

固相イオン交換法を用いた次世代マグネシウムイオン電池正極材料の開発

研究代表者 東北大学大学院工学研究科 准教授 宮崎 譲

1. 緒言

電気自動車の普及や携帯機器の消費電力増により、リチウムイオン電池 (LIB) よりも大きな容量を持つ多価イオン電池の出現が望まれている。中でも、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) が伝導に与る 2 次電池は、LIB より 2 倍の容量増加が見込めるため、低価格かつ大容量な電池としてその期待は大きい。本研究では、マグネシウムイオン電池 (MIB) の正極材料としてのポテンシャルを有する化合物を探索するため、結晶構造中に Mg^{2+} の伝導経路を有する酸化物を合成するとともに、得られた酸化物試料を正極として電気化学特性を測定することを目的とした。

対象とする酸化物は、 Mg^{2+} が A サイトを占めるスピネル化合物 $MgFe_2O_4$ および梯子格子型酸化物 $MgCu_2O_3$ である。このうち $MgFe_2O_4$ は、通常の固相反応法では逆スピネルが生成するため Mg^{2+} の伝導経路は不完全である。このため、予め Fe_2O_4 骨格を有する α - $NaFeO_2$ を合成しておき、 $Na \rightarrow Mg$ の固相イオン交換¹⁾により正スピネル型構造の構築を目指した。

2. 実験方法

α - $NaFeO_2$ 前駆体は、 Na_2O_2 (特級) および Fe_2O_3 (99.9%) を必要量混合し、空气中 670°C で 24 時間×2 回の焼成を行うことにより合成された。この前駆体を $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と適量混合し、空气中 310°C で 48 時間反応させた。反応後、生成物を蒸留水で洗浄、濾過し、120°C に保たれたオーブン中で乾燥させて、イオン交換体を得た。 $MgCu_2O_3$ は、 MgO (99.9%) および CuO (99.9%) を用いた固相反応法により合成された。焼成条件は酸素気流中 1000°C で 12 時間×2 回とした。得られた試料に対して、粉末 X 線回折 (XRD) により生成相の同定を行った。単相試料に対しては、XRD データあるいは中性子回折データ (原子力機構の JRR-3M HRPD にて測定) を用いて、Rietveld 法による結晶構造の精密化あるいは回折パターンのシミュレーションを行った。結晶構造の描画には VESTA²⁾ を用いた。

電気化学測定の詳細を以下に述べる。まず、試料とアセチレンブラック (AB: 導電剤) およびポリフッ化ビニリデン (PVDF: 結着剤) を 80:5:15 の混合比で N-メチルピロリドン (NMP) 溶液中で混合し、Ni 板に塗布後、120°C で 12 時間乾燥させることにより作用極を作製した。参照極および対極に Mg 棒を用いた三極セルを作製し、サイクリックボル

タンメトリーを行った。電解液には、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチレンカーボネート (EC) およびアセトニトリル (AN) のそれぞれ単体および混合物を用いた。

3. 実験結果および考察

3-1 正スピネル型 $MgFe_2O_4$ の合成と電気化学特性

図 1 (a)に、合成されたイオン置換体の中性子回折 (ND) パターンを示す。測定データはバックグラウンドが高く、またピーク幅が指数ごとに大きく異なるため、Rietveld 解析を行うことは困難であった。図 1 (b)および(c)に、それぞれ正スピネル型および逆スピネル型構造を仮定したシミュレーションパターンを示す。いずれのモデルにおいても、空間群は $Fd-3m$ 、格子定数は $a = 8.24 \text{ \AA}$ と一定にし、正スピネルでは A サイトを Mg が 100%占有し、逆スピネルでは A サイトを Fe が 100%占有すると仮定した。酸素は、 $32e$ サイト(x, x, x) に占有率 100%で置かれた。両モデルとも、 $x = 0.387$ と仮定した。

測定された回折パターンには、指数付けできないピーク (*) が含まれているが、これらの同定には至らなかった。実測データにおいて、回折角が 20° 近傍にある 111 ピークの強度が、正スピネルと逆スピネルにおいては顕著に異なることと、全体的なパターンの一致

具合から、本研究で合成されたイオン交換試料は、ほぼ正スピネル型に近い構造を持つものと結論される。シミュレーションパターンにおいて、111、004 および 044 の強度比が実測と若干異なっているのは、酸素の座標 x が精密化できていないからである。これらの強度比は、 x の値に大きく影響を受けるため、今後精密化が可能な良質試料の合成条件を

