

令和元年6月13日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06515

研究課題名(和文) マグネシウム複酸化物ナノ材料の構造・粒径制御と二次電池正極特性に関する研究

研究課題名(英文) Structure/Size-Controlled Synthesis of Magnesium Binary Oxide Nanoparticles and Their Cathode Performances for Secondary Battery

研究代表者

小林 弘明 (Kobayashi, Hiroaki)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：90804427

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：次世代蓄電池として注目されているマグネシウム二次電池に利用可能な正極材料、マグネシウムマンガンスピネル酸化物(MgMn₂O₄)ナノ材料の合成法を探索、室温で動作可能な正極材料開発を目指した。アルコール還元法及びホットインジェクション法の2種類の溶液プロセスにより10 nm以下の極めて小さなMgMn₂O₄ナノ粒子が得られた。合成条件の最適化により室温で充放電が可能な正極材料の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マグネシウム二次電池正極はマグネシウムイオンの小さい固体内拡散係数を原因とする低い出力密度が課題であり、実用化には拡散速度を上げるために高温作動が必須であった。本研究で合成された材料を正極に用いることで、低い出力特性を改善、マグネシウム二次電池の室温動作が可能となった。本研究成果によりマグネシウム二次電池の実用化に向け大きく進展したと言える。

研究成果の概要(英文)：In this study, ultrasmall MgMn₂O₄ spinel nanoparticles were synthesized via wet-process such as alcohol-reduction process and hot-injection process. The obtained MgMn₂O₄ nanoparticles exhibited high-rate cathode performances for Mg secondary batteries operated at room temperature.

研究分野：化学

キーワード：二次電池 ナノ材料 正極材料

1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーを蓄積する二次電池は、携帯型電子機器や電気自動車の電源、またエネルギー供給安定化のための大型定置用電源の需要の高まりとともに、エネルギー密度、出力密度、寿命、安全性など様々な観点からの高性能化が要求されている。こうした高い要求の実現に向け、従来の二次電池の性能を凌駕する革新的な二次電池の創出が強く望まれている。

リチウムイオンの代わりにマグネシウムイオンをキャリアとすることで、1つのイオンの脱挿入によりリチウムの2倍の電気量を取り出すことが可能である。また金属マグネシウムは金属リチウムと比べ、体積あたりのエネルギー密度が高い、安全性が高い、資源が豊富でコストが安い、という点で優れており、負極に用いることでより低コスト・高安全・高容量の電池が期待できる。しかし、マグネシウムイオンはリチウムイオンよりもイオン性が強いためにアニオンとの静電相互作用が強く、正極固体内の拡散係数がリチウムイオンと比べて小さい。そのため出力密度が小さく、実用化に向けた研究を進める上で大きな足枷となっている。

これまで、シェブレル化合物をはじめとする硫化物や V_2O_5 、 MnO_2 などの酸化物、オリビン系化合物など様々な正極活物質が合成、評価されてきたが、硫化物ではエネルギー密度が低い課題を、酸化物やオリビン系化合物では出力特性の課題を抱えている。近年、マグネシウム含有スピネル酸化物 MgM_2O_4 (M: Mn, Co などの遷移金属)が固体内拡散がしやすい有望な正極活物質として注目されており、逆共沈法、ソルボサーマル法、Pechini法などによって MgM_2O_4 ナノ粒子が合成され、マグネシウムイオン電池正極材料として電気化学特性が調べられているが、これらの手法で作られた材料はいずれも10 nm以上のナノ粒子であり、出力密度の課題克服には至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、マグネシウムイオン電池において高容量かつ高出力動作が可能なマグネシウム複酸化物正極ナノ材料の合成法開発を目的とする。リチウムイオン電池正極において、材料の粒子サイズの低下に伴いリチウムイオン脱挿入反応の速度特性が増大することが知られており、これはナノ粒子化によって固体内拡散距離が短くなったと同時にエネルギー的に不安定な表面近傍のカチオンの割合が増加したためである。マグネシウムイオン電池正極においても粒子サイズの低下によって固体内拡散距離の縮小や表面近傍のカチオンの割合を増加させることで、高出力密度化が期待できる。本研究では、金属ナノ粒子合成法に用いられる溶液プロセスを利用した低温合成法を応用し、粒径10 nm以下の MgM_2O_4 ナノ粒子を合成、組成・構造や粒子径と電気化学特性との相関を明らかにする。また、合成法にフィードバックすることで高容量かつ高出力動作が可能なマグネシウムイオン二次電池正極材料を探索する。

