

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19131

研究課題名(和文)アコイオンをキャリアとする新しいインサージョン材料の創成

研究課題名(英文)Development of novel insertion materials with aquo-ions as carrier ions

研究代表者

松井 雅樹(Matsui, Masaki)

神戸大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70639210

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)：本研究では、固相内および固液界面における多価イオンとアニオンとの相互作用を弱めるために、水溶液中で生成する“アコイオン”をキャリアイオンとして使用することで、多価イオンの可逆なインサージョンの実現を目指した。ホスト材料として、オリビン型FePO₄、V₂O₅ナノシート、Mo₃S₄ Chevrel相を選択し、水系電解質溶液中での電気化学特性の調査を行った。オリビン型FePO₄およびV₂O₅ナノシートではMg²⁺イオンの可逆な挿入脱離反応が確認されたが、Mo₃S₄は電解液の還元分解が進行し、可逆なインサージョンが確認されなかった。これはMoの水素還元触媒作用によるものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

先行研究においては、オリビン型FePO₄中におけるマグネシウムイオンの固相内拡散は活性化障壁が高すぎるために困難と言われてきた。本検討で、多価イオンのインサージョン反応が、電解液中の水分子によって影響を受けることが確認された。特に、水和水の共挿入が起こらないと考えられるFePO₄の場合にも可逆性が著しく向上したという点は、活物質の最表面における反応性が、バルクの反応にも大きく影響することを示唆するものであり、インサージョン材料の新たな設計指針を示すものであると言える。

研究成果の概要(英文)：We investigate the electrochemical performances of olivine-FePO₄, V₂O₅ nano-sheet and Mo₃S₄ in a magnesium-based aqueous system. The olivine-FePO₄ and V₂O₅ nano-sheet showed reversible electrochemical activity, while Mo₃S₄ shows continuous H⁺ reduction. The catalytic activity of Mo as hydrogen reduction process may cause the electrochemical inactivity of Mo₃S₄.

研究分野：無機材料化学

キーワード：インサージョン材料 アコイオン 蓄電池 正極活物質

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マグネシウムなどの多価イオンをキャリアイオンとする多価イオン二次電池は次世代蓄電池候補の一つとして検討されている。しかしながら、多価イオンは活物質の結晶構造中でアニオンとの相互作用が強く、固相内拡散が極めて遅いことから、実用的な出力でセルを作動させる事が困難である。また、これまでにマグネシウムのインサージョン材料として、 Mo_3S_4 Chevrel 相や MgTi_2S_4 チオスピネル相などが報告されているが、いずれもナノ粒子化や高温での作動が必要であり、リチウムやナトリウム系と比較すると固相内拡散が遅い。したがって、多価イオンをキャリアイオンとして使用した電気化学デバイスを目指すには、従来と異なるアプローチで材料設計を行う必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、多価イオンを電気化学デバイスとして利用するアプローチとして、アコイオンの利用について調査を検討する。具体的な研究アプローチとして 2 種類の検討を行う予定である。一つは、水系電解質溶液と非水系電解質溶液注における各種インサージョン材料の電気化学特性の比較を行い、電極・電解質界面における水和水分子の影響を調査する。もう一つは、多価イオンの固相内におよぼす結晶構造内の水分子の影響の把握である。これら 2 つのアプローチによる調査を通じて、界面およびバルクにおいて多価イオンの高速伝導を実現可能な材料設計の指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、ホスト材料としてはオリビン型 FePO_4 、 V_2O_5 ナノシートおよび Mo_3S_4 Chevrel 相を利用した。オリビン型 FePO_4 は水熱合成によって合成し、導電材、バインダーと混練したスラリーを作製した後に、Pt 箔に塗工しコンポジット電極を作製した。LiFePO₄ コンポジット電極を用いて、リチウム金属を対極としたハーフセルを作製し、LiFePO₄ から電気化学的にリチウムイオンを脱離した FePO_4 電極を得た。その後マグネシウム系電解液を用いて、三極セルの作製を行った。 V_2O_5 ナノシートは水熱法により合成し、グラフェンオキシサイドとのコンポジットを作製した。 Mo_3S_4 Chevrel 相はフラックス法により作製した。

電解液には、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ の飽和水溶液と非水系電解液として $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg}(\text{TFSA})_2\text{-AN}$ 溶液を使用した。電気化学測定後の電極については、XRD による結晶構造解析と SEM-EDX による表面形態観察と組成分析を行った。

