

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2014

課題番号：25706008

研究課題名(和文)多価カチオン伝導性を有するフレームワーク構造体の電解合成

研究課題名(英文)Electrosynthesis of Framework Structures with Polyvalent-cation Conductivities

研究代表者

八木 俊介 (Yagi, Shunsuke)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：60452273

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ミクロ孔を有するフレームワーク構造体材料を合成し、室温で多価カチオンを伝導する、多価カチオン蓄電池用材料としての可能性について検討した。特に、プルシアンブルーおよびその類似体を用いて、二価のカチオンであるマグネシウムイオンの挿入・脱離が可能であることを明らかにした。また、対アニオンの脱離・挿入や溶媒和分子の共挿入が進行する可能性があることを示した。さらに、共挿入溶媒和分子が静電的な相互作用を軽減し、イオンが拡散しやすくする効果があることを明らかにした。以上の知見は、フレームワーク構造を有する材料を蓄電池用材料として応用する際に特に重要となる。

研究成果の概要(英文)：In the present work, framework materials having micropores were synthesized and investigated as conducting materials of polyvalent cations at room temperature for polyvalent-cation batteries. Specifically, it was clarified that divalent magnesium ions can be inserted/extracted using Prussian blue and its analogs. The possibility of the insertion and extraction of counter anions was presented in addition to the co-insertion of solvated molecules. The solvated molecules alleviated the electrostatic interaction and promoted the diffusion of magnesium ions. The above results are important for the battery applications of framework materials.

研究分野：材料電気化学

キーワード：電解合成 フレームワーク 多価カチオン電池 水晶振動子マイクロバランス 酸化還元反応

1. 研究開始当初の背景

エネルギーの有効利用、および環境負荷低減のため、蓄電池の高エネルギー密度化が要求されており、特にリチウムイオン電池の研究が盛んに行われていた。この流れと並行して、マグネシウム電池などの多価カチオン（陽イオン）をキャリアとする蓄電池の開発も徐々に行われ始めていた。しかしながら、多価カチオンは静電的な相互作用を強く受けるため、固体内での拡散が遅く、また脱溶媒和が進行しにくい問題があり、室温で動作するマグネシウム電池用活物質や固体電解質の開発が遅れていた。

2. 研究の目的

本研究では、室温で多価カチオンを伝導する固体電解質もしくは多価カチオン蓄電池用活物質として、ナノ・オンゲストロームサイズの細孔を有するフレームワーク構造体材料を合成し、その可能性について検討した。特にマグネシウムイオンの伝導性や挿入・脱離挙動について検討し、もしこれらが可能な場合はその機構を明らかにすることを目指した。何故フレームワーク構造体材料に注目したかといえば、多価カチオンは静電的相互作用を強く受けるので、結晶構造内に比較的大きな空隙を有するフレームワーク構造体材料は、多価カチオンの拡散および挿入・脱離に極めて有利であると考えたからである。本研究では特に、プルシアンブルーやその類似体ならびに一部の多孔性配位高分子を研究の対象とした。図1はプルシアンブルー類似体の構造を示す模式図である。遷移金属 M, M' がシアノ基(-CN)で架橋されたジャングリングジウム型構造を有し、その空隙(A site)には水分子などの中性分子や、電荷補償を担うイオンが存在する。

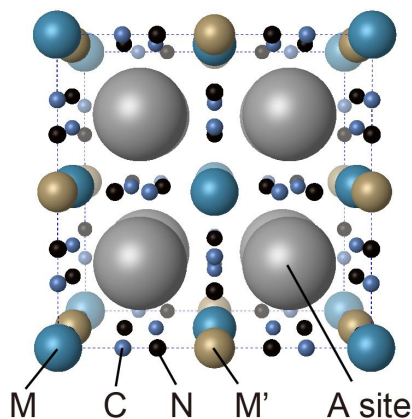


図 1. プルシアンブルー類似体の構造。遷移金属 M, M' がどちらも Fe のものがプルシアンブルーである。

3. 研究の方法

種々のフレームワーク構造体材料は化学的あるいは電気化学的に合成した後、ペレット状に成形、もしくはペースト状にして導電性を有する基板上に塗布して電気化学測定を行った。また、通常の電気化学測定のみならず、電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM 法) を利用して、水溶液や有機系電解液中におけるイオンの挿入・脱離挙動を詳細に調べた。一部の実験では、アルゴン不活性ガス雰囲気中において測定を行う必要があるため、専用のホルダーを作製し、Ar ガスを充満させたグローブボックス内で実験を行った。図2にEQCM測定の際に使用したセルの模式図を示す。セル底面に QCM 電極（作用極）を配置することにより、少量の電解液で実験ができ、また電解液と接する電極の面積が常に一定となるようにした。

