

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 24 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02840

研究課題名(和文) 対極電位から再考するマグネシウム二次電池負極としての黒鉛の可能性

研究課題名(英文) Feasibility Studies of Graphite as a Negative Electrode Material for Mg-Ion Batteries: Reconsideration from the Potentials of Counter Electrodes

研究代表者

清水 雅裕 (SHIMIZU, Masahiro)

信州大学・学術研究院工学系・助教

研究者番号：90780601

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：資源制約を受けない蓄電池デバイスとして、マグネシウム二次電池が近年注目を集めている。その重量または体積当たり理論容量が大きいことから、負極材料に関する研究はMg金属にはほとんど限定される。研究代表者は従来のリチウム二次電池(LIB)に使用されている黒鉛に着目し、その二次電池負極材料としての可能性を検証した。その結果、LIBのようにLiイオンが単体で層間に挿入されるのとは異なり、溶媒をとまう形での挿入が認められた。挿入反応に対する脱離の可逆性については未だ電位ヒステリシスに関する課題があるものの、約200 mA h g⁻¹の可逆容量を得ることに成功し、負極材料としての可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マグネシウム二次電池におけるMg金属負極の析出-溶解(充放電)の可逆性を高めるうえではハロゲン化物を電解液に含む系が多く、蓄電池デバイスの構成要素である集電体などを腐食する懸念がある。本研究で見出した黒鉛電極の充放電(Mgイオンの共挿入)反応においては、溶媒には選択肢が限られるものの、Mg塩には腐食性を示さない塩化物を必要とせずデバイス構築においては利点があるものと考えられる。また、仮に黒鉛を電極活物質として利用することができれば、従来のLIBの生産プロセスをそのまま踏襲することができ、学術的だけでなく産業的にも意義があるだろう。

研究成果の概要(英文)：Rechargeable Mg-ion batteries which are independent of Li have attractive much attention as a next-generation energy device. This is motivated by the high theoretical capacity and the element abundance of Mg (2205 mA h g⁻¹/3832 mA h cm⁻³). There are few reports on the use of graphite as a negative electrode material even when its scope is expanded to include not binary but ternary Mg-graphite intercalation compounds (GICs). In this work, we studied the electrochemical formation of Mg-GICs in DMF-based electrolytes to achieve a capacity of 180 mA h g⁻¹ by reversible intercalation/deintercalation of solvated Mg²⁺. In addition, we focused on size and donor number of solvent and investigated the solvent effect on the formation of ternary Mg-GICs. It was found that Mg ions encapsulated by 15-crown-5-ether or 18-crown-6-ether were inserted into graphite interlayers in EC:DEC and DME-based electrolytes, respectively.

研究分野：電気化学・材料化学・溶液化学

キーワード：黒鉛層間化合物 多価カチオン電池 弱配位性電解液 ラマン分光解析 配位子 エレクトロクロミック

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

リチウム資源に依存しない次世代蓄電池デバイスの1つとして、Mg 二次電池の開発に高い関心が寄せられている。その負極材料に関する研究に焦点を当てると、そのほとんどが Mg 金属に限定される。Mg は充電時に針状成長しないため、Li 金属負極で懸念されるような内部短絡や電池の熱暴走という課題を根本的に回避できる。これに加え、Mg 金属は高い理論容量 (2205 mA h g⁻¹, 3830 mA h cm⁻³) を示すことから、有望な負極材料として注目を集めている。しかしながら、電解液の分解などにより金属表面が不働態化されるため、充放電における Mg の可逆的な析出-溶解反応を繰り返し起こすことは容易ではない。また、Mg の電気化学的な析出においては、同じ多価カチオンである Zn, Ca, Sn などとは異なり、溶媒の選択が限られている。そのため、電解質溶媒・塩の組成検討に研究が一極化している現状である。現行のリチウムイオン電池 (LIB) 負極材料である黒鉛に関する研究例がほとんど存在しないのは、これを適用しても Li⁺とは異なりイオン単独で Mg²⁺は黒鉛層間に挿入 (充電) されないからと推察される (図1)。

