

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05251

研究課題名（和文）フッ化物イオンのインターカレーション反応を利用した新規二次電池活物質の創成

研究課題名（英文）Development of novel active materials for secondary batteries based on intercalation reaction of fluoride ions

研究代表者

斉藤 誠 (SAITO, Makoto)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：50736288

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：シアノ架橋モリブデン錯体へのアニオン挿入脱離反応、および、これを用いた電池系について研究を行った。挿入脱離するアニオンについて種々のアニオンを検討したところ、比較的小さなフッ化物イオンでは挿入脱離反応は確認されたが、塩化物イオンや硫酸イオンなどの大きなアニオンの挿入脱離反応は起こらなかった。また、アニオンの挿入脱離サイトを小さくしたところ、アニオン挿入脱離サイトの大きさも重要なファクターであることが分かった。この化合物を正極に、亜鉛金属を負極にそれぞれ用いて電池を試作したところ、充電電圧2.0V、放電電圧1.85V程度の電池を試作することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気自動車、電力貯蔵など蓄電池の用途が拡大していく中、元素戦略に着目した電池系の開発は学術面のみならず、エネルギー安全保障上も重要な課題である。本研究で着目したフッ化物イオン電池に用いるフッ素は、現在主流のリチウムの約10倍の埋蔵量を有している。また、水系電解液を用いた蓄電池を構築できることから安全性の向上も期待される。学術面においては、従来、カチオンの挿入脱離反応が報告されている材料に対して、アニオン（フッ化物イオン）が可逆的に挿入脱離することを示した。

研究成果の概要（英文）：Anion insertion/desorption reactions of cyano-bridged molybdenum complexes and battery systems based on these complexes were studied. Insertion/desorption reactions were observed for relatively small fluoride ions, but not for larger anions such as chloride and sulfate ions. The size of the anion insertion/desorption site was also found to be an important factor of insertion/desorption reactions. A prototype battery was fabricated with this compound as the positive electrode and metallic zinc as the negative electrode. It showed a charge voltage of 2.0 V and a discharge voltage of approximately 1.85 V.

研究分野：電池技術

キーワード：二次電池 フッ化物イオン電池

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は軽量かつ高エネルギー密度の特長から広く用いられているが、リチウム資源が特定地域に偏在しているため、同じアルカリ金属元素のナトリウムやカリウムへの代替を目指した研究が進められている。また、近年では負極活物質を中心に、フッ化物イオンや酸化物イオンなどアニオンを電荷媒体とした活物質も盛んに研究されている。

活物質の中でも、インターカレーション型活物質は結晶構造の骨格構造を維持したまま、空隙部分にイオンが挿入脱離することで酸化還元反応が進行することから反応可逆性が高いとされている。

本研究では 2 価金属イオン(M^{2+})と Mo^{4+} とがシアノ基で架橋されたモリブデン系シアノ架橋金属錯体 $[M^{2+}_2Mo^{4+}(CN)^{-8}]$ に着目した。この金属錯体は図 1 のような三次元格子状構造を有しており、その空隙部分へのリチウムイオンの吸蔵放出反応 ($[M^{2+}_2Mo^{5+}(CN)^{-8}] + Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li^+[M^{2+}_2Mo^{4+}(CN)^{-8}]$) は既に報告されている。しかしながら、合成手順が複雑な 5 価モリブデン錯体を用いる上、初回反応が Li^+ の吸蔵 (放電反応) であることから、正極活物質としての実用化は難しい。他方、アニオン (A^-) の電気的吸蔵放出反応は式 $[M^{2+}_2Mo^{4+}(CN)^{-8}] + A^- \rightleftharpoons [M^{2+}_2Mo^{5+}(CN)^{-8}]A^- + e^-$ のように進行し、正極活物質として利用しやすい酸化反応 (充電) スタートの反応系の構築が期待される。