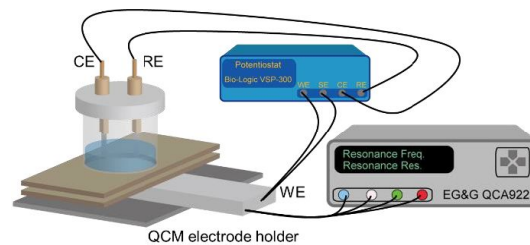


図 2. EQCM 測定セルの模式図。

4. 研究成果

(1) プルシアンブルーおよびその類似体の化学的・電気化学的合成

まず、プルシアンブルーやその類似体の薄膜を電解法により合成するための最適条件を探索するとともに、合成した薄膜の電気化学的特性について解析を行った。図3は電解法により合成したプルシアンブルー類似体 (MnFe-PBA) の表面 SEM 像である。図3に示すように、連続した薄膜が析出しており、また結晶性の高さを示唆するファセット面が見られた。電解法を用いた場合、 Fe^{3+} イオ

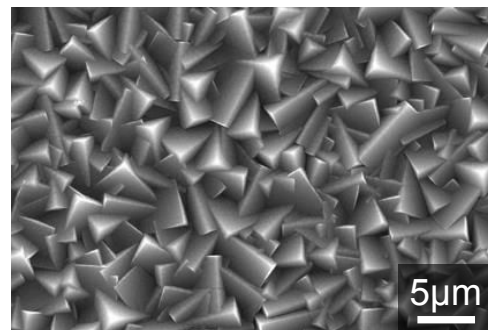


図 3. 電解法により合成したプルシアンブルー類似体 (MnFe-PBA) の表面 SEM 像。

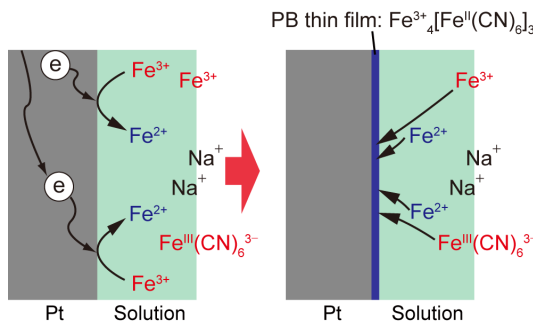


図 4. プルシアンブルーの電解合成の模式図. 外部電源を用いて Fe^{3+} イオンを還元することにより, ポリシアノ錯体形成速度の大きな Fe^{2+} イオンを電極近傍でのみ生成させる.

ンを含む溶液中でカソード近傍にのみ Fe^{2+} イオンを還元生成させることにより, カソード表面でのみ薄膜が得られる. すなわち, Fe^{3+} イオンよりも Fe^{2+} イオンの方がポリシアノ錯体形成の速度が早いことを利用する. 例として図 4 にプルシアンブルーを電解法により析出させるプロセスの模式図を示す. この電解合成プロセスにおいて, 各種単味浴や複数塩を溶解させた溶液中でボルタンメトリーを行うことにより, 均一な薄膜が得られる条件を見だし, 遷移金属元素を置換した種々のプルシアンブルー類似体の合成を行った. また, 直ちにポリシアノ錯体を形成するカチオンの組み合わせにおいては, 電解法による合成が難しいので, 浴中で反応させた後, 遠心沈降により分離して評価を行った.

(2) EQCM 法によるイオンの挿入・脱離挙動の解明

プルシアンブルーやその類似体の酸化還元反応にともなうイオンの挿入・脱離挙動について, EQCM 法を用いて詳細に調べた. およそ 9 MHz の共振周波数を有する水晶振動子を利用すれば, 1 Hz の変化に相当する質量変化はおよそ 1 ng であるので, 微小な質量変化の測定が可能である.

本研究ではまず, マグネシウムなどの多価カチオンの挿入・脱離挙動について調べる前に, 電解液などがすでに確立されているリチウムイオン電池の系を用いて, プルシアンブルーやその類似体中へのリチウムイオンの挿入や, それらからのリチウムイオンの脱離を EQCM 法により捉えることができるかどうかについて検討を行った. その結果, EQCM 法を用いれば, リチウムイオンのような非常に質量の小さなイオンの挿入・脱離をその場測定できることを明らかにした. リチウム(イオン)電池用電解液中においてプルシアンブルーを還元することにより, 電荷補償のためリチウムイオンが挿入され, 逆に酸化することによりリチウムイオンが脱離さ

れることはすでに知られていたが, 本研究によって, リチウムイオンの挿入・脱離のみならず, 対アニオン(陰イオン)であるヘキサフルオロリン酸イオンなどのアニオンの吸着・脱離が同時に進行することを明らかにした(発表論文 1). 本研究では次に, 多価カチオンであるマグネシウムの挿入・脱離挙動について検討を行った.