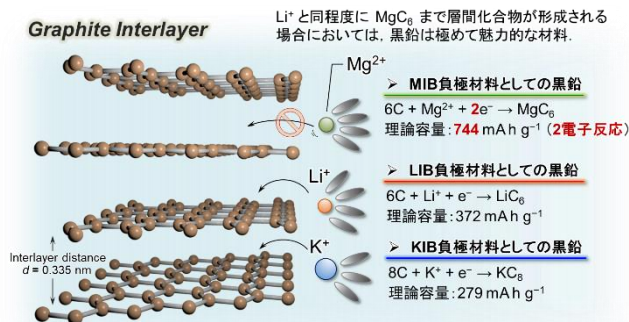


図1 黒鉛電極の充電反応の模式図。
電荷移動担体：(上) Li⁺，(下) Mg²⁺。強いルイス酸を示す Mg²⁺ はルイス塩基である溶媒分子からの脱溶媒和反応が進行しにくく、黒鉛層間化合物の形成が生じない。

2. 研究の目的

仮に、Mg²⁺を Li⁺と同様に MgC₆の組成まで黒鉛層間に挿入することができれば、一度に2つの電子が動くため LIB 系の2倍の容量 (744 mA h g⁻¹) を得ることができ、この電気化学反応への挑戦は極めて魅力的な課題といえる。そこで本研究では、黒鉛を中心とするインターカレーション材料の可能性を改めて検証するとともに、高エネルギー密度化に資する Mg 二次電池負極材料の創製に挑戦した。最近、応募者は試験条件を見直すことで、Mg²⁺の共挿入反応が進行することを最近見出した。当初は、黒鉛層間への Mg²⁺単独挿入をターゲットとしていたが、溶媒和イオン挿入にまで視野を広げ、その電気化学的挙動の詳細を追跡することにした。

3. 研究の方法

三極式電気化学セル (図2) を用いて、種々溶媒を用いた電解液において、対極の電位を監視しながら Mg の溶解反応が十分に進行するまで電流を印加し続け、Mg²⁺貯蔵特性を再検証した。黒鉛電極の電位を卑側に掃引し、その構造変化を X 線回折および電子顕微鏡観察から検討した。また、二次電池負極としての可能性を検証することを目的として、定電流充放電試験も実施した。共挿入反応の進行については、crown ether を活用し活性種である溶媒和 Mg²⁺の嵩高さを考慮した。

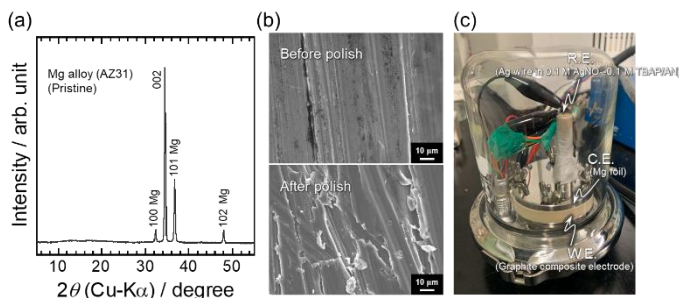


図2 (a, b) 電気化学セル構築に使用した Mg 合金 (AZ31) の XRD パターンおよび電子顕微鏡像。(c) 三極式電気化学セル:セル内に大気が混入する可能性を考慮して、Ar 雰囲気グローブボックス中でセルを構築した後に真空チャンバー内にセルを設置した。