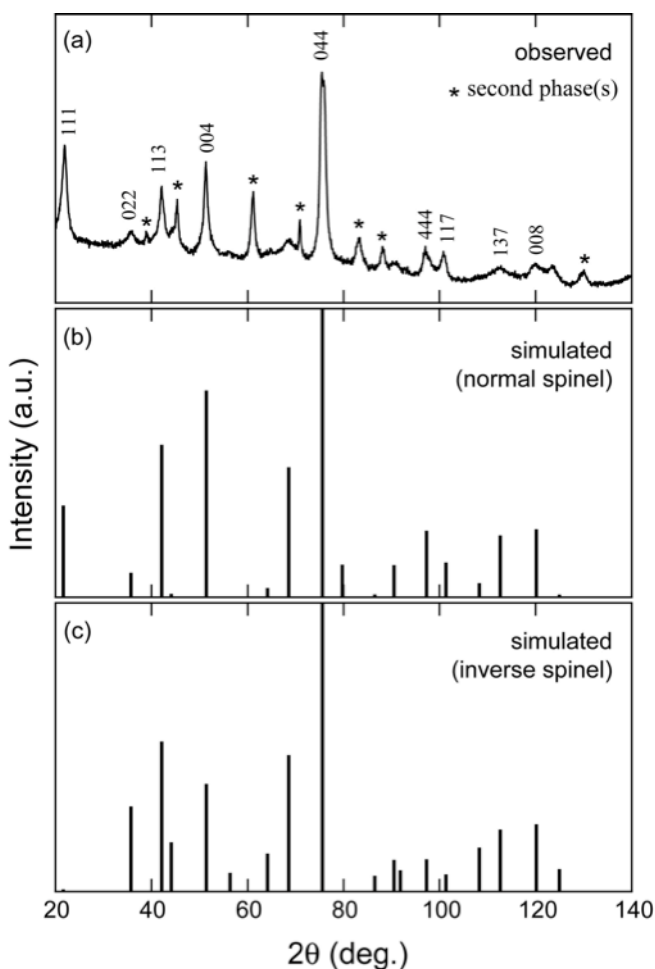


図 1 $MgFe_2O_4$ イオン交換試料の中性子回折パターン(a)およびシミュレーションパターン(b)および(c).

明確にして構造解析を行い、酸素位置および A サイトにおける Mg の占有率を明らかにする必要がある。

図 2 に、シミュレーションに用いた正スピネル型 MgFe_2O_4 の結晶構造を示す。これは、4 V 級の 2 次電池として開発段階にある LiMn_2O_4 スピネルと同構造であり、Mg が四面体型 A サイトを 100% 近く占有する場合、 $\langle 110 \rangle$ 方向に伝導経路があるために、正極材料としての応用が期待できる。一方、逆スピネル型では八面体型 B サイトを Mg と Fe が 50% ずつ統計的に占有しており、Mg の拡散は Fe に妨げられて不可能である。

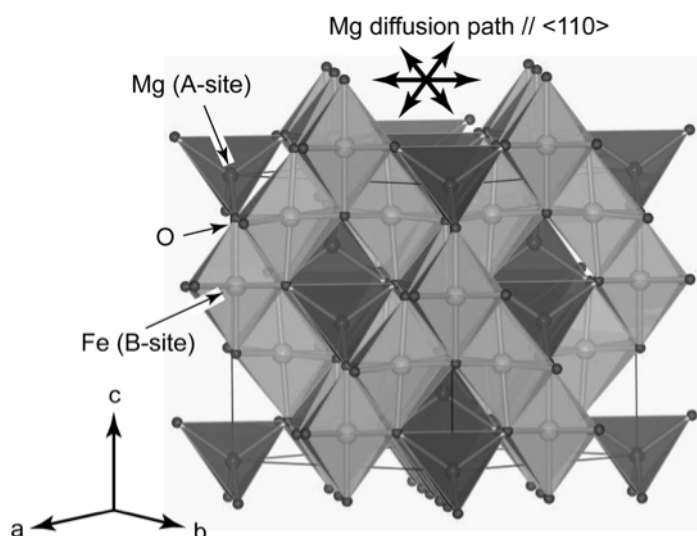


図 2 正スピネル型 MgFe_2O_4 の結晶構造。

図 3 に、空气中で測定したイオン交換試料 (29.5 mg) の熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) 結果を示す。図中の実線は TG を、また波線は DTA を示している。昇温過程では、347°C において吸熱ピークが見られ、同時に 1.8 mg の重量減少が認められた。更なる温度上昇とともに連続的に重量減少が認められ、1000°C では重量減少は 3.0 mg であった。降温時には発熱ピークおよび重量減少ともに認められなかった。以上のことから、イオン交換試料は 347°C において熱分解するものと考えられる。この実験とは別に、イオン交換試料を 350°C で熱処理した生成物の XRD を測定したところ、逆スピネル型の MgFe_2O_4 に転移していることが確認された。このことから、正スピネル型 MgFe_2O_4 の熱的安定域は、347°C 以下の温度に