4. 研究成果

Fig. 1 に FePO_4 を用いて水系電解液および非水系電解液中で測定した、サイクリックボルタモグラムの示す。非水系電解液中では、極めて小さなピークしか観測されないのに対して、水系電解液中では、 $2.3 \text{ V vs. Mg}^{2+}/\text{Mg}$ 付近を中心に可逆な酸化・還元ピークを観測した。次に、定電流充放電を行ったところ、 183 mAhg^{-1} 程度の放電容量に対して、 112 mAhg^{-1} が可逆な容量として得られた。(Fig. 2) これは、水溶液中では FePO_4 へマグネシウムイオンの可逆な挿入・脱離が可能であることを示唆するものである。次に、放電および充電後の電極の X 線回折測定結果を Fig. 3 に示す。マグネシウムイオンの挿入に伴い、 FePO_4 に帰属されるピークが消失し、新たなピークの生成が確認された。また、マグネシウムイオンの脱離後の X 線回折測定では再び FePO_4 に帰属されるピークが確認された。マグネシウムイオンの挿入後に確認されたピークのうち一部は、ま脱離後も残ったことから、マグネシウムイオンの挿入時に何らかの副反応が起こったことを示唆している。マグネシウムイオンの挿入によって生成したピークのほとんどは、オリビン構造を維持した $\text{Mg}_{0.5}\text{FePO}_4$ に帰属され、インサージョン反応が起こったことを示唆するものである。電気化学測定前後の表面形態に大きな変化がなく、この結果も充放電反応はインサージョンによるものであることを支持している。

先行研究では、オリビン型構造はマグネシウムイオンの固相内拡散の点で不

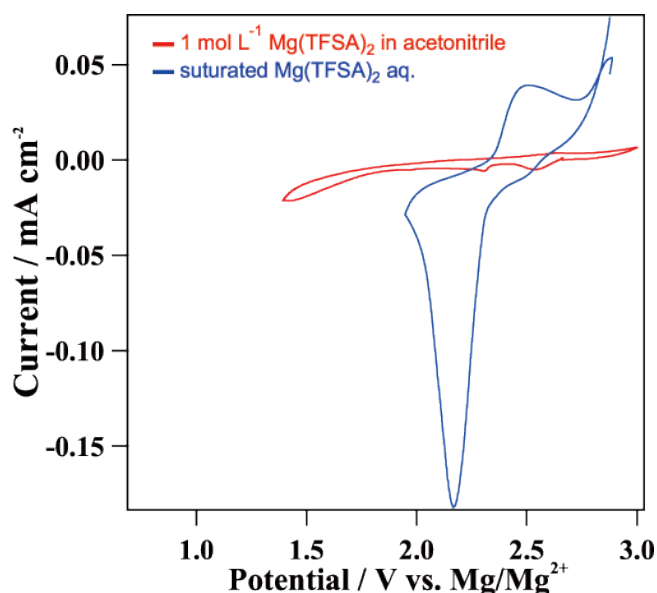


Fig. 1 Cyclic voltammograms of FePO_4 composite electrode in the non-aqueous solution (red) and the aqueous solution (blue). The electrochemical measurements were performed at 60°C in an argon atmosphere.

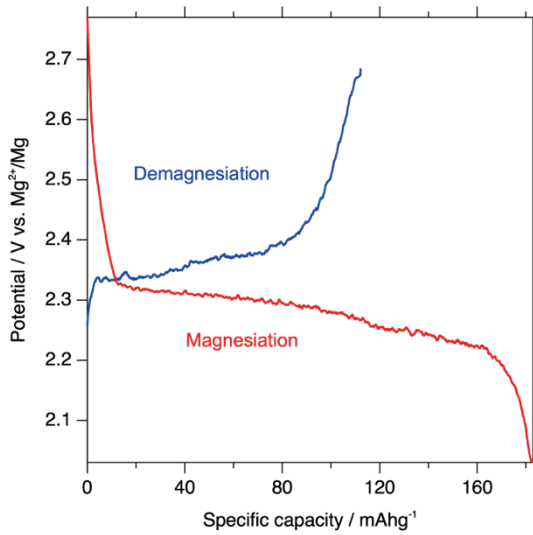


Fig. 2 Charge-Discharge profile of FePO_4 in the aqueous electrolyte solution.