4. 研究成果

従来型のリチウム二次電池の電解液溶媒に用いられる EC:DEC (ethylene carbonate/diethyl carbonate) に対して Mg 塩 [Mg(TFSA)₂: Magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide] を溶解し、これを黒鉛電極に対して適用しても可逆的な還元・酸化応答は得られない。そこで溶媒のドナーナンバーに着目し、EC:DEC 以外に 2-MeTHF (2-methyltetrahydrofuran), DME (1,2-dimethoxyethane), DMF (N,N-dimethylformamide), DMSO (dimethyl sulfoxide) を検討した。その結果、環状などの嵩高い分子を含む場合ではほとんど電流応答が得られなかったものの、鎖状系では還元に対応する酸化応答も認められた。EC や 2-MeTHF などの嵩高い分子が Mg²⁺に溶媒和する系においてレドックスが見られないことを鑑みると、DME, DMF, DMSO において見られた電流応答が Mg²⁺単

独ではなく、溶媒分子に取り囲まれた状態の Mg^{2+} が黒鉛層間に挿入-脱離したことが予想された。換言すると、溶媒和 Mg^{2+} の挿入-脱離において、その溶存種が高濃度の場合には層間への挿入反応（共挿入）が進行しないものと推察される（図 3）。

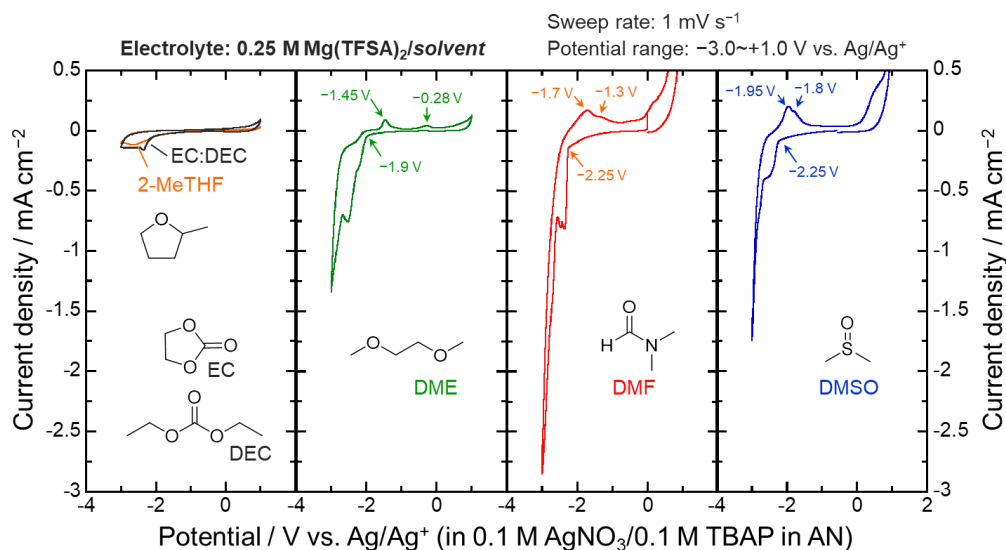


図 3 黒鉛電極のサイクリックボルタグラム。電解液：0.25 M $Mg(TFSA)_2/solvent$ 。EC:DEC および 2-MeTHF を適用しても可逆的な還元・酸化応答は得られなかった。

その電流応答が電解液の還元分解または共挿入反応かを完全に判別できていないものの、 Mg 最も大きい還元・酸化応答電流が認められた DMF を溶媒とする系において、その黒鉛層間化合物が形成される挙動を調査した（図 4a）。二次電池負極材料の電気化学挙動を調査するうえでは、対極にゲストイオン種の金属（リチウム二次電池の場合では Li 金属）が使用される場合が多く、その試験の下限電圧は $0 V$ 以上に設定される。これは、 $0 V$ 以下においてそのゲストイオンの還元により金属の析出を招くことを避けるためである。電流密度 $7.44 mA g^{-1}$ の定電流条件において、黒鉛電極に $250 mA h g^{-1}$ の充電または放電容量を与えた際の Mg 合金（AZ31）対極の電位を Fc/Fc^+ に対してモニタリングすると（図 4b），黒鉛電極の還元時には対極電位が最大で $2 V$ 程度も変化することが分かる。電気化学測定において、参照極を含む三極式セルを用いるのが当然ではあるが、特に Mg 系では電位制限を設けた試験において参照極の重要さがうかがえる。試験の簡略化の都合上、ここでは定電流印加時の黒鉛電極の X 線回折（XRD）パターンを測定し黒鉛層間化合物の形成挙動をモニターした（図 4c）。