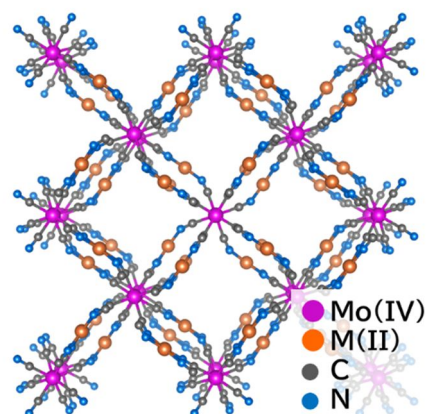


図 1. $[M^{2+}_2Mo^{4+}(CN)^{-8}]$ の結晶構造。
ICSD 172865 より VESTA を用いて作図

2. 研究の目的

本研究では、モリブデン系シアノ架橋金属錯体における電気化学的アニオン挿入脱離反応を実証し、アニオンをキャリアとする新規二次電池用正極活物質の創製を目指した。モリブデン系シアノ架橋金属錯体 ($M^{2+}_2Mo^{4+}(CN)^{-8}$) の理論容量はモリブデンイオンの酸化還元 (Mo^{4+}/Mo^{5+}) のみを用いた 1 電子反応の場合 60 ~ 70 mAh/g であるが、 Ni^{2+}/Ni^{3+} のように 2 価と 3 価のレドックスを示す金属イオンを M サイトに用いた場合、最大 3 電子の酸化還元反応が可能となり、その理論容量は現行のリチウムイオン電池用正極活物質と同等の約 200mAh/g に達する。

3. 研究の方法

本研究ではモリブデン系シアノ架橋金属錯体の電気化学的アニオン挿入脱離反応について、金属錯体構造中の空隙サイズ制御と、挿入アニオンサイズによる反応制御の 2 つの観点から検討した。さらに、電池材料としての評価として、安定性等の評価を行った。

具体的には、金属錯体構造中の空隙サイズ制御ではモリブデン系シアノ架橋金属錯体 ($M^{2+}_2Mo^{4+}(CN)^{-8}$) の M^{2+} イオンを種々の配位子を結合させた錯イオンに替え、結晶構造中の空隙サイズを縮小した類縁体を合成し、フッ化物イオンの挿入脱離反応に与える影響を調査した。挿入アニオンサイズによる反応制御ではフッ化物イオンよりもイオン半径の大きい塩化物イオンや硫酸イオン、トリフルオロメチルスルホニル基 ($CF_3SO_2^-$) などの種々のアニオン中での酸化還元反応を調査した。

さらに、電池材料としての評価として電解液中での安定性の評価などを行った。

4. 研究成果

金属錯体構造中の空隙サイズ制御

硫酸ニッケル (NiSO_4) 水溶液にオクタシアノモリブデン酸カリウム ($\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$) 水溶液を滴下して得た $\text{Ni}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$ の 10M KF 水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを図 2 に示す。Pb|PbF₂ 参照極基準でそれぞれ 1.4 V と 1.3 V に酸化波と還元波が確認された。一方、 Ni^{2+} イオンにエチレンジアミン (eda) を配位させた $\text{Ni}(\text{eda})_2\text{SO}_4$ や $\text{Ni}(\text{eda})_3\text{SO}_4$ を Ni 源に用いて合成したシアノ架橋金属錯体を用いて同様にサイクリックボルタメトリーを行ったところ、酸化還元ピークは確認されなかった。

アニオンが挿入脱離反応するためには、十分な空隙サイズが必要であり、2 価金属イオンにかさ高い配位子は好ましくないことがわかった。

挿入アニオンサイズによる反応制御

図 3 に $\text{Zn}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$ の飽和 K_2SO_4 水溶液、飽和 KCl 水溶液、飽和 KF 水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す。これら 3 種のうち、飽和 KF 水溶液中でのみ、可逆な酸化還元ピークが観察され、飽和 K_2SO_4 水溶液、飽和 KCl 水溶液中では酸化還元ピークは観察されなかった。さらにかさ高いアニオンを持つ LiCF_3SO_2 や $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などの水溶液中でも、同様に、酸化還元ピークは観察されなかった。このことから、十分な空隙サイズを持った錯体であっても、大きなアニオンは挿入脱離できないことが示唆される。水溶液に替えて、イオン液体や有機電解液を用いて検討したが、フッ化物イオン以外のアニオンの挿入脱離反応は確認できなかった。

