

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14711

研究課題名(和文)カーボン複合材料を用いた多価イオン電池の室温動作化・高速充放電化メカニズムの解明

研究課題名(英文) Study of fast charging/discharging mechanism at room temperature in multivalent ion batteries using carbon nanocomposite

研究代表者

沖田 尚久 (Okita, Naohisa)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70846625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：マグネシウムイオン電池において室温かつ高速充放電条件(充放電時間6分)で可逆に動作可能なリン酸鉄内包型カーボン複合体およびリン酸バナジウム/カーボン複合体正極の創製に成功した。高速充放電化のためには、ナノ結晶が導電性カーボンと高分散に直接接合した正極材料と、Dual-salt電解液のよつにマグネシウムイオンが正極に近づきやすい溶媒和構造を有する電解液の組合せが重要であることを明らかにした。創製した正極材料はマグネシウムイオン電池において二相共存反応ではなく固溶体反応を介して充放電が進行していることも明らかにした。このような反応挙動の変化によって、室温動作・高速充放電を実現したことが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マグネシウムイオン電池において、困難であった室温動作および高速充放電を達成したカーボン複合体材料をモデルに、その要因を明らかにすることで、高速充放電化のための材料設計・電解液/電極界面設計の指針を得ることが可能となる。本指針はマグネシウムイオン電池やリチウムイオン電池に限らず、カルシウム、亜鉛、アルミニウムなどの様々な多価イオン電池にも展開が可能であり、それらの超高速正極の設計指針や反応挙動の知見を提供するものとして、波及効果は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Encapsulated iron phosphate/carbon and vanadium phosphate/carbon composites have been successfully synthesized as positive electrodes for magnesium-ion batteries. These batteries can charge and discharge reversibly at room temperature and under ultrafast charge-discharge conditions, with a charge-discharge time of 6 minutes. The research has identified several key factors that enable ultrafast positive electrode reactions for magnesium-ion batteries. These include the nanocrystals, which are highly dispersed and directly embedded in conductive carbon, and a solvation structure that facilitates the approach of magnesium ions to the positive electrode, as seen in a dual-salt electrolyte. The study also revealed that magnesium-ion insertion/extraction of the positive electrodes proceeds reversibly through a solid-solution reaction, unlike lithium-ion insertion/extraction via a two-phase reaction, which is believed to be the reason behind the achievement of ultrafast charge-discharge.

研究分野：電気化学

キーワード：多価イオン電池 正極材料 カーボン複合体 室温動作 高速充放電 ナノ材料 固溶体反応 Dual-salt電解液

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マグネシウムやカルシウムをキャリアイオンとする多価イオン電池は、高エネルギー密度を有し、原材料の資源性に優れるため、次世代の持続可能な蓄電池として注目されている。一方で、多価イオン電池はキャリアイオンのマグネシウムやカルシウムの価数が高いため、強い静電的相互作用が生じ、電池材料中のイオンの移動が非常に遅くなることが課題となっている。そのため、キャリアイオンが電極活物質中を移動するためには大きなエネルギー障壁を超える必要があり、温度を上げた(25 ~ 60 °C)上で充放電速度を遅く(10 時間以上)しないと可逆に充放電しない [Z. Rong *et al.*, *Chem. Mater.*, 27(17), 6016 (2015)]。このような背景の中、当研究グループにおいて独自技術である超遠心ナノハイブリッド技術により、リチウムイオン二次電池に用いられている様々な電極材料の高速充放電化を実現してきた。中でも中空構造を有する導電性カーボンのケッチェンブラック(KB)に、ナノサイズ(< 20 nm)の結晶性のリン酸鉄 FePO_4 コアと欠陥構造を含む FePO_4 コアが内包した複合体を作製することで、充放電の高速化(12 秒)を達成している。その nano- FePO_4 内包型 KB 複合体をマグネシウムイオン電池用電極材料として用いることで、室温でありながら、高速(12 分)かつ可逆で安定な充放電サイクル(20 回以上)を実現した。一般的に高速充放電化のためには、微粒子化による電極活物質材料内のキャリアイオン拡散距離の短縮、比表面積増大による反応面積の増加、スムーズな電子伝導パスの構築が有効とされているが、本複合体におけるマグネシウムイオン電池の室温動作化・高速充放電化の要因は上記の三つの手法の延長線上では説明がつかない。