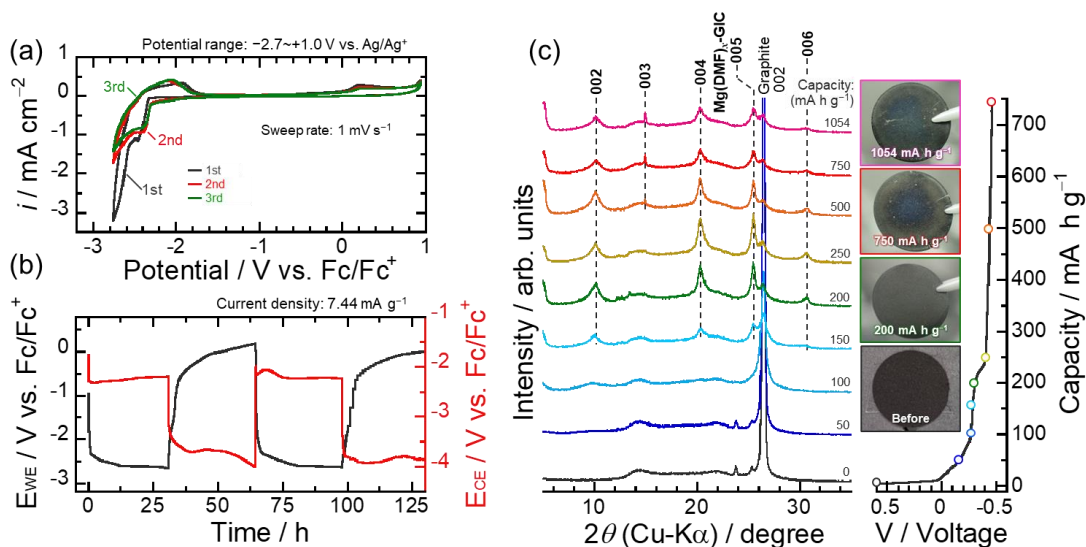


図 4 (a) $Mg(TFSA)_2/DMF$ における黒鉛電極のサイクリックボルタモグラム ($0.5 M$)。 (b) 充放電容量を $250 mA h g^{-1}$ に設定した最の黒鉛電極および対極 (Mg 合金) の電位変化。 (c) (b)試験時における黒鉛電極の XRD パターン。

