

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02842

研究課題名(和文) 高濃度水溶液を利用した水系アニオンGICの創製と蓄電デバイスへの展開

研究課題名(英文) Development of Anion GICs Using Highly Concentrated Aqueous Solutions and Their Application to Energy Storage Devices

研究代表者

宮崎 晃平 (Kohei, Miyazaki)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10512783

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：元素戦略的な観点から、コバルトやニッケルなどを含まない蓄電池用正極を構築することが求められている。また、蓄電池の安全性を高めるために、水溶液を電解液に用いることが望ましい。これらの課題を解決するアプローチとして、アニオンを黒鉛材料に挿入したグラファイト層間化合物であるアニオンGICを用いて、蓄電池正極を構築することを目指した。特に酸化耐性が高い、フッ素含有アニオンを挿入種を検討した結果、鎖長の長いアニオンは挿入後に黒鉛層間に残存しやすく、挿入脱離の可逆性を損なうことが明らかになった。これらの結果は、アニオンGICを蓄電池材料として用いる際に、アニオン種の適切な選択に有効な知見を与える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アニオンGICを利用した正極活物質は、元素戦略的に有利であるだけでなく、有機溶媒に起因する環境負荷や製造コストを低減することが期待されている。しかし、挿入種であるアニオンに幅広い選択肢があり、どのような観点で選択すれば良いか、というクライテリアが確立されていない。本研究で得られた知見は、アニオンの鎖長が充放電反応において、可逆性に大きな影響を与える因子であることを明らかにするものであり、新たな蓄電池反応として期待されているアニオンGICの性能向上につながる成果である。

研究成果の概要(英文)：From an elemental strategic point of view, there is a need to construct cathodes for rechargeable batteries that do not contain cobalt or nickel. In addition, to enhance the safety of batteries, it is desirable to use an aqueous solution as the electrolyte. As an approach to solve these problems, this study aimed to construct a battery cathode using an anionic GIC, a graphite intercalation compound in which anions are inserted into graphite material. The insertion species of fluorine-containing anions, which have particularly high oxidation resistance, were investigated, and it is found that anions with long chain lengths tend to remain in the graphite interlayer after insertion, impairing the reversibility of intercalation/deintercalation. These results provide useful insight into the proper selection of anion species when using anionic GICs as battery materials.

研究分野：電気化学

キーワード：蓄電池 グラファイト層間化合物 アニオン

1. 研究開始当初の背景

大型蓄電池による電力貯蔵は、供給変動のある自然エネルギーを有効活用する持続的社会的実現に向けた必要不可欠な技術である。優れた大型蓄電池には、現行リチウムイオン電池を凌駕する性能が求められており、そのために材料レベルでの革新が必要である。そこで、蓄電池の新たな技術が必要である。しかし、コスト・環境負荷の大きな非水溶媒を用いた電池研究に偏重しており、水溶液を利用した新規電極反応に関する研究は極めて少ない。

しかし、水は溶媒の熱力学的な限界である電位窓が狭く、電池の作動電圧が低く制限される点最大の問題である。そこで、水への溶解度が非常に高いリチウムイオンを含む有機アニオン塩の水溶液が大きな関心を集めており、高濃度化によって電位窓の限界を突破することが知られている。水の電位窓 (1.23 V) を超える高い耐久性を有する高濃度水溶液は、水系蓄電池の高電圧化を可能にする新規水溶液電解質である。非水溶媒を使用しなければ達成できなかった高電圧化が高濃度水溶液を用いることで可能になり、水系蓄電池が新たな発展を迎えている。

一方で、大いに期待されている高濃度水溶液の蓄電デバイスへの展開は、Li や Ni、Co などのレアメタルを含む既存の蓄電池材料を利用した適応例に限られており、とりわけ高濃度水溶液に溶解している多量の有機アニオンを活用した電極反応を構築するには至っていない。Li や Na などのアルカリ金属カチオンに比べて、有機アニオンは有機化合物であるため、設計の自由度が高く、サイズや構成元素などを合成によって制御可能である。また、近年では有機合成の技術進歩に伴って、様々な種類の有機アニオンが合成されており、多様性に富む。そのため、高濃度の有機アニオンを利用した新たな水系電極反応の開拓が強く求められる。