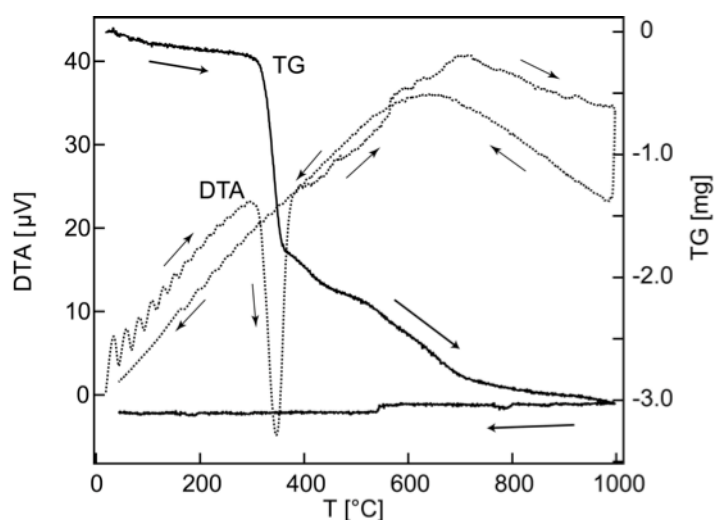


図 3 イオン交換 MgFe_2O_4 試料の熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) 結果。

限られることが明らかになった。

図4に、イオン交換された MgFe_2O_4 試料のサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った結果を示す。測定には、 MgFe_2O_4 、AB および PVDF の混合体である作用極を用いた。また、対極および参照極にはいずれも Mg 棒を用いた3電極式により測定が行われた。電解液には AN に 1M の $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ を溶解させた溶液を用いた。自然電位 1.3V から貴な方向に 2.3V まで電位を走査し、その後 0V まで卑な方向に

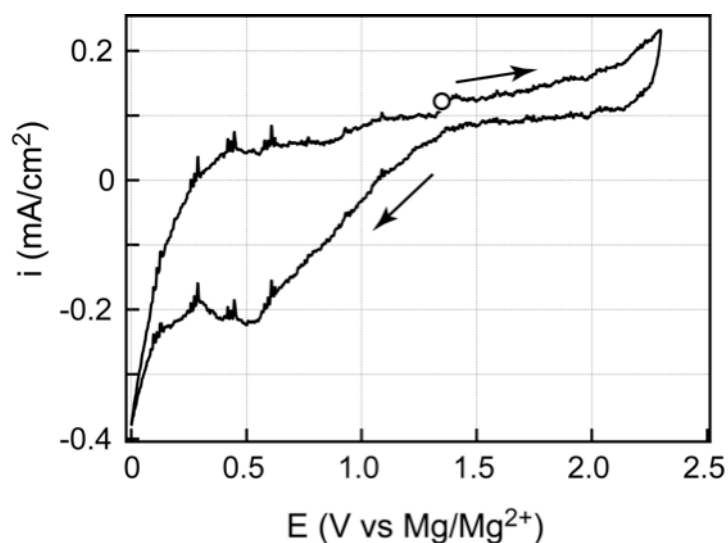


図4 イオン交換 MgFe_2O_4 試料のサイクリックボルタモグラム.

電位を走査した。走査速度を 3mV/min として CV を行ったところ、0.5V において還元電流が認められた。しかし、これに対応する酸化反応のピークは認められなかった。これは、ND パターンから予想されたように、試料の結晶性が良好でないために、結晶中の Mg^{2+} の伝導経路が不十分であるためであると考えられる。

3-2 梯子格子型 MgCu_2O_3 の合成と電気化学特性

図5に、 MgCu_2O_3 の結晶構造を示す。この化合物は斜方晶 (空間群 $Pm\bar{m}n$) に属し、Cu は O と 6 本の結合を持つ。しかし、その結合距離は 1.92-2.00 Å の範囲に 4 本、2.55 Å および 2.78 Å が各 1 本と歪んだ八面体を構成しており、各八面体が頂点の酸素を共有して、*a* 軸方向に歪んだ梯子格子を形成している。Mg は酸素により 6 配位され、その結合距離も 2.01-2.23 Å とほぼ等方的な八面体を形成している。この化合物における Mg^{2+} の伝導経路は