充電容量が 150 mA g^{-1} を超えたところで黒鉛の積層構造を示す 002 回折のピーク強度が減少し、 $20.4, 25.5, 30.6^\circ$ に黒鉛層間化合物の形成に基づく複数の回折ピークの出現を確認した。また、 250 mA g^{-1} に到達した時点で黒鉛の 002 回折のピーク強度は著しく減少し、 500 mA g^{-1} 以上の容量を与えた段階で黒鉛が青色を帯びた。Lerner らの気相合成法による三元系黒鉛層間化合物の検討において (W. Xu, M. M. Lerner, *Chem. Mater.*, **30** (2018) 6930–6935.), ethylenediamine を配位子とする Mg^{2+} の共挿入により黒鉛が青色を呈することを報告されており、このことから研究代表者らの系においても、層間への挿入種は溶媒和された Mg^{2+} であることが示唆された。青色を呈した時点における黒鉛層間の拡張距離は 10.87 \AA であり、元の層間間隔である 3.35 \AA を考慮すると、挿入イオン種は Mg^{2+} 単独ではなく $[\text{Mg}(\text{DMF})_n]^{2+}$ である可能性が大きい。ラマン分光解析の結果、電解液バルク中では、6 分子の DMF が Mg イオンに溶媒和していることを確認しており、層間拡張距離がこの溶存イオン種のサイズに匹敵することも共挿入反応が進行したことを示している。さらに、定電流条件下において 250 mA h g^{-1} の充電および放電を行う前後の黒鉛電極の断面走査型電子顕微鏡像をみると、充電時にその活物質層が少なくとも 1.33 倍にまで膨張しており (図 5a)、放電後にはグラフェンシートの積層構造が乱れていた (図 5b)。電極膨張度合いが極めて大きいことと、1 価のアルカリ金属イオンである Li^+ や K^+ が単独で挿入–脱離した際よりも積層構造の秩序性が低下していたことも含めると、溶媒和 Mg イオンの挿入が多角的に支持される。これらの定電流印加を行った試験において、印加した容量全てが黒鉛層間化合物の電気化学形成に消費されているかは現段階でも明らかではないが、例えば 250 mA h g^{-1} の容量は C_6 に対して 0.34 mol の Mg^{2+} に相当する。このような溶媒分子をとともなう共挿入反応とそれに基づく三元系黒鉛層間化合物の形成は、DMSO においても進行することを確認している。ただし、 Mg 金属負極の析出–溶解が可能な Grignard 溶液 ($1 \text{ M CH}_3\text{MgBr/THF}$) においては、これらの共挿入反応は進行せず、 Mg 金属が析出するのみであり (図 6)、共挿入反応において溶媒および対アニオンがもたらす効果の解明が今後必要である。

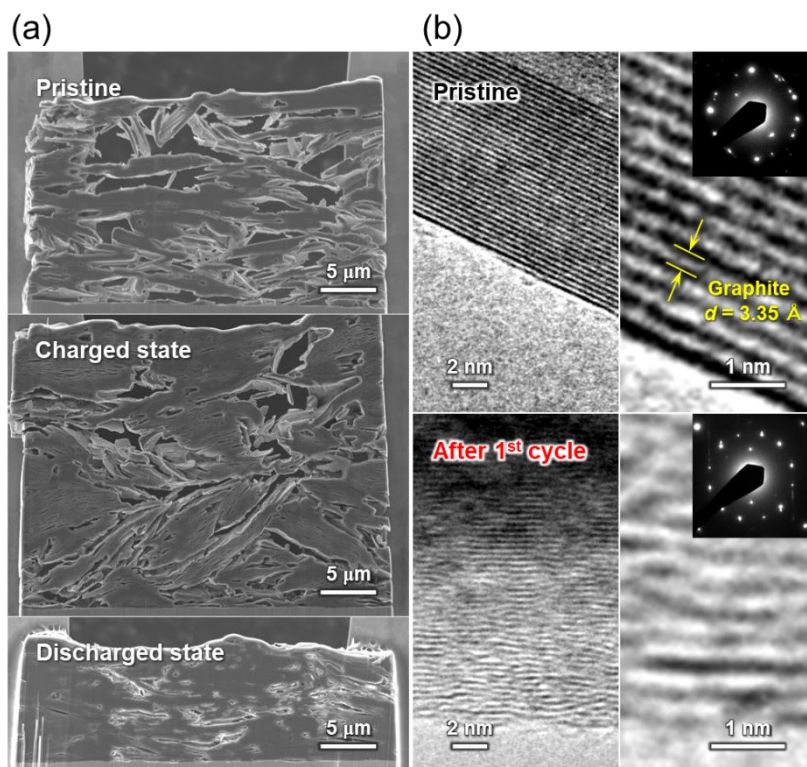


図 5 充電–放電 (溶媒和 Mg^{2+} 挿入–脱離) 容量を 250 mA h g^{-1} に設定した際の黒鉛電極 (a) 走査型電子顕微鏡像および (b) 透過型電子顕微鏡像。