2. 研究の目的

本研究では、上述のように強く希求されている高濃度水溶液の特性を生かした電極反応として、グラファイトへの有機アニオンの挿入・脱離を利用した新原理に基づく電極系を検討する。研究代表者らは、予察的な検討によって、通常 (1 mol kg⁻¹ 程度) の水溶液では、酸化還元に伴ってグラファイトに変化はないが、高濃度 (15 mol kg⁻¹ 以上) ではアニオンが電気化学的な酸化・還元に伴って挿入・脱離する異常な現象 (水系アニオン GIC) が発現することを初めて確認している。しかし、「どのような状態の有機アニオンが水系アニオン GIC に利用できるのか?」、「アニオンの挿入量を制御する因子はなにか?」など、発現機構の詳細な検討と蓄電デバイスへの広範な展開は皆無である。高濃度水溶液の特異な物性に着目しながら、水系アニオン GIC の発現機構解明と、それに基づく蓄電デバイスの設計指針創出が核心的な問いである。

アニオンの電気化学的な挿入・脱離現象を引き起こす水溶液となる電解質材料の広範な探索を行い、反応に影響を及ぼす因子の抽出、およびアニオン移動現象の一般化・体系化を行う。同時に、ラマン分光測定等を用いて構造的な変化を電気化学反応の最中に解析する「その場」測定を駆使して、電極と水溶液の界面構造の因子による発現機構を解明する。また、広範な電解質材料の候補から、アニオン移動反応に適した化合物を選択すると共に、革新的蓄電デバイスへの応用展開を行う。

3. 研究の方法

電気化学測定には、3 電極セルを使用した。天然黒鉛とポリフッ化ビニリデンを 9 : 1 の重量比で *N*-メチルピロリドン溶液に混合した。この混合物を 1 日間攪拌し、ポリイミドフィルム (カプトン) 上に塗布して作用極を作製した。対極には Pt メッシュ、参照極には Ag/AgCl を使用した。電解質には、5.2 mol dm⁻³ (M) Li[N(SO₂CF₃)₂] (LiTFSA), 7.9 M LiSO₃CF₃ (LiOTf), 5.0 M Li[N(SO₂CF₃)(SO₂CF₂CF₃)] (LiPTFSA), 3.8 M Li[N(SO₂CF₂CF₃)₂] (LiBETA) 水溶液を用いた。各アニオンは図 1 に示すとおりである。GIC の構造を解析するために、電気化学測定中にオペランド XRD とラマン分光を実施した。X 線回折装置の CuKα 線 (40 kV、20 mA) を用い、スキャン範囲は 2θ = 20~60°、スキャンスピードは 100° min⁻¹ で行った。ラマン測定には、515nm の LD 励起固体レーザーを使用した。LiTFSA と LiOTf の溶液で電気化学的な酸化と還元を 100 サイクル繰り返した。

密度汎関数法 (DFT) 計算は、Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) を用いた。価電子間の交換相関 (XC) 相互作用には、一般化勾配近似 (GGA) 内の Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 関数と、Beck-Johnson 減衰を伴う Grimmes D3 スキームの分散補正を併用した。電子状態は、600 eV カットオフの平面波基底セットを使用して展開した。アニオンあたりのステージ *n* の GIC の形成エネルギーは以下のように計算した

$$E_f = E(\text{anion: } C_{24n}) - 2nE(C_{12}) - E(\text{anion})$$

ここで、 $E(\text{anion: } C_{24n})$ 、 $E(C_{12})$ 、 $E(\text{anion})$ はそれぞれスーパーセル内のアニオン GIC、AB スタッキンググラファイト、孤立アニオンの DFT トータルエネルギーである。上式のアニオンはグラファイト電極近傍の電氣的に中和されたアニオンを示す。水/リチウム比が比較的小さく (5.2 M LiTFSA と 7.9 M LiOTf の溶液ではそれぞれ約 2.7 と 2.8)、TFSA と OTf アニオンは高濃度水溶液中で水分子と強く結合しないので、アニオンの溶媒和による安定化は無視されるとした。

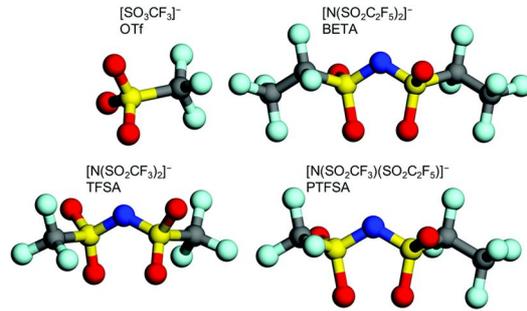


図1 有機アニオンの構造

4. 研究成果

図2にLiTFSA水溶液とLiOTf水溶液を 300 mA g^{-1} （グラファイト重量基準）の定電流で充放電試験した結果を示す。1回目の放電時の容量は、LiTFSA水溶液、LiOTf水溶液ともおよそ $35 \sim 40 \text{ mAh g}^{-1}$ であった。LiTFSA溶液の充放電容量はサイクル中に急速に減少したが、LiOTf溶液は比較的安定した充放電カーブを示した。100回目の放電では、LiOTfの容量（ 30 mAh g^{-1} ）はLiTFSAの容量（ 10 mAh g^{-1} ）を上回った。不可逆な容量を示す充放電曲線は、TFSAが充放電サイクル中にグラファイトホストに残存している可能性を示しているが、OTfアニオンはTFSAアニオンよりも水溶液中でGICの形成に関して比較的可逆であることを示している。