3. 研究の方法

合成する材料は $MgMn_2O_4$ スピネル複酸化物を対象とした。溶液プロセスとしてはアルコール還元法及びホットインジェクション法を用いた。

アルコール還元法では塩化マグネシウムの2-プロパノールまたはエタノール溶液に過マンガン酸テトラブチルアンモニウムを加え、室温~80°Cで1時間反応させ、還元析出させることでMg-Mn複酸化物を合成した。

ホットインジェクション法ではキシレン溶媒にMn塩とMg塩、キャッピング剤としてステアリン酸とオレイルアミンを加え、80~100°Cに保持後水を注入することでコロイド分散液を得た。この分散液を遠心分離後に洗浄、乾燥することで酸化物を得た。

合成試料のキャラクタリゼーションはX線回折(XRD)、誘導結合プラズマ発光分光(ICP-AES)、走査/透過型電子顕微鏡(SEM/TEM)、放射光X線吸収分光(XAS)により行った。放射光測定はあいちシンクロトロン光センターのBL11S2ビームラインにて透過法にて行った。正極特性評価は、Ar置換グローブボックス中にて、複酸化物試料、導電助剤、結着材から成る正極、多孔炭素電極負極、0.5 M $Mg(ClO_4)_2/CH_3CN$ 電解液からなる2032型コインセルまたは Ag/Ag^+ 参照電極を用いた三極セルを作製し、25°Cにて実施した。電気化学的に酸化・還元した電極試料の分析はセルをAr置換グローブボックス中で解体後に CH_3CN で電極を洗浄後、大気非暴露にて行った。

4. 研究成果

アルコール還元法による合成条件の検討の結果、Mg-Mn 複酸化物は室温で合成可能であり、還元性を有する第1級、第2級アルコールいずれも使用可能であった。本合成法では、反応溶液中の水の量により異なる構造の複酸化物が得られ、図1に示すXRDパターンより含水条件($H_2O/Mg = 60, 6$)ではトンネル型構造(OMS-1)、脱水条件($H_2O/Mg = 0$)ではスピネル型構造($MgMn_2O_4$)の複酸化物が得られることを見出した。含水条件では反応溶液中でマグネシウムイオンが強く水和しており、水和イオンのままマンガン酸化物骨格に取り込まれることでトンネル型構造を形成したと考えられる。一方で脱水条件ではアルコールがマグネシウムイオンに溶媒和し、その脱溶媒和が水と比べて容易であるためマグネシウムイオンが脱溶媒和した状態でマンガン酸化物骨格に取り込まれ、スピネル構造を形成したと考えられる。

スピネル型構造に関してより詳細にキャラクター化、正極特性評価を行った。TEM観察から複酸化物の一次粒子径は5 nm以下と極めて小さかったが、一方で乾燥時に緻密な凝集が起こり1 μm 以上の大きな二次粒子を形成した。またMn K-edge XANESスペクトルからMnの価数が3価と4価の間であり、EXAFS振動解析から立方晶であることが示唆された。これら及びICP-AESによる組成分析結果から、本合成法によって得られたMg-Mn複酸化物は、Mgが欠損した立方晶スピネル $Mg_{0.8}Mn_2O_4$ であると考えられる。