2. 研究の目的

多価イオン電池において、室温動作および高速充放電化を達成したカーボン複合体をモデル材料に、その要因を明らかにすることで、高速充放電化のための材料設計指針を得ることを目的とした。具体的には、下記について取り組んだ。

- (1)高速充放電に適した結晶構造・複合形態を有するカーボン複合体の創製
これまでに合成に成功している nano- FePO_4 内包型 KB 複合体の他に、 FePO_4 と比較して 3 次元のキャリアイオン拡散経路を有し、拡散がスムーズなリン酸バナジウム $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ カーボン複合体を創製、モデル材料にすることで、結晶構造・複合形態の違いによる高速充放電特性への影響を明らかにする。
- (2)高速充放電を実現する Dual-salt 電解液の適用
キャリアイオンであるマグネシウムの静電的相互作用が大きいため、電解液のイオン伝導度と脱溶媒和速度が低下することが課題であった。その解決のためにはアニオンのサイズが小さく、イオン伝導性に優れた電解液が望まれているが、それを両立する電解液はなかった。そこで、マグネシウムイオン電池用の電解液に Dual-salt システムを適用し、イオン伝導度を向上させつつ、新たなアニオン骨格を導入することで、高速充放電を実現する。
- (3)高速充放電を実現するための結晶相変化のメカニズム解明
Nano- FePO_4 および nano- $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を充放電させながら in-situ X 線回折(XRD)および X 線吸収微細構造解析(XAFS)を行うことで、マグネシウムイオンの挿入/脱離に伴う相変化挙動と高速充放電特性との関連性について明らかにする。

3. 研究の方法

Nano- FePO_4 /KB(50/50, wt.%) および様々なカーボン比・カーボン種の nano- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /KB 複合体(40/60、50/50、60/40、70/30, wt.%)、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /多層カーボンナノチューブ(MWCNT)複合体(50/50, wt.%) を超遠心ナノハイブリッド技術および窒素雰囲気下における赤外炉を用いた高温短時間焼成により合成した。電気化学評価は、対極にリチウム金属、電解液に 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1, vol.%) を用いたハーフセルを作成し、リチウムを電気化学的に脱離させた後、対極に活性炭(AC)/KB/PTFE(8/1/1)、溶媒にジメチルカーボネート(DMC)、電解質にマグネシウム塩として $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ 、支持電解質としてアニオンが異なるスピロ型 4 級アンモニウム塩(SBPBF_4 、 SBPPF_6 、 SBPTFSA) を混合したデュアル系電解液を用いた二極式セルにて行った。充放電試験はセル電圧を -1.0 ~ 1.0、-1.2 ~ 1.3 V (電位範囲 1.3 ~ 3.3、1.1 ~ 3.6 V vs. Mg/Mg^{2+} に相当) に制御して実施した。正極の結晶構造・複合形態の解析には高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)やエネルギー分散型 X 線分光法を併用した走査型透過電子顕微鏡(STEM-EDX)観察、In-situ XRD 測定、放射光施設 SPring-8 における In-situ XAFS 測定を組み合わせで行った。電解液の溶液構造の解析には、Raman 分光測定および分子動力学シミュレーションを用いた。

4. 研究成果

- (1)高速充放電に適した結晶構造・複合形態を有するカーボン複合体の創製
マグネシウムイオン電池系において困難であった室温動作・高速充放電が可能な nano- $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /KB 複合体正極の創製に成功した。粒子径や複合形態の違いによる影響を見るために、カーボン比・カーボン種を変更した nano- $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /KB、nano- $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /MWCNT 複合体を合成し、