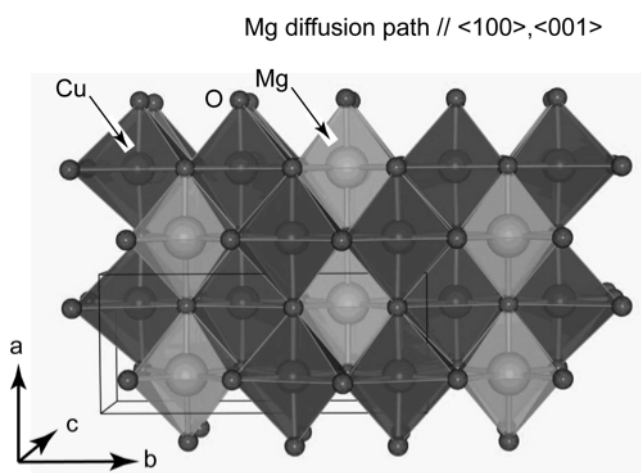


図5 MgCu_2O_3 の結晶構造.

<100>および<001>の2次元的である。

この化合物については、定比組成では単相は得られず、Mg サイトを Cu が一部置換しているとの報告がある。Oh-ishi ら³⁾は、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_{2+x}\text{O}_3$ 組成で $0.133 \leq x \leq 0.166$ において単相が得られると報告した。図6に $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_{2+x}\text{O}_3$ 試料の格子定数の x 依存性を示す。本研究による合成条件の下では、 $0.10 \leq x \leq 0.20$ において単相が得られることが明らかになった。単相試料の格子定数は、 x の増加とともに $a = 3.9925(7) \text{ \AA}$ 、 $b = 9.344(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 3.1883(6) \text{ \AA}$ ($x = 0.10$) から $a = 3.9876(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 9.359(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 3.1970(6) \text{ \AA}$ ($x = 0.20$) に変化した。また、Mg サイトの占有率は $75.2(6)\%$ ($x = 0.10$) から $70.9(6)\%$ ($x = 0.20$) に減少した。従って、最も Mg 量が多い場合でも、Mg サイトの占有率は約 3/4 に留まっている。

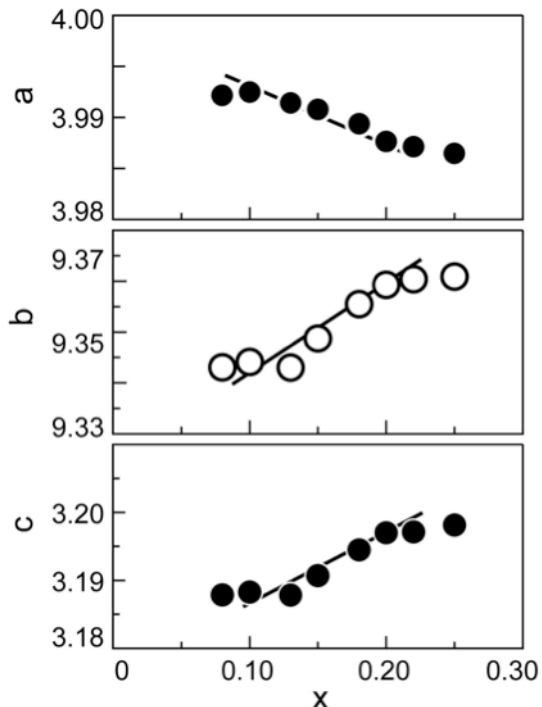


図6 $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_{2+x}\text{O}_3$ 固溶相の格子定数.

図7に、異なる3種類の x を有する $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_{2+x}\text{O}_3$ 試料を作用極に用いた CV 曲線を示す。

測定条件は MgFe_2O_4 試料の場合と同様であるが、一度酸化させて一定量の Mg^{2+} を電解液中に溶出させた試料を測定に用いた。自然電位 1.5V から貴な方向に 2.0V まで電位を走査し、その後 0.3V まで卑な方向に電位を走査したところ、いずれの試料においても 0.6-0.8V において還元電流が認められた。さらに、再度貴な方向に電位を走査したところ、1.0-1.2V において酸化電流が認められた。酸化ピークの積分で得られる面積は還元電流のそれよりも格段に大