スピネル型Mg-Mn複酸化物に対し、室温での二次電池正極特性を評価したが、充放電反応はほとんど進行しなかった。本試料の凝集により形成した二次粒子が大きいため遅い固体内拡散の影響が大きく現れ、試料の大部分が充放電に利用できなかったことが原因と考えられる。そこで凝集抑制による正極特性の向上を目指し、試料合成時に導電助剤のグラフェンと複合させた試料を作製した。電子顕微鏡観察からMg-Mn複酸化物の凝集が抑制されていることが示唆された。この複合体試料を用いた電気化学セルを作製し正極特性を調べた結果を図2に示す。室温で可逆な充放電が進行し、図3に示すMn K-edge XANESスペクトルからMnの酸化還元反応が可逆に進行することが明らかとなった。また本材料は室温かつ1時間での充放電が可能であり、これまで報告されているマグネシウムイオン電池正極材料と比較しても高い出力特性を示した。

ホットインジェクション法では、Mg塩に $MgCl_2$ 、Mn塩に $Mn(OAc)_2$ 、 $Mn(OAc)_3$ 、 $Mn(acac)_3$ を用いて酸化物試料を合成した。いずれの試料もスピネルに帰属可能なXRDパターンを示したが、 $Mn(OAc)_2$ 、 $Mn(OAc)_3$ から合成した試料はMn K-edge XANESからMnの価数は2価と3価の間であり、 Mn_3O_4 が生成したと考えられる。一方で $Mn(acac)_3$ をMn源に用いて合成した試料ではMnの価数は3価であり、 $MgMn_2O_4$ 単相が生成することが示唆された。3価のMnは溶存状態では酸化あるいは還元されやすく、酢酸塩を用いた場合は反応液中のオレ