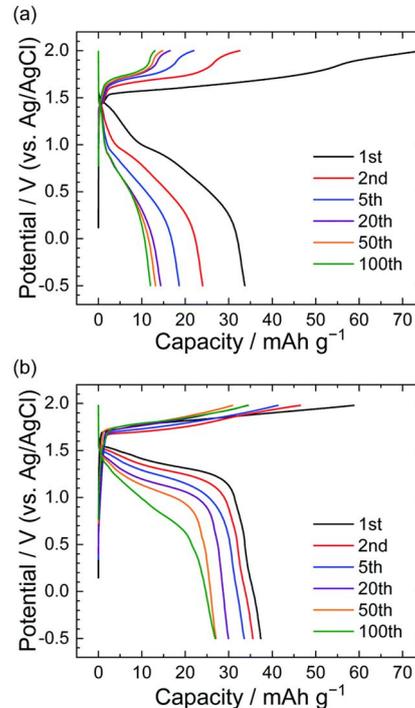


図2 高濃度水溶液中での黒鉛正極の充放電挙動：(a) 5.2 M LiTFSA、(b) 7.9 M LiOTf

また、充放電サイクル後のXRDパターンでも同様の挙動が確認された。XRD測定の前に、グラファイト電極を完全に還元して、グラファイトの層間からアニオンを取り除いたところ、LiOTf溶液中でサイクルさせたグラファイト電極は、グラファイトの回折指数002と004に相当する 26.5° と 54.6° にほぼ変化しない回折ピークを示した。しかし、LiTFSA溶液中でサイクルさせたグラファイト電極は不可逆的な構造変化を示し、 23° 、 30° 、 56° 付近にグラファイト内部に残留するTFSAアニオンに由来する追加のピークが明確に現れる。一般にこれらは「残基化合物」と呼ばれ、インターカレーション種がグラファイトの層間に強く保持された状態である。したがって、TFSAアニオンはOTfアニオンよりもグラファイトと強く相互作用し、これが長時間の充放電測定後のグラファイト構造の破壊的变化につながると考えられる。

次に、定電流印加時のGICのステージ遷移をXRD測定で調べた。図3は、LiTFSA溶液における1回目の充放電サイクルの電位プロファイルとXRD測定のパターンを示したものである。充電が始まると、 26.5° と 54.6° のピーク（グラファイトの002と004回折線）が急速に強度を失い、 $22\text{--}24^\circ$ 、 $28\text{--}32^\circ$ 、 $55\text{--}57^\circ$ あたりに新しいピークが観測された。先に報告されたTFSA-GICのサンドイッチ厚さ $d_s = 0.807\text{--}0.81 \text{ nm}$ によると、 n をステージ数とすると、最高強度のピークは 00_{n+1} の回折指数を持つはずである。この最高強度のピークの割り当てに基づき、GICのステージ番号は、A点でステージ4、B点でステージ3、C点でステージ2と計算される。ステージ2のTFSA-GICは、複雑な水系電解質でも得られているが、我々は単純な水系電解質からTFSA-

GICの形成に成功した。次に、電流を還元に切り替えると、 $00n+1$ と $00n+2$ のピーク位置は 26.5° （グラファイトの002回折線）へ、 56.5° 付近のピークは 54.7° （グラファイトの004回折線）へ徐々に戻ることが確認された。しかし、電位が -0.5 V と十分に負であっても、TFSA-GICのピークは完全に元のグラファイト位置に戻ることはなかった。このことは、電気化学的なインターカレーションとデインターカレーションが不可逆的であり、前述のようにTFSAアニオンがグラファイトに残存していることも示唆している。

