

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19015

研究課題名（和文）電気化学的アニオン挿入脱離可能な層状複水酸化物の創製

研究課題名（英文）Development of Layered Double Hydroxides with Electrochemical Anion Insertion-Extraction

研究代表者

忠永 清治（TADANAGA, Kiyoharu）

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：90244657

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：新規蓄電池システムとして、アニオン交換型の電極材料を用いた電池系が注目されている。本研究では、インターカレーション型の塩化物イオン挿入脱離可能な電極材料として遷移金属含有層状複水酸化物（LDH）を検討した。LDHは通常、2価および3価金属の水酸化物層と層間のアニオンおよび層間水から構成されており、電気化学的な金属の価数変化により層間アニオンが挿入脱離することが期待される。そこで、様々な遷移金属含有LDHを合成し、その電気化学的挿入脱離挙動を検討した。その結果、Co-Al系LDHが、水系電解液および有機電解液系において、陰イオンが電気化学的に挿入脱離が可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層状複水酸化物は、多くのエネルギーを必要としない共沈法で合成可能である。遷移金属含有LDHが、アニオン交換型の電極材料として用いることが可能であることを明らかにした本研究は、今後のアニオン型電池の研究の進展に大きく貢献することができると考えられる。また、これを機に、アニオン交換型電池の研究がさらに進展すれば、新規蓄電池システムとして大きく発展する可能性があり、その社会的意義は大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Battery systems using anion-exchange type electrode materials are attracting attention as novel storage battery systems. In this study, transition metal-containing layered double hydroxides (LDHs) were investigated as an intercalation-type chloride ion insertion/desorption electrode material. LDHs are basically composed of divalent and trivalent metal hydroxide layers, interlayer anions and interlayer water. The interlayer anions are expected to be inserted and extracted by the electrochemical valence change of the transition metal. Therefore, various transition metal-containing LDHs were prepared, and their electrochemical insertion/extraction behavior was studied.

It was found that Co-Al-based LDHs are capable of electrochemical insertion/extraction of anions in aqueous and organic electrolyte systems.

研究分野：無機材料化学・エネルギー関連材料

キーワード：アニオン電池 層状複水酸化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまでに、リチウムイオン電池が電気自動車用電源を始めとする様々な大型電源用電池として検討されてきた。しかし、今後、再生可能エネルギーを用いた発電電力の有効利用のためには、大規模な電力貯蔵のための電池系の開発が必須であるが、大規模化を考えた場合には、安全性に優れ、電極材料、電解質など容易に入手可能な材料での電池系の構築は必須である。このような電池の一つとして、近年、アニオンシャトル型などのアニオンが挿入脱離する電池も注目され始めている。しかし、アニオン型の電池系では、充放電時に大きな体積変化が生じる、いわゆるコンバージョン型の電極材料がこれまでに主に検討されている。コンバージョン型電極材料は、高エネルギー容量が期待される一方で、充放電による大きな体積変化がサイクル特性の劣化を引き起こしていると考えられる。

研究代表者はこれまで、層状複水酸化物(LDH)を様々な電気化学デバイス用材料へ応用することを検討してきた。LDHは無機粘土鉱物の中で数少ない陰イオン交換体であり、ケミカルプロセスによるイオン交換に関する研究は数多く行われているが、電気化学的に陰イオンを挿入脱離する研究はこれまでにほとんど行われていない。これは、LDHは基本的に電子伝導性が低いことが大きな理由として考えられる。しかし近年では、遷移金属含有LDHは、疑似容量を有するハイブリッドキャパシタの電極材料に関する研究が多数行われている。この場合、カーボンや金属などと複合化することにより電子伝導性を確保し、層を形成する遷移金属の酸化還元を比較的容易に行っている。一方、リチウム-硫黄電池では、絶縁性の単体硫黄にカーボンを適切に組み合わせることにより、電極としての利用する研究が進んでいる。

このような背景と研究代表者のこれまでの知見を活かし、親水性の高いLDHに適切な電子伝導性を付与することにより、水系電解液において層間アニオンを電気化学的に挿入脱離が可能となるのではないかと発想に至った。

2. 研究の目的

安全性にすぐれた新規蓄電池システムとして、アニオン交換型の電極材料を用いた電池系が注目されている。その中で、水系電解液中で陰イオンが挿入脱離可能な材料の開発が望まれている。本研究では、インターカレーション型の塩化物イオン挿入脱離可能な電極材料として遷移金属含有層状複水酸化物(LDH)を新たに提案し、最終的には、水系電解液で電気化学的挿入脱離を可能とすることを目的としている。