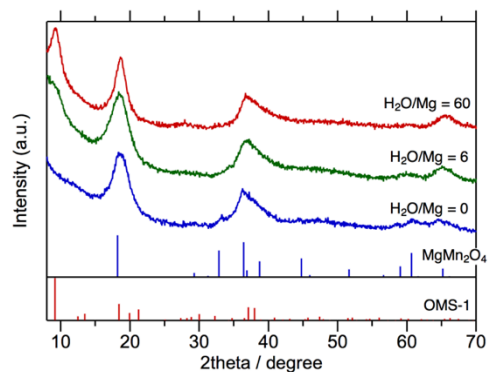


図1. アルコール還元法により合成したMg-Mn複酸化物のXRDパターン。

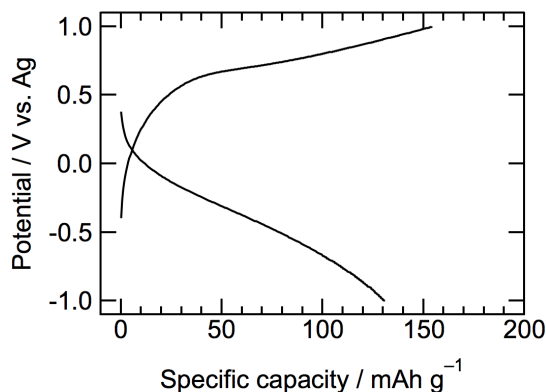


図2. アルコール還元法により合成したスピネル型Mg-Mn複酸化物とグラフェン混合体正極の充放電曲線。

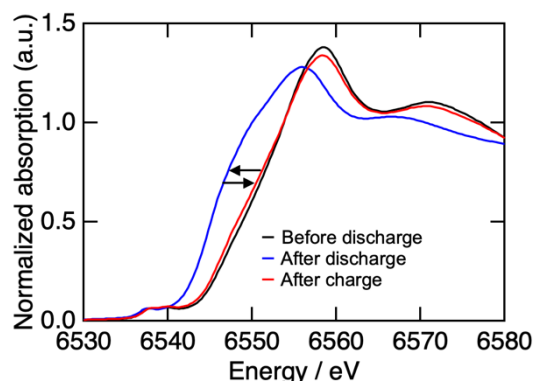


図3. アルコール還元法により合成したスピネル型Mg-Mn複酸化物の放電前後のMn K-edge XANESスペクトル。

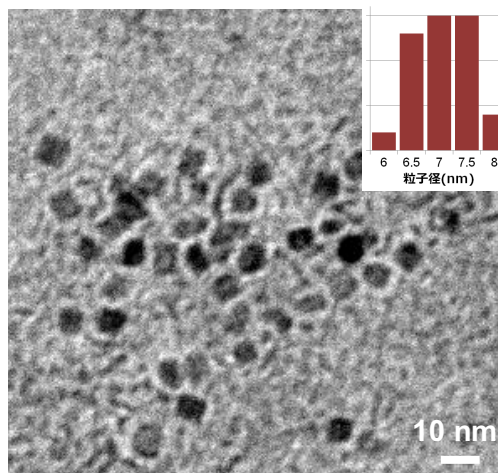


図4. ホットインジェクション法により合成した $MgMn_2O_4$ のTEM像と粒度分布。

イルアミンによって還元され Mn_3O_4 を生成し、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ を用いた場合は acac 配位子が Mn^{3+} にキレートすることで還元が抑制され MgMn_2O_4 が得られたと考えられる。図 4 に TEM 像を示す。合成した MgMn_2O_4 は粒子径 7.1(5) nm と粒度分散が小さくかつ単分散していることが示唆された。反応液中への水添加によって塩が水和することで反応が進行し瞬時に核生成、界面活性剤が粒子をキャッピングすることで核成長が抑制され、単分散ナノ粒子が生成したと考えられる。本材料の正極特性を評価したが、充放電はほとんど進行しなかった。活物質表面に付着した界面活性剤が残存し電子/イオンパスが活物質表面まで形成されなかったためと考えられる。そこで、界面活性剤の除去プロセスを検討した結果、試料を 250°C で保持することにより一次粒子径の増大なしに界面活性剤が除去されることを見出した。一方で充放電容量は小さく、界面活性剤の除去過程で緻密な凝集体が形成されたためと考えられる。

以上のように本研究ではアルコール還元法及びホットインジェクション法によって MgMn_2O_4 スピネル酸化物の極小ナノ粒子の合成に成功した。アルコール還元法で合成した材料は、炭素材料との容易な複合化により Mg 二次電池正極として室温で動作可能であることを実証した。ホットインジェクション法で合成した材料は表面を保護している界面活性剤の除去が課題であるが、 MgMn_2O_4 自体の単分散性が高く良特性発現が期待できる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 7 件)

- (1) 寒川 洸太、小林 弘明、本間格、単分散性スピネル複酸化物ナノ結晶の合成と Mg 二次電池正極特性、電気化学会第 86 回大会、2019 年。
- (2) 小林 弘明、本間格、溶液プロセスによる Mn 複酸化物ナノ粒子の合成と Mg 二次電池正極特性、第 59 回電池討論会、2018 年。
- (3) 寒川 洸太、小林 弘明、本間格、Synthesis of Mg-Mn nanospinel cathodes via Hot Injection Process for Mg Secondary Batteries、平成 30 年度化学系学協会東北大会、2018 年。
- (4) 寒川 洸太、小林 弘明、本間格、 Mg 二次電池用スピネルマンガン複酸化物ナノ結晶正極の合成、第 49 回セミコンファレンス・第 31 回東北若手の会、2018 年。
- (5) Hiroaki Kobayashi, Itaru Honma, Cathode Performances of Ultrasmall Mg-Mn Binary Oxides for Magnesium-ion Batteries Operated at Room Temperature, IMLB2018, 2018.
- (6) 小林 弘明、本間格、マンガン酸マグネシウムナノ粒子の二次電池正極特性、電気化学会第 85 回大会、2018 年。
- (7) 小林 弘明、本間格、アルコール還元法による Mg-Mn 複酸化物ナノ粒子の室温合成及びマグネシウムイオン電池正極への応用、日本セラミックス協会 2018 年年会、2018 年。

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。