HRTEM 観察を行った。カーボン量が多く、比表面積の大きいカーボン種を用いた KB 複合体 ($V_2(PO_4)_3$ /KB=5:5, 4:6) において、他の複合体と比較して小さい $V_2(PO_4)_3$ ナノ結晶 (約 100 nm 約 50 nm) が得られ、そのナノ結晶が KB に高分散に担持されていることを確認した (図 1 上)。また、XRD および XAFS による構造解析の結果、nano- $V_2(PO_4)_3$ 結晶がカーボンと直接接合することによって、結晶の格子定数・格子体積が伸長していることが確認された。これにより、マグネシウムの拡散経路が拡張され、高速充放電に有利な結晶構造に変化していることが示唆された。以上の変化により、nano- $V_2(PO_4)_3$ /KB(5:5, 4:6) 複合体では、室温かつ 1C レート (充放電時間 1 時間に相当) において 210 mAh g^{-1} を超える高い発現容量を示した。また、室温かつ高速充放電条件の 10C レート (充放電時間 6 分に相当) においても 110 mAh g^{-1} 以上の高い容量を発現した (図 1 下)。この容量は nano- $V_2(PO_4)_3$ にマグネシウムが脱挿入することで生じるものであることを、STEM-EDX による元素マッピングの結果から確認している (図 2)。したがって、マグネシウムイオン電池系で高速充放電化を実現するためには、結晶とカーボンが接合しやすいカーボン種を用い、かつ結晶をナノオーダーにダウンサイジングすることが特に重要であると明らかになった。

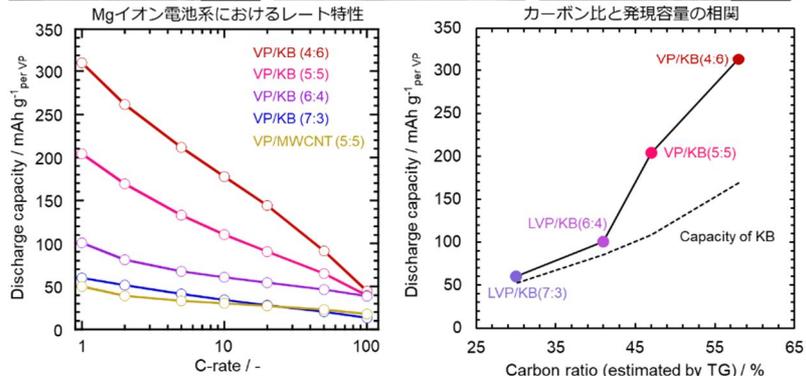
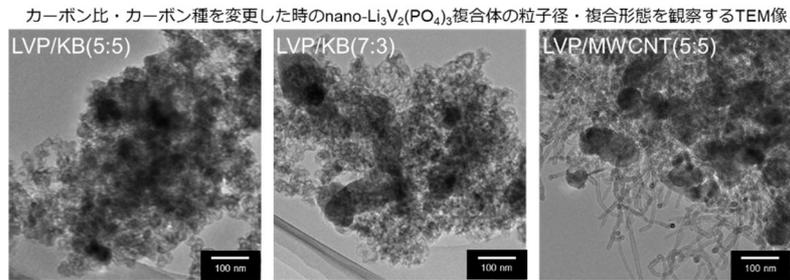


図 1 カーボン比・カーボン種を変更した時の nano- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 複合体の TEM 像とレート特性・発現容量の変化

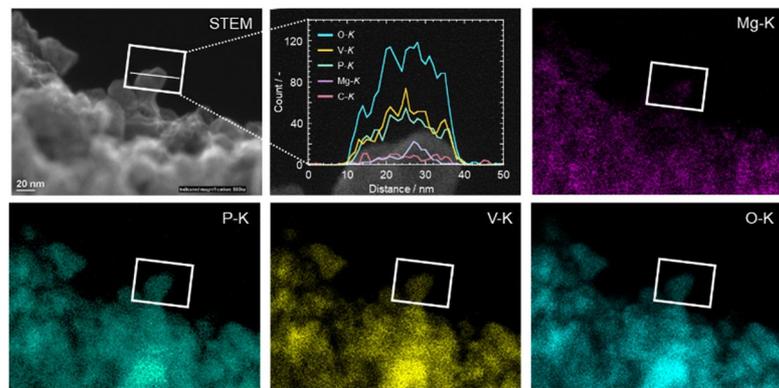


図 2 充放電後の nano- $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の元素マッピング

STEM-EDX による元素マッピングの結果から確認している (図 2)。したがって、マグネシウムイオン電池系で高速充放電化を実現するためには、結晶とカーボンが接合しやすいカーボン種を用い、かつ結晶をナノオーダーにダウンサイジングすることが特に重要であると明らかになった。