これまでに、金属塩化物やBiOClなどが塩化物イオンを用いた「アニオン型電池」の電極材料として用いられている。しかし、このような電極はいわゆる「コンバージョン型」の電極材料であり、エネルギー密度は高くなる一方で、塩化物イオンの電極反応に伴う電極材料の体積変化が大きく、サイクルを重ねると特性が劣化するという問題を抱えている。これに対して、本研究では、インターカレーション型の塩化物イオン挿入脱離可能な電極材料として遷移金属含有層状複水酸化物(LDH)を新たに提案し、電極材料としての可能性について検討を行った。

3. 研究の方法

様々な遷移金属含有LDHを合成し、まず有機溶媒電解質を用いて、そのLDHを電極反応を行うことを試みた。具体的な系としては、Ni-Al、Co-Al系などを中心に検討した。NiやCoを電気化学的に2価と3価の間で酸化・還元し、その際の陰イオンの取り込み・放出挙動を調べた。

モデル材料系において、電気化学的陰イオンの挿入脱離を確認したあとで、電子伝導性を付与するための導電助剤との複合化が非常に重要となる。このために、様々な炭素材料へLDHを担持し充放電挙動を検討した。

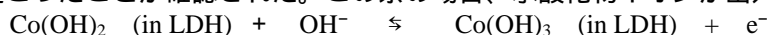
4. 研究成果

(1) 水系電解液におけるCo-Al系LDH薄膜の酸化還元挙動

Ni-Al系およびCo-Al系LDH薄膜の電気化学的酸化還元挙動を評価した。ここでは、より安定な挙動を示したCo-Al系の成果について述べる。Co-Al LDH薄膜は、ゾル-ゲル法で作製した酸化物前駆体ゲル膜を温水処理することで作製した。

CoO-Al₂O₃系の前駆体ゲル膜は、硝酸コバルトとアルミニウムトリ sec-ブトキシドを出発原料としてゾル-ゲル法により、ITO基板上に作製した。その後、前駆体ゲル膜を100°CのNaOH水溶液に浸漬した。NaOHによる熱水処理により、Co-Al LDHのナノ結晶を析出させた。

XRD測定から、この過程でCO₃²⁻が層間に挿入されたCo-Al系LDHが形成されていることを確認した。この得られたCo-Al LDH薄膜を作用極として、アルカリ性水溶液を電解質に用いた3極セルを構築し、電気化学的測定を行った。電位印加前後のサンプルの写真と、サイクリックボルタモグラム(CV)曲線を図1に示す。図1より、電位掃引によって色が変化することを確認した。また、Co-Al LDH薄膜電極のサイクリックボルタモグラムでは、酸化・還元電流が観測された。電流の流れた電位および色の变化より、薄膜中のコバルトがCo²⁺からCo³⁺の間で酸化・還元が起こったことが確認された。この系の場合、水酸化物イオンが出入りしたと考えらる。



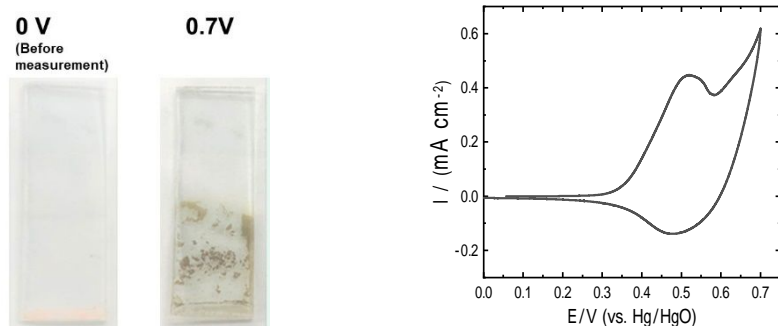


図1 Co-Al LDH 薄膜の電位印加前 (0 V) と電位印加後(0.7 V)の写真 (左) および水溶液中における CV 曲線 (右)