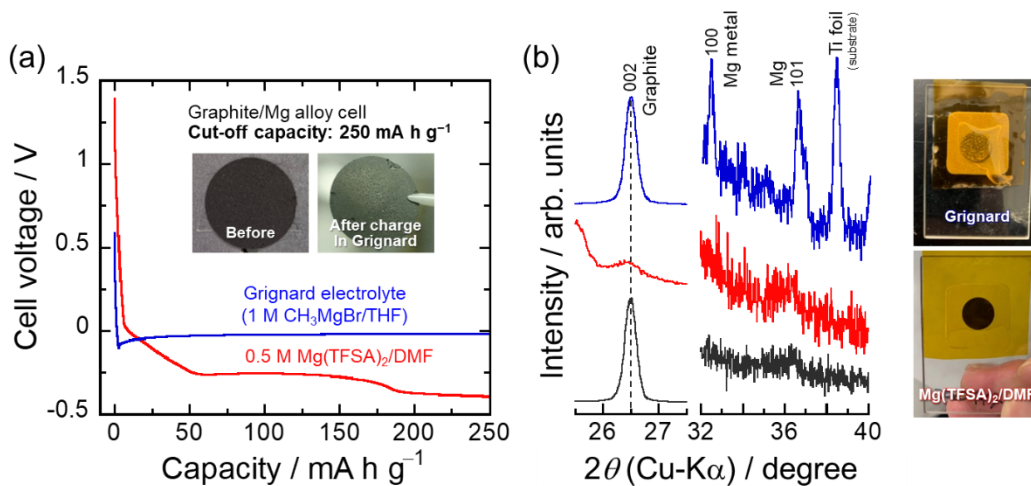


図 6 (a) 1 M $\text{CH}_3\text{MgBr}/\text{THF}$ 溶液中における黒鉛電極の充電挙動. (b) 充電容量: 250 mA h g^{-1} に至った段階における黒鉛電極の XRD パターン.

上述のように、 Mg^{2+} の溶存状態が共挿入の可否に大きく影響することが示されたため、金属イオン包摂能を持つクラウンエーテルの添加効果を検討し、嵩高さに焦点を当て、黒鉛層間化合物の電気化学形成挙動を検討した。12-crown-4ether, 15 crown-5ether, 18-crown-6ether のそれぞれを電解液に Mg 塩と等モル添加し、主溶媒の影響も再度検討した (図 7)。