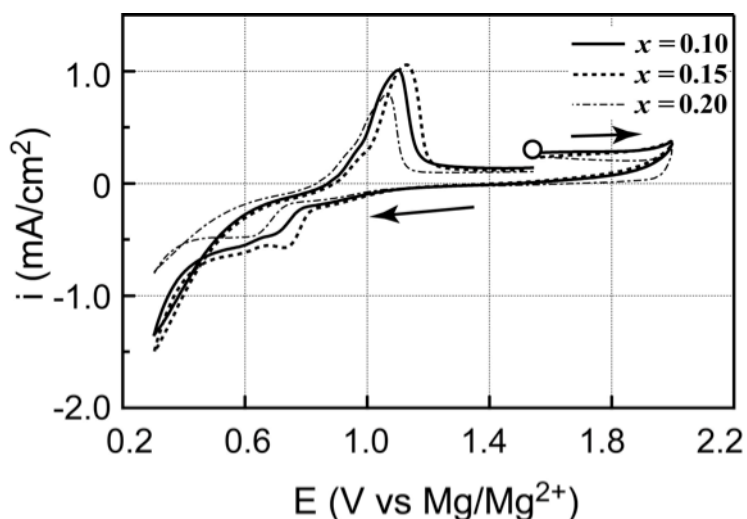


図7 $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_{2+x}\text{O}_3$ 試料のサイクリックボルタモグラム.

きいことから、還元時に収容された Mg^{2+} に加えて構造中の Mg^{2+} も、酸化時に電解液中に溶出することがわかる。しかし、電位の大きさや、電流と x の相関は見られなかった。

図 8 に、 $\text{Mg}_{0.90}\text{Cu}_{2.10}\text{O}_3$ 試料 ($x=0.10$) に対して充放電特性を見るために、CV 走査を 3 回繰り返した際の測定結果を示す。 MgFe_2O_4 系とは異なり、3 回までは酸化および還元のおよび還元のおよび酸化の両ピークが明瞭に観察されていることから、充放電可能な 2 次電池としての使用が期待される。しかし、実用的観点から見ると、これは充電に 1.0V 以上必要とするものの放電電圧は 0.6V 程度と低い電池であることを示しており、適切な電解液の選択等、課題は多く残されている。

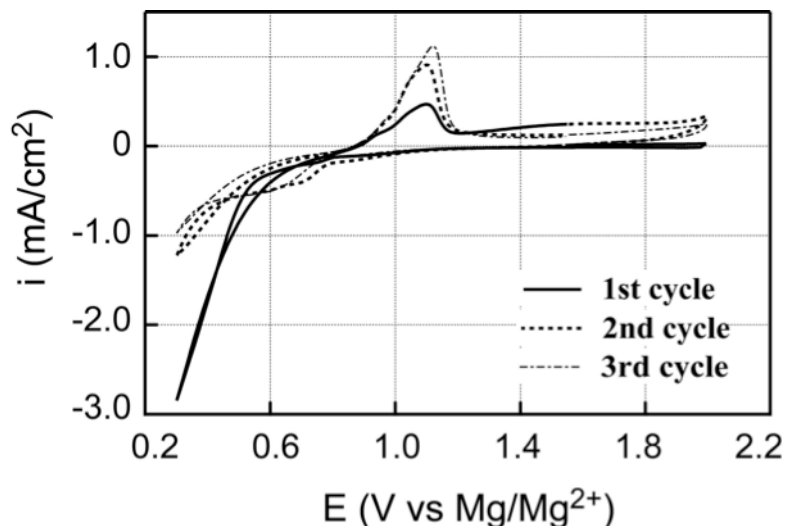


図 8 $\text{Mg}_{0.90}\text{Cu}_{2.10}\text{O}_3$ 試料のサイクル特性.

4. 結言

Mg^{2+} が伝導に与る 2 次電池正極材料の候補物質として、固相イオン交換によって合成された正スピネル型 MgFe_2O_4 および梯子格子型 $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_{2+x}\text{O}_3$ の合成および電気化学特性の測定を行った。正スピネル型 MgFe_2O_4 においてはサイクル特性は認められず、結晶性の向上を目指した更なる合成条件の最適化が必要である。梯子格子型 $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_{2+x}\text{O}_3$ においては、3 サイクルまでのサイクル特性が認められた。今後は、Mg サイトの更なる Mg 占有率の増加を目指すとともに、電解液を含めた電池系全体の最適化が必要と思われる。

謝辞

本研究は、JFE21 世紀財団の研究助成のもとに行われた。

参考文献

- 1) E. Moran et al, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 5961.
- 2) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41** (2008) 653.
- 3) K. Oh-ishi et al, *J. Solid State Chem.*, **160** (2001) 251.