マグネシウム電解液中におけるプルシアンブルーやその類似体のボルタンメトリーや, マグネシウムイオンを挿入した後の元素分析の結果, プルシアンブルーおよびその類似体へのマグネシウムイオンの挿入やそれらからの脱離を電気化学的に進行させることが可能であることを明らかにした. またこの場合も, マグネシウムイオンの挿入・脱離のみならず, 大きさにもよるが, アニオンの脱離・挿入が同時に進行する可能性があることを明らかにした. カチオンとアニオンは電荷の符号が反対であるため, 活物質の酸化反応時にはカチオンは脱離する一方でアニオンが挿入される挙動を示した. また活物質の還元反応時にはカチオンは挿入される一方で, アニオンが脱離する挙動を示した. 以上の結論を導き出す根拠となった実験結果を以下に示す.

図 5 は 1 M MgSO_4 水溶液中におけるプルシアンブルー類似体(CuFe-PBA)のサイクリックボルタモグラムである. 図に示すように, 0.8 V および 1 V vs. SHE 付近にそれぞれ明確な酸化還元ピーク対が観察された. また X 線吸光測定から, 掃引した電位範囲においては, CuFe-PBA 中の Fe イオンの価数が主に変化し, Cu イオンの価数はほとんど変化しないことを明らかにした. つまり主たる酸化還元活性種は Fe イオンである. しかしながら, Fe(III)/Fe(II) の一組の酸化還元対を考えるだけでは, 図 5 のボルタモグラムに酸化還元ピーク対が 2 つあることを説明できない. そこでここでも, EQCM 法を用いて電位掃引時における質量変化を解析した. 図 6 にその結果を示す. マグネシウムイオンなどのカチオンの挿入脱離のみが進行する場合, 酸化反応時にはカチオンの脱離により質量が減少し, 還元反応時にはカチオンの挿入により質量が増大する. しかしながら図 6 に示すように,

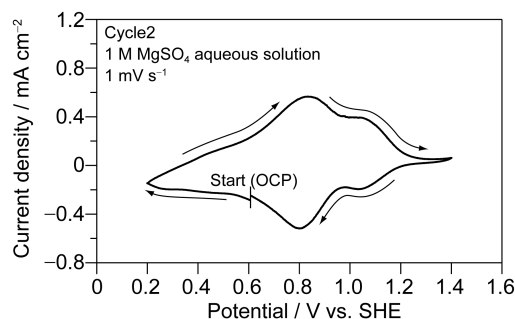


図 5. 1 M MgSO_4 水溶液中で測定したプルシアンブルー類似体(CuFe-PBA)のサイクリックボルタモグラム.

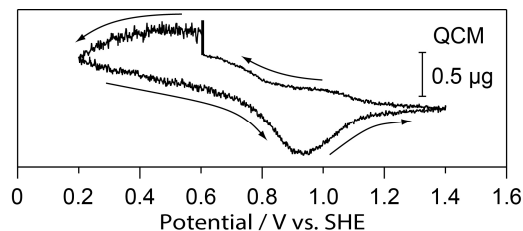


図 6. 1 M MgSO_4 水溶液中で EQCM 法により測定したプルシアンブルー類似体 (CuFe-PBA) の質量変化。

高電位側への電位掃引時において、およそ 0.9 V vs. SHE 以下の電位では質量の減少が見られ、それ以上の電位では質量の増大が見られた。一方で、低電位側への電位掃引時においては質量の増大が常に観測されたが、その傾きはそれほど大きくなく、また 0.85 V あたりを境目に二段階で質量が増大した。

以上の結果を考えると、図 5 に示すボルタモグラムにおいて、およそ 0.8 V に見られる酸化還元ピーク対は主にマグネシウムイオンの脱離・挿入に対応しており、一方でおよそ 1 V に見られる酸化還元ピーク対においてはアニオンの挿入・脱離も同時に進行していることが分かった。すなわちこの結果は、キャリアイオンによって酸化還元電位が変化することを示している。その結果、図 5 のボルタモグラムのように酸化還元ピークが分裂する。酸化還元活性種が 1 つしかないにも関わらず複数の酸化還元ピーク対が観察される現象の詳細はこれまで明らかにされてこなかったが、以上のように、本研究により初めて明確な説明が与えられた。

図 5 に示したボルタモグラムでは、酸化還元電流は数百 $\mu\text{A cm}^{-2}$ と比較的大きい。一方でトリグリムを溶媒として用いた場合、酸化還元電流は数十 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 程度となった。この理由として、トリグリムは嵩高いので完全に脱溶媒和しなければマグネシウムイオンは挿入できないことが考えられる。一方で EQCM 法による解析の結果、水分子のような小さい溶媒分子は共挿入されることが示唆された。つまり、水溶液中においては、完全に脱水和せずにマグネシウムイオンが挿入される可能性がある。水分子の共挿入はマグネシウムイオンのようにイオン半径が小さい多価カチオンを挿入する際に特に観測されたが、イオン半径の大きなカリウムイオンの挿入時にはほとんど観測されないか、共挿入される水分子は少ない傾向があった。

