman, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 3763-3768.
 18. J. Song, L. Wang, Y. Lu, J. Liu, B. Guo, P. Xiao, J. J. Lee, X. Q. Yang, G. Henkelman and J. B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 2658-2664.
 19. A. Rudola, K. Du and P. Balaya, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, A1098-A1109.
 20. Y. You, X.-L. Wu, Y.-X. Yin and Y.-G. Guo, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 1643.
 21. T. Hosaka, X. Bie, K. Kubota and S. Komaba, presented in part at the The 18th International Meeting on Lithium Batteries, Chicago, U.S.A., 06/21, 2016.
 22. R. Y. Wang, B. Shyam, K. H. Stone, J. N. Weker, M. Pasta, H.-W. Lee, M. F. Toney and Y. Cui, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1401869.
 23. C. Ling, J. Chen and F. Mizuno, *J Phys Chem C*, **2013**, *117*, 21158-21165.
 24. M. Fiore, S. Wheeler, K. Hurlbutt, I. Capone, J. Fawdon, R. Ruffo and M. Pasta, *Chem. Mater.*, **2020**, *32*, 7653-7661.
 25. G. He and L. F. Nazar, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 1122-1127.
 26. T. Hosaka, T. Fukabori, H. Kojima, K. Kubota and S. Komaba, *ChemSusChem*, **2021**, *14*, 1166-1175.
 27. Y. You, H.-R. Yao, S. Xin, Y.-X. Yin, T.-T. Zuo, C.-P. Yang, Y.-G. Guo, Y. Cui, L.-J. Wan and J. B. Goodenough, *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 7243-7248.
 28. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, *44*, 1272-1276.