(2) 高速充放電を実現する Dual-salt 電解液の適用

Dual-salt 電解液 ($0.5 \text{ M Mg}(\text{TFSA})_2 + 1 \text{ M SBPBF}_4 / \text{DMC}$) を適用することで、単塩系電解液 ($0.5 \text{ M Mg}(\text{TFSA})_2 / \text{DMC}$) と比べ、イオン伝導度が 2.9 mS cm^{-1} から 6.8 mS cm^{-1} に向上し、nano- FePO_4 /KB および nano- $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /KB 複合体のさらなる高速充放電化を達成した。具体的には nano- FePO_4 /KB 複合体において約 100 mAh g^{-1} (理論容量の 50% に相当) を発現する時間を 20 時間 (0.05C) から 2 時間 (0.5C) に短縮した。支持電解質のアニオンを変更した系 (BF_4^- , PF_6^- , TFSA^-) でレート特性を比較したところ、SBPBF₄ 系が最も高容量を示し、高速充放電化していた (図 3)。いずれの Dual-salt 系電解液もイオン伝導度が同程度であったことから、このレート特性向上の要因はイオン

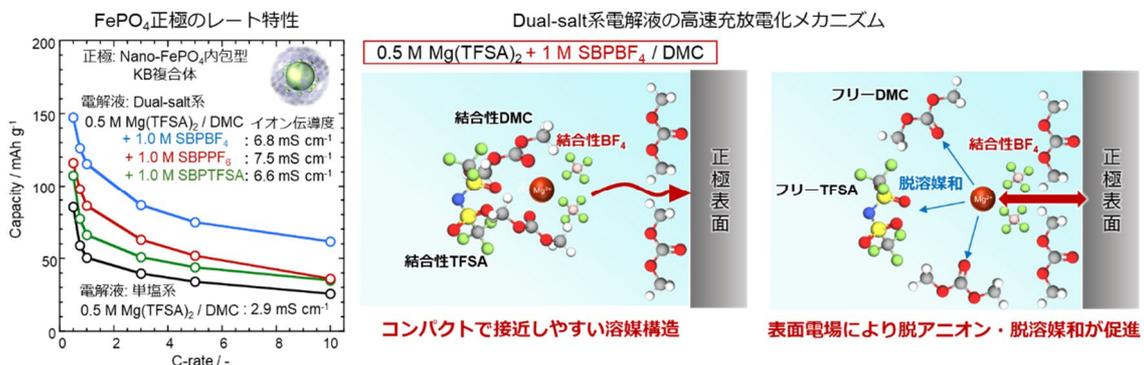


図 3 Nano- FePO_4 内包型 KB 複合体正極と Dual-salt 系電解液を組み合わせた時のレート特性と高速充放電メカニズム

伝導度よりもアニオン種の違いによるものであると考察した。そこで、アニオンの違いによるマグネシウムイオンの溶媒和構造の変化について、Raman 分光測定と分子動力学シミュレーションにより解析した。単塩系電解液の配位数は、 $N_{DMC} = 4.8$ 、 $N_{TFSA} = 1.1$ 、Dual-salt 系の配位数は $N_{DMC} = 3.5$ 、 $N_{TFSA} = 0.9$ 、 $N_{BF_4} = 1.5$ と算出され、Dual-salt 系電解液は単塩系と比較して、マグネシウムイオンに配位する高いアニオン TFSA や溶媒 DMC が減少し、小さい BF_4^- の配位が増加していることを確認した。このことから、Dual-salt 系電解液では正極界面に接近しやすくなり、正極へのマグネシウムイオンの挿入時の脱アニオン・脱溶媒和エネルギーが減少したことで、正極/電解液界面反応が高速化し、さらなる高速充放電化に寄与したことが明らかとなった(図3)。