溶媒和構造を一部保ったまま挿入されたマグネシウムイオンは、その電荷が溶媒和分子によって遮蔽されるため、プルシアンブルーおよびその類似体の構成元素、すなわちシアノ基や遷移金属イオンとの静電的な相互作用が弱められ、素早い脱挿入および拡散が可能であった。上述したように、トリグリムなどの嵩高い有機溶媒を用いた場合、完全に脱溶媒和した状態でマグネシウムイオン

が挿入されるので、構造内で静電的相互作用が強く働き、マグネシウムイオンの挿入・脱離反応は進行するものの、その拡散速度は小さくなる。以上の知見は、プルシアンブルーおよびその類似体をマグネシウム電池用活物質として使用する際の指針となるものであり、現在投稿中の論文に詳細を記載している。

(3) その他のフレームワーク構造体材料の可能性

本研究では、その他のフレームワーク構造体材料として、MIL-53(Fe)などの多孔性配位高分子について検討を行った。MIL-53(Fe)は鉄イオンがテレフタル酸で架橋された構造を有している。マグネシウム塩やリチウム塩を溶解させた電解液中において、外部電源を用いて MIL-53(Fe)中の Fe イオンを酸化・還元させることは可能であったが、エーテル系およびカーボネート系電解液中においては分解・溶解が進行することが分かった。すなわち、これらの有機系電解液中において安定に使用するためには、架橋分子や配位結合の強さを向上させる必要がある。

また無機多孔性材料であるゼオライトの細孔内に酸化還元活性イオン種を吸着させ、その酸化還元反応を利用したイオンの挿入・脱離を試みた。その結果、水溶液や有機電解液中において酸化還元反応が進行し、それに伴うイオンの挿入・脱離が可能であることを示した。しかしながら、吸着させた酸化還元活性イオン種が電解液中のイオンと交換され電解液中に溶出するので、サイクル特性は低かった。そこで、フレームワークそのものに酸化還元活性部位を有する層状複水酸化物の酸化還元反応を利用することを試みたが、導電性が低いこともあり、酸化還元反応自体がほとんど進行しなかった。

以上のように、様々な種類のフレームワーク構造体材料について検討を行ったものの、プルシアンブルーやその類似体を越える安定性や可逆性を示した材料は見つからなかった。しかしながら本研究により、フレームワークに酸化還元活性部位を有する材料は基本的に、電荷補償を利用したイオンの挿入・脱離が可能であることがわかった。すなわち、将来的に蓄電池用材料として応用できる可能性を秘めていると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)【すべて査読有】

1. S. Yagi, M. Fukuda, R. Makiura, T. Ichitsubo, and E. Matsubara, "EQCM Analysis of Redox Behavior of Prussian Blue in a Lithium Battery Electrolyte", *J. Mater. Chem. A*, 2(21), 8041-8047 (2014). DOI: 10.1039/C4TA00410H

2. S. Yagi, K. Nakatsuji, Y. Satake, A. Nakahira, and M. Anpo, "Thermodynamic Consideration on Degradation of Humic Acids by Electrolysis", *Electrochemistry*, **82**(1), 19-24 (2014).
DOI: 10.5796/electrochemistry.82.19

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 福田 格章, 八木 俊介, 牧浦 理恵, 市坪 哲, 松原 英一郎, "EQCM 法によるプルシアンブルーの酸化還元挙動の定量的解析", 2014 年電気化学秋季大会, 2014 年 9 月 27 日, 北海道大学 (北海道)
2. 八木 俊介, "電気化学 QCM 法による酸化還元に伴うイオンの脱挿入過程の解析", 2014 年度第 1 回関西電気化学研究会, 2014 年 7 月 12 日, i-site なんば (大阪)
3. S. Yagi, M. Fukuda, T. Ichitsubo, and E. Matsubara, "Redox Behavior of Prussian Blue in Mg Salt Electrolytes", The 226th ECS Meeting, Oct. 6, 2014, Cancun, Mexico
4. S. Yagi, M. Fukuda, R. Makiura, "Electrochemical Deposition of Prussian Blue and Prussian Blue Analogues", 2013 Joint Symposium on Advanced Materials and their Applications, Aug. 2, 2013, Shanghai, China

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八木 俊介 (YAGI, Shunsuke)

大阪府立大学・21 世紀科学研究機構・講師

研究者番号: 60452273