酸化前後の $\text{Zn}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$ 電極を ^{19}F NMR (図 4) で評価したところ、酸化後の試料では -130ppm 付近に新たなピークが検出されており、フッ化物イオンが結晶構造中に取り込まれるなど、酸化前とは異なる化学状態で存在している可能性が示唆された。

電池材料としての評価

図 5 に種々の濃度の KF 水溶液中における $\text{Zn}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$ 錯体の安定性を示す。0.1 M の希薄溶液を除き、錯体の分解と KF 水溶液中への溶出が確認された。365 nm の吸収スペクトルから分解挙動を定量化したところ、KF の濃度が 10 M を超えると分解が抑制された。さらに、KOH を加え pH を強塩基性にする事でさらに分解は抑制された。

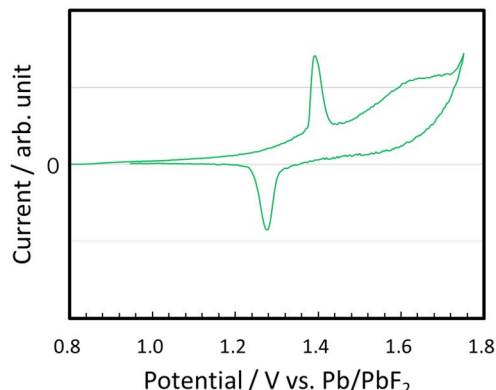


図 2. $\text{Ni}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$ の 10M KF 水溶液中でのサイクリックボルタモグラム

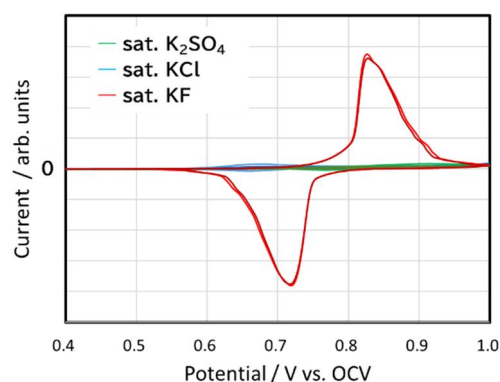


図 3. $\text{Zn}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$ の各種電解液中でのサイクリックボルタモグラム

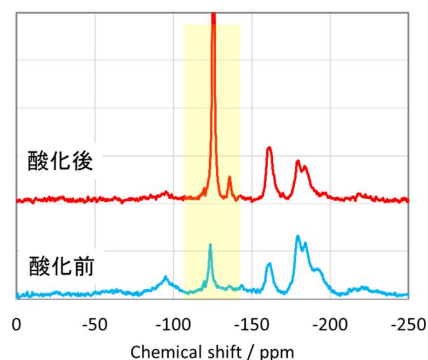


図 4. 酸化前後の $\text{Zn}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$ 電極の ^{19}F NMR スペクトル

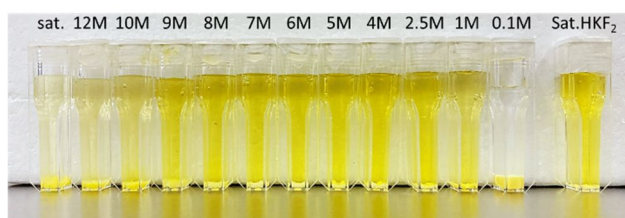


図 5. $\text{Zn}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$ 錯体の KF 水溶液中での分解挙動 (25 °C ・ 暗所 1 週間保管)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 齊藤誠, 西村崇
2. 発表標題 モリブデン系シアノ架橋金属錯体における電気化学的フッ化物イオンインターカレーション反応
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
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
---------	---------