(3) 高速充放電を実現するための結晶相変化のメカニズム解明

上記の nano- $V_2(PO_4)_3$ /KB 複合体正極および Dual-salt 電解液を用いて、充放電中における nano- $V_2(PO_4)_3$ 結晶の連続的なバナジウムの価数変化と相変化挙動を in-situ XAFS および in-situ XRD 測定によって解析した。In-situ XAFS 測定結果より、マグネシウムの挿入/脱離に伴い、 $V_2(PO_4)_3$ 中のバナジウムの価数が +3.2 から +4.0 まで可逆的に変化することが明らかになった(図4)。また、価数変化と電位変化の関係性に注目すると、1.0 - 1.8 V vs. Mg/Mg^{2+} の電位範囲では、バナジウムの価数はほとんど変化しなかったが、1.8 - 3.6 V vs. Mg/Mg^{2+} の電位範囲で、価数が直線的に増加していた。この傾向について、前者の領域では KB へのイオン吸着/脱離による非ファラデー反応(価数変化なし)のみが容量に寄与しているのに対し、後者の領域では KB 由来の非ファラデー反応に加えて nano- $V_2(PO_4)_3$ へのマグネシウムイオン挿入/脱離によるバナジウムの酸化還元反応(価数変化あり)に起因するファラデー反応の両方が容量に寄与していることを示唆している。また、in-situ XRD 測定の結果から、リチウムイオンの挿入/脱離時に観測された二相共存反応を経由した相変化挙動とは異なり、マグネシウムイオンの挿入/脱離時は固溶体反応を経由した相変化挙動となっていることが明らかになった(図5)。このような結晶構造の変化により、高速充放電化を実現している可能性が見出された。以上の結果は、様々な多価イオン電池の電極材料の室温動作・高速充放電化に向けた材料設計指針や反応挙動の知見を提供するものである。