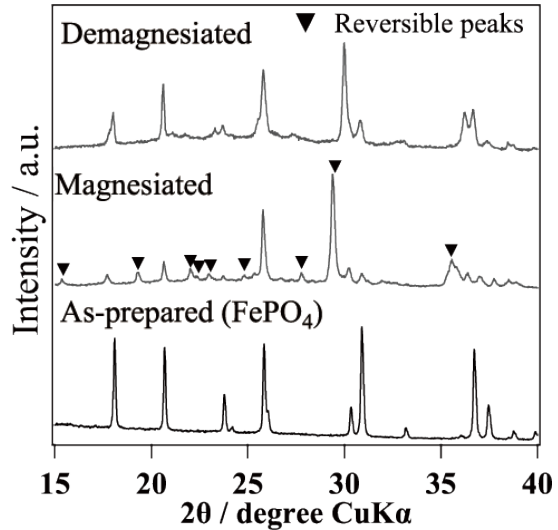


Fig. 3 XRD patterns of the magnesiated and demagnesiated FePO_4 electrodes.

利であると考えられて来たことを考慮すると、電解質溶液の選択によって結果が大きく異なったことから、電極活物質最表面での反応によって、オリビン構造中でのマグネシウムイオンの拡散の促進が可能であることを示唆する結果を得たと言える。

次に、 V_2O_5 ナノシートを用いて測定したサイクリックボルタモグラムを Fig. 4 に示す。水溶液中では、可逆な酸化還元反応が確認され、マグネシウムイオンと水分子の共挿入が可逆に進行することを確認した。一方、非水系電解液を用いて、 Mg_3Bi_2 負極と組み合わせた、フルセル充放電試験を行った結果、 10 mAhg^{-1} 程度の可逆容量がえられた。これは、バナジウム 1 原子あたり 0.5 電子反応とした場合の理論容量 147 mAhg^{-1} と比較しても低く、実質的に可逆な酸化還元反応はほとんど起こっていないと言える。この V_2O_5 ナノシートは構造内に平均で 1.6 分子程度の水分子を保有しているが、層間の水分子はマグネシウムイオンの挿入脱離にほとんど寄与していないことを示唆する結果と言える。今後、層間の水分子の数の影響などを系統的に調査し、バルク内でのマグネシウムイオンの拡散に及ぼす水分子の影響についての理解を深める必要があると言える。

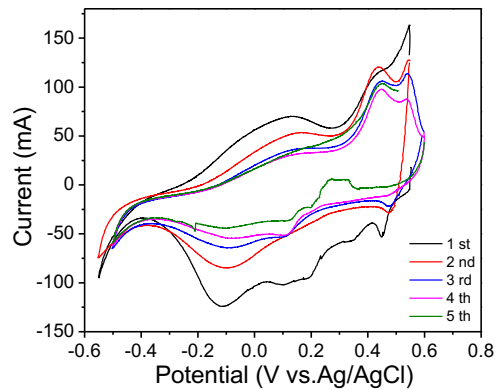


Fig. 4 Cyclic voltammograms of $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ nano-sheet in the aqueous electrolyte solution.

Mo_3S_4 については、水溶液中においては $-1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近から水の還元分解による水素発生が観測され、可逆な充放電が確認できなかった。これは、 Mo が水素還元触媒活性を有していることが一つの要因であると推定されることから、 Ti など水素過電圧の高い元素を含む化合物が低電位で作動する水系インサージョン材料として適しているものと推定される。

5. 主な発表論文等

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

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Masaki Matsui
2. 発表標題 Origin of excellent/poor reversibility of magnesium-based anodes
3. 学会等名 Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT2) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山内 紳伍, 松井 雅樹, 三浦 章, 後藤 陽介, 牧 秀志, 水畑 穰
2. 発表標題 オリビン型 FePO ₄ のマグネシウムイオン挿入・脱離挙動
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山内 紳伍, 松井 雅樹, 三浦 章, 後藤 陽介, 牧 秀志, 水畑 穰
2. 発表標題 電気化学的イオン交換法によるオリビン型FePO ₄ へのマグネシウムイオン挿入・脱離の検討
3. 学会等名 2019年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1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
---------------------------	-----------------------	----