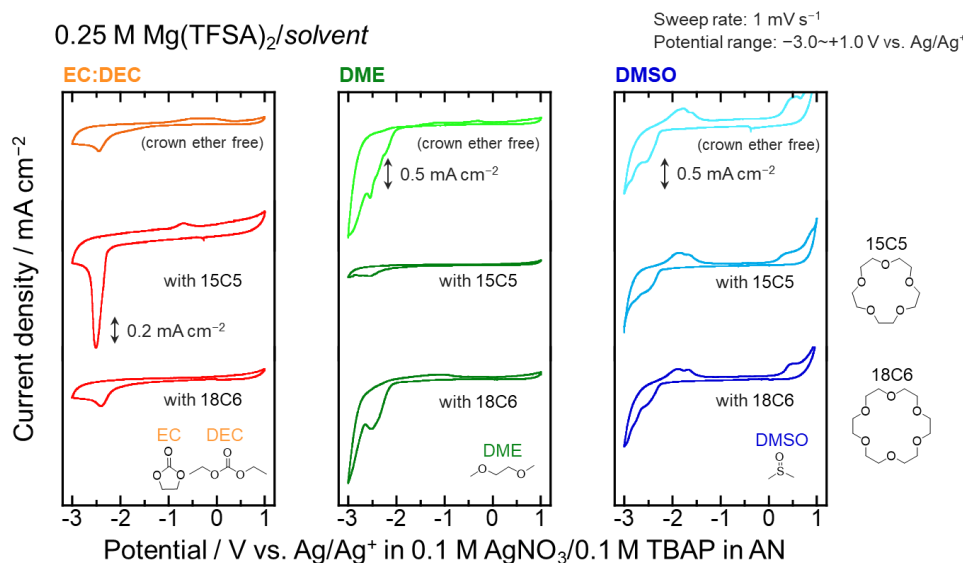


図 7 0.25 M $\text{Mg}(\text{TFSA})_2/\text{solvent}$ に対し 15C5 または 18C6 を添加した電解液中における黒鉛電極のサイクリックボルタモグラム.

12C4 を添加した系では、いずれの場合でも特に CV 挙動に変化は見られなかった。EC:DEC 系ではほとんど電解液の分解しか確認されなかったのに対し、15C5 を添加した系のみ、黒鉛層間への挿入-脱離反応とみられる還元酸化応答が顕著に変化した。また、DME の系では、18C6 を添加した際に同様に応答が見られた。DMSO の系では crown ether の添加前後で大きな変化は確認されなかった。これらのことから、crown ether の添加により、 Mg^{2+} の溶存状態が変化した系では黒鉛層間への溶媒和 Mg^{2+} の挿入反応が進行しやすくなるものと推察される。熱重量分析から、EC:DEC では 15C5、DME の系では 18C6 を添加した際に電解液全体の熱的安定性が向上していること、さらにラマン分光解析からこれらの crown ether の振動が確認されなかったことから、これらの電解液系において配位子が crown ether に置き換わったものと推察される。これらの系では、三元系層間化合物の形成が認められ、 Mg^{2+} の嵩高さが重要な因子であることが分かった。 Mg^{2+} 単独挿入ではないものの、黒鉛の Mg 二次電池負極としての可能性を示すことができた。実際に蓄電池に用いることを考慮すると、脱離 (放電) 時の電位ヒステリシスが課題であり、黒鉛層間中における Mg^{2+} の拡散について更なる検討が必要である。また、本研究で得られた知見を他の多価カチオン二次電池の開発に繋げたい。