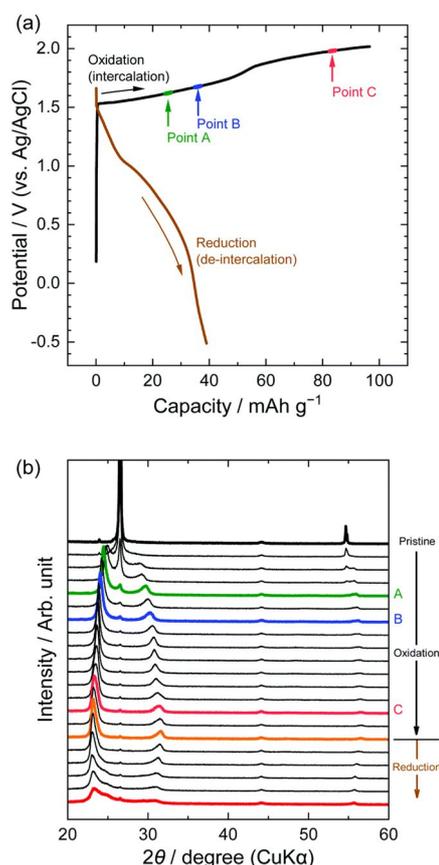


図3 高濃度水溶液 5.2 M LiTFSA 中での黒鉛正極の(a)充放電挙動プロファイルと(b)その場 XRD パターン

本研究では、TFSA、BETA、PTFSA、OTf アニオンのグラファイトへのインターカレーションおよびグラファイトからのデインターカレーション挙動を、オペランド分析法の結果に基づいて検討した。アニオンの大きさについては、Beltrop らがグラファイトへのアニオンインターカレーションのオンセットポテンシャルはアニオンの大きさで主に決まるのではなく、イオンペア形成や自己凝集など他の性質に影響されると報告している。したがって、インターカレーション種として必ずしも小さいアニオンが好ましいとは言えない。さらに、Zhou と Sit は、DFT 計算を用いて、アニオン GIC の形成エネルギーが多種多様であることを報告している。彼らは、DFT 計算により、アニオン GIC の形成エネルギーについて、 $\text{ClO}_4\text{-GIC} > \text{AlCl}_4\text{-GIC}$, $\text{TFSA-GIC} > \text{BF}_4\text{-GIC} > \text{PF}_6\text{-GIC}$ という結果を報告している。ここでは、TFSA と OTf アニオンによる GIC の形成エネルギーを計算し、TFSA-GIC は OTf-GIC より安定していることを明らかにした。 C_{24}TFSA （ステージ 2）では -0.96 eV 、 C_{24}OTf （ステージ 2）では -0.48 eV であった。これは、OTf-GIC が GIC を形成するためにはより高い電極電位が必要であるが、OTf アニオンは TFSA アニオンよりも脱インターカレーションに有利であることを示している。したがって、OTf-GIC は TFSA-GIC よりもステージ数は大きい、長時間サイクル時の可逆性は大きいことがわかった。DIB の構築に用いるインターカレーション種を検討する場合、DIB の効率と可逆性を向上させるためには、適度な安定性を持つインターカレーション種を選択する必要があることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ito Yuta, Miyahara Yuto, Yokoyama Yuko, Kondo Yasuyuki, Abe Takeshi, Miyazaki Kohei	4. 巻 2
2. 論文標題 Operando analysis of graphite intercalation compounds with fluoride-containing polyatomic anions in aqueous solutions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 2310 ~ 2317
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1MA00010A	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 Miyazaki Kohei, Mizawa Atsushi, Ito Yuta, Sagane Fumihiko, Abe Takeshi	4. 巻 16
2. 論文標題 Influence of Strong Ionic Interaction on the Kinetics of Graphite Intercalation Compound Formation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 e202201569
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cssc.202201569	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 Ito Yuta, Lee Changhee, Miyahara Yuto, Yamazaki Shigeaki, Yamada Takaya, Hiraga Kentaro, Abe Takeshi, Miyazaki Kohei	4. 巻 34
2. 論文標題 Rechargeable Graphite Fluoride Electrodes Realized by Fluoride Anion Insertion and Deinsertion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 8711 ~ 8718
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.2c01850	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2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤優汰, 宮崎晃平, 宮原雄人, 近藤靖幸, 横山悠子, 安部武志
2. 発表標題 水系二次電池用黒鉛正極へのフッ素含有多原子アニオンの挿入脱離挙動解析
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤優汰, 宮崎晃平, 近藤靖幸, 横山悠子, 宮原雄人, 安部武志
2. 発表標題 イオン液体-水混合電解質における黒鉛電極の電気化学的挙動
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
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
研究分担者	若林 裕助 (Wakabayashi Yusuke) (40334205)	東北大学・理学研究科・教授 (11301)	

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
---------	---------