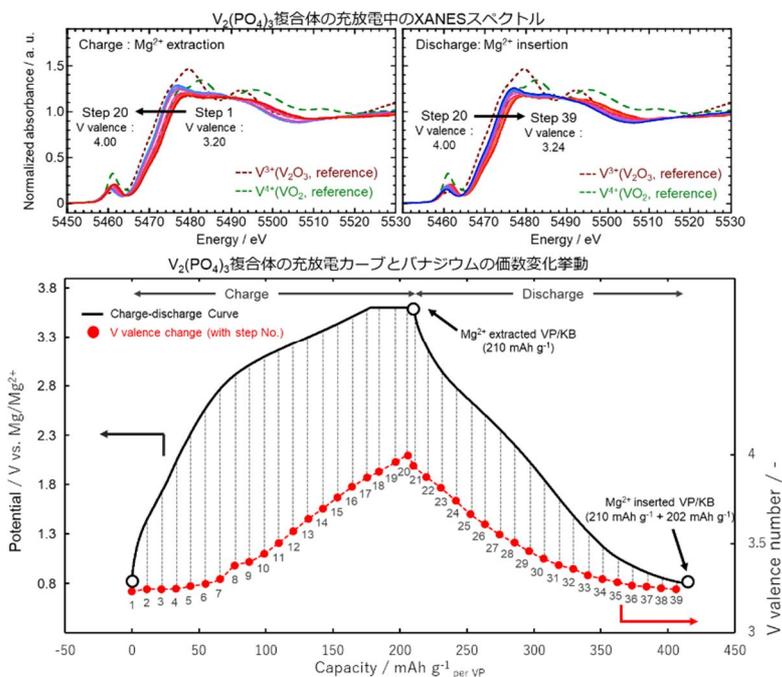


図4 Nano- $Li_3V_2(PO_4)_3$ 複合体の In-situ XAFS 測定結果

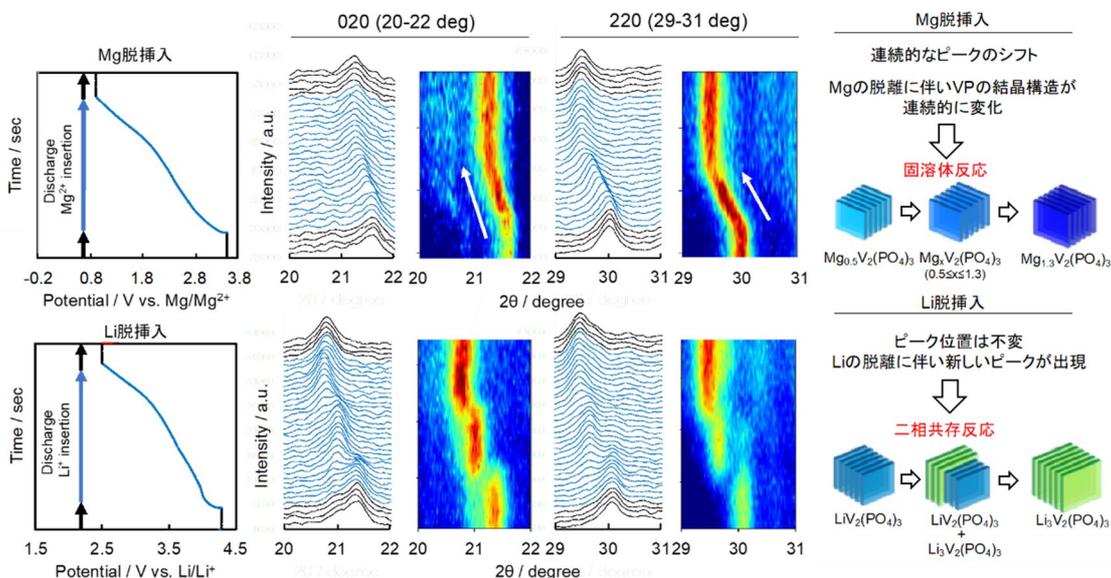


図5 Nano- $Li_3V_2(PO_4)_3$ 複合体の In-situ XRD 測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Chikaoka Yu, Nakata Naomasa, Fujii Kenta, Sawayama Saki, Ochi Riko, Iwama Etsuro, Okita Naohisa, Harada Yuta, Orikasa Yuki, Naoi Wako, Naoi Katsuhiko	4. 巻 6
2. 論文標題 Strategy for Ultrafast Cathode Reaction in Magnesium-Ion Batteries Using BF ₄ Anion Based Dual-Salt Electrolyte Systems: A Case Study of FePO ₄	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4657 ~ 4670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c04182	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 Harada Yuta, Okita Naohisa, Fukuyama Masahiro, Iwama Etsuro, Naoi Wako, Naoi Katsuhiko	4. 巻 12
2. 論文標題 Ultralong lifespan of SuperRedox Capacitor using Ti-doped Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ cathode with suppressed vanadium dissolution	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 1703 ~ 1713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ta06240f	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 Harada Yuta, Chikaoka Yu, Kasai Marina, Koizumi Kyoya, Iwama Etsuro, Okita Naohisa, Orikasa Yuki, Naoi Wako, Naoi Katsuhiko	4. 巻 12
2. 論文標題 Ultrafast cathode characteristics of a nano-V ₂ (PO ₄) ₃ carbon composite for rechargeable magnesium batteries	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2081 ~ 2092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ta05912j	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 Okita Naohisa, Iwama Etsuro, Takami Yusuke, Abo Shingo, Naoi Wako, Rozier Patrick, Simon Patrice, Reid McMahon Thomas Homer, Naoi Katsuhiko	4. 巻 12
2. 論文標題 The origin of stability and high Co ²⁺ /3 ⁺ redox utilization for FePO ₄ -coated LiCo _{0.90} Ti _{0.05} PO ₄ /MWCNT nanocomposites for 5 V class lithium ion batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 26192 ~ 26200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ra03144b	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 該当する

[学会発表] 計7件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 澁澤芽寛, 原田雄太, 岩崎裕斗, 稲垣葵, 沖田尚久, 岩間悦郎, 直井和子, 直井勝彦
2. 発表標題 nano-V2(P04)3/カーボン複合体のマグネシウムイオン電池正極特性
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩崎祐人・原田雄太・澁澤芽寛・沖田尚久・岩間悦郎・直井和子・直井勝彦
2. 発表標題 Li3V2(P04)3/KB複合体のLi量最適化によるMgイオン電池正極特性の向上
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 笠井麻理菜、原田雄太、澁澤芽寛、沖田尚久、直井和子、直井勝彦
2. 発表標題 マグネシウムイオン電池におけるLi3V2(P04)3/KBの正極特性
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 澁澤芽寛、笠井麻理菜、沖田尚久、直井和子、直井勝彦
2. 発表標題 マグネシウムイオン電池におけるLi3V2(P04)3/KB複合体の正極特性
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 沖田 尚久、原田 雄太、小泉 京也、笠井 麻理菜、岩間 悦郎、折笠 有基、直井 和子、直井 勝彦
2. 発表標題 Mgイオン二次電池用正極材料FeP04内包カーボン複合体の高速充放電特性
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小泉 京也、沖田 尚久、笠井 麻理菜、岩間 悦郎、折笠 有基、直井 和子、直井 勝彦
2. 発表標題 KB内包型FeP04正極のMgイオン電池への応用
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笠井 麻理菜、小泉 京也、沖田 尚久、折笠 有基、直井 和子、直井 勝彦
2. 発表標題 マグネシウムイオン電池におけるLiFeP04/KB複合体の正極特性
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
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
---------------------------	-----------------------	----

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