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 2件）

1. 著者名 M. Shimizu, K. Kimoto, A. Kikuchi, T. Taishi, S. Arai	4. 巻 2
2. 論文標題 Lithiation/delithiation of silicon heavily doped with boron synthesized using the Czochralski process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Energy Advances	6. 最初と最後の頁 813 ~ 819
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3YA00021D	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 M. Shimizu, K. Kimoto, T. Kawai, T. Taishi, S. Arai	4. 巻 4
2. 論文標題 Dopant Effect on Lithiation/Delithiation of Highly Crystalline Silicon Synthesized Using the Czochralski Process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 7922 ~ 7929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c01192	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 M. Shimizu, A. Nakahigashi, S. Arai	4. 巻 23
2. 論文標題 Intercalation/deintercalation of solvated Mg ²⁺ into/from graphite interlayers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 16981 ~ 16988
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP02895B	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 M. Shimizu, Y. Sugiyama, M. Horita, K. Yoshii, S. Arai	4. 巻 9
2. 論文標題 Cation Structure Effects on Zinc Electrodeposition and Crystallographic Orientation in Ionic Liquids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 e20220001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.202200016	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 M. Shimizu, T. Koya, A. Nakahigashi, N. Urakami, T. Yamakami. S.Arai	4. 巻 124
2. 論文標題 Kinetics Study and Degradation Analysis through Raman Spectroscopy of Graphite as a Negative-Electrode Material for Potassium-Ion Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 13008 ~ 13016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c03020	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 M. Shimizu, K. Yamaguchi, H. Usui, N. Ieji, T. Yamashita, T. Komura, Y. Domi, T. Nokami, T. Itoh, H. Sakaguchi	4. 巻 167
2. 論文標題 Piperidinium-Based Ionic Liquids as an Electrolyte Solvent for Li-Ion Batteries: Effect of Number and Position of Oxygen Atom in Cation Side Chain on Electrolyte Property	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 70516
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ab6a89	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16件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 清水雅裕, 杉山祐輔, 新井 進
2. 発表標題 室温溶融塩中における Zn 析出におよぼすカチオン構造効果
3. 学会等名 日本材料科学会 2021年度学術講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水雅裕
2. 発表標題 レアメタルに依存しない次世代蓄電デバイスの開発
3. 学会等名 信州大学「エンジニアのための教養講座2021」 ~ "SDGs"・"DX"を学ぼう、始めよう ~ (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中東惇仁, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 Mg ²⁺ -黒鉛層間化合物の電気化学的合成と挿入 - 脱離挙動
3. 学会等名 第11回日本化学会 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河合琢也, 清水 雅裕, 新井 進
2. 発表標題 Sn系化合物の電気化学的Mg吸蔵 - 放出挙動
3. 学会等名 第11回日本化学会 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水雅裕, 杉山祐輔, 新井 進
2. 発表標題 室温熔融塩中におけるZn析出-溶解反応におよぼすカチオン構造効果
3. 学会等名 第11回日本化学会 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉山祐輔, 清水 雅裕, 吉井一記, 新井 進
2. 発表標題 イオン液体中におけるZn電析の析出挙動におよぼすカチオン構造修飾効果
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉山祐輔, 清水 雅裕, 新井 進
2. 発表標題 イオン液体中におけるZnの析出挙動におよぼすカチオン構造修飾効果
3. 学会等名 2021 年 電気化学会 東海支部-東北支部合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中東惇仁, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 Mg ²⁺ - 黒鉛層間化合物の電気化学形成と脱挿入挙動
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田頭和貴, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 金属カチオンフリー水系電解質中における黒鉛層間へのアミドアニオンの電気化学的挿入
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 マグネシウム二次電池負極としての黒鉛の可能性に関する検討
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土金滉希, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 Na含有二元塩水溶液中におけるZnの析出形態制御と水系二次電池への応用
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西田大亮, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 酸化物の電気化学的H ⁺ 吸蔵 - 放出とプロトン型二次電池への展開
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Ishida, M. Shimizu, K. Tagashira, S. Arai
2. 発表標題 Graphite as a Positive Electrode Material for Aqueous Zn-based Rechargeable Batteries
3. 学会等名 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Ishida, M. Shimizu, H. Kamisuki, K. Tagashira, S. Arai
2. 発表標題 EQCM Analysis of Zn Negative Electrode during Deposition/Stripping Processes
3. 学会等名 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Kikuhara, M. Shimizu, S. Arai
2. 発表標題 Development of Ag/CNT Films As Electrical Connectors Using a Cyanide-Free Electroplating Bath
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 喜本航平, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 Czochralski法により作製した不純物含有Siの電気化学的Li吸蔵 - 放出特性
3. 学会等名 2020年度ヤングエレクトロケミスト研究会・光電気化学研究会 (電気化学会・東海支部)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 清水雅裕	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 2
3. 書名 化学, 注目の論文「リチウムを使わない次世代の二次電池: 電気化学デバイスにおけるキャリアイオンの多様性」	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>清水雅裕 https://masahiros0310.wixsite.com/masahiro-shimizu 清水雅裕 (応用電気化学研究室) https://www.electrochem-sm.org/ 清水雅裕 (SOAR研究者総覧) http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.gCKVbUkh.html</p>
--

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
研究協力者	中東 敦人 (Nakahigashi Atsuhito)	信州大学大学院総合理工学研究科	
研究協力者	田頭 和貴 (Tagashira Kazuki)	信州大学大学院総合理工学研究科	
研究協力者	杉山 祐輔 (Sugiyama Yusuke)	信州大学大学院総合理工学研究科	
研究協力者	河合 琢也 (Kawai Takuya)	信州大学大学院総合理工学研究科	

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