(2) 有機電解液における Co-Al 系の電極挙動

Co-Al 系 LDH を共沈法および水熱合成法で合成した。いずれの場合も、まず、炭酸イオン CO_3^{2-} が層間に含まれる Co-Al LDH を合成し、その後、井伊らの方法を用いて、炭酸イオンを塩化物イオンにイオン交換した。得られた塩化物を層間を含む Co-Al LDH 粉末をアルミニウム箔上にコートして切り出して電極とした。対極には金属 Li、電解液には 1-ブチル-1-メチルピロリジニウムクロリド (Bpy1,4Cl) を溶解した炭酸プロピレン溶液を用いて電気化学セルを構築した。酸化還元挙動の評価はサイクリックボルタメトリー(CV)測定により行い、容量評価のために、様々な電位範囲において、定電流充放電測定を行った。

作製したセルの CV 測定の結果を、図 2 に示す。この図より、酸化側の 1.6 V と 2.6 V、還元側の 1.6 V と 2.4 V にそれぞれ電流のピークが確認できた。

図 3 には、Li/Bpy1,4Cl-PC/Co-Al LDH セルの充放電曲線の例を示す。これより、容量は小さいものの、充放電挙動が観察されることを確認した。この際、水熱合成法で作製した LDH は、共沈法の場合よりも小さな容量を示すことがわかった。充電状態と放電状態における電極の EDS による元素分析により、塩化物イオンの増減が確認されたことから、塩化物イオンが挿入脱離することによる充放電が起こっていることを確認した。さらに、XANES を用いて充放電に伴う Co の価数変化を確認したところ、わずかではあるが吸収端のエネルギーの変化が確認されたことから、充放電より Co の価数変化が実際に起こっていることを確認した。

さらに、LDH への電子伝導性の付与を目的として、Al の一部を Mn に置換することにより Co-(Al, Mn) LDH を合成した。その結果、Co-(Al, Mn) LDH は Co-Al LDH と比較して容量が増加することがわかった。

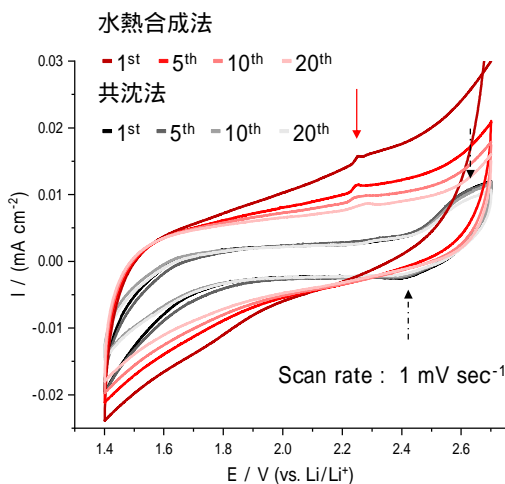


図 2. Co-Al LDH のサイクリックボルタモグラム (1.4~2.7 V)

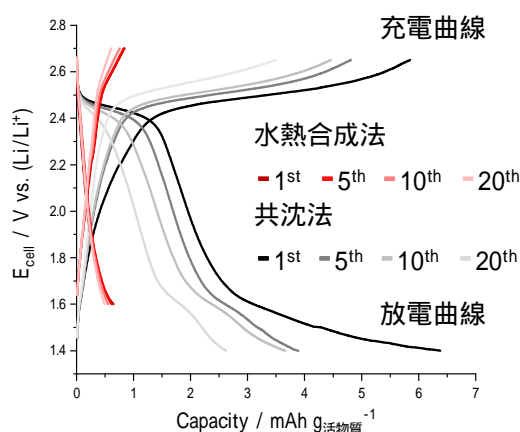


図 3. Li/Bpy1,4Cl-PC/Co-Al LDH セルの充放電曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 佐藤大紀・ナタリーカロリ ナロゼロナバロ・三浦 章・忠永清治
2. 発表標題 Co-Al系層状複水酸化物における電気化学的酸化還元挙動とアニオン電池電極材料への応用
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2022年夏季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kiyoharu TADANAGA, Daiki SATO, Takuto TOIDE, Nataly Carolina ROSERO-NAVARRO, Akira MIURA
2. 発表標題 Electrochemical redox behavior of sol-gel derived Co-Al layered double hydroxide thin films
3. 学会等名 XXI International Sol-Gel Conference (Sol-Gel 2022), (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤大紀、N.C. Rosero Navarro、三浦 章、忠永 清治
2. 発表標題 Co-Al系層状複水酸化物の電気化学的酸化還元挙動
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
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
---------	---------