

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620196

研究課題名(和文)二ホウ化マグネシウムの電池材料への可能性探索

研究課題名(英文)Electrochemical deposition and stripping of magnesium borate

研究代表者

堤 宏守 (Tsutsumi, Hiromori)

山口大学・医学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90211383

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：資源量豊富かつ地球上に広汎に存在する元素、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)から調製される二ホウ化マグネシウム(MgB₂)の高容量二次電池用負極材料としての可能性を探索する。MgB₂は、1分子あたり8電子関与の還元・再酸化が可能と予測され、その理論容量は、4669 Ah/kg(リチウム(Li)の1.2倍)となる。

本研究では、有機電解液として、Mg²⁺とホウ酸イオンを含むジメチルスルホキシドあるいはジメチルスルホン電解液を用いて、MgB₂の電析を試みた。条件を種々変更して行ったところ、MgB₂と思われる化合物の析出は、SEM及びEDS分析により確認できたものの、再溶解は困難であった。

研究成果の概要(英文)：We investigated the possibility of magnesium diboride (MgB₂) prepared from boron and magnesium as a negative electrode material for high-capacity rechargeable batteries. MgB₂ is expected to allow reduction and re-oxidation of 8 electrons involved per molecule and its theoretical capacity is 4669 Ah / kg (1.2 times the lithium (Li)). In this study, we used the organic electrolyte, such as dimethyl sulfoxide or dimethyl sulfone electrolyte containing magnesium ion and boric acid and tried to electrodeposition of MgB₂. In cathodic polarization process the deposition of compound on the electrode was observed and the compound was confirmed as the substance which has Mg and B by EDS analysis. The XRD result of the compound indicated that the compound is amorphous. Electrochemical stripping of the compound was not observed under the anodic polarization process.

研究分野：高分子化学、電気化学

キーワード：二ホウ化マグネシウム 負極 二次電池 有機電解液 電析

1. 研究開始当初の背景

自然エネルギー（太陽光、風力）を利用した発電所が、従来の発電所（水力、火力、原子力等）と同等に安定的に機能するためには発電所の出力平準化を実現する大型二次電池（充放電可能な電池）が不可欠である。火力発電所からの二酸化炭素削減策や原子力発電由来の電力削減策として太陽光や風力由来電力の 5300 万 kW 導入（2030 年実施）が計画されており、その実現には系統安定維持には、大電力消費地近傍（例えば、東京）に大型二次電池（必要蓄電容量 約 3.5 億 kWh、経費 6.7 兆円）を設置することが不可欠とされる[1]。現在、実用化されている大型二次電池であるナトリウム - 硫黄電池（NAS 電池、作動温度 300 以上）を用いてこれを実現するには、東京ドーム約 13 個分以上の体積を有する NAS 電池が必要であり、電池からの発熱を冷却するエネルギー消費、放熱のための空間確保及びコストを考えると、その実現性は極めて低い。

従って、NAS 電池よりも、運転条件が温和で、高エネルギー密度電力貯蔵が可能な電池を低コストかつ資源的制約の少ない材料で実現することができれば、上述のような二酸化炭素削減策も、より現実的になる。

本申請者は、室温作動型のリチウム（Li）- 硫黄二次電池に用いる硫黄正極材料に関する検討を行っており、硫黄の極細繊維化、極細硫黄繊維表面の導電性化合物による表面修飾、こうして調製した硫黄正極の室温駆動型二次電池への適用の可能性を示してきた。しかしながら、Li 資源量が多くないこと、Li の産出場所が地球上に偏在していること[2]などから、大型二次電池への Li 負極の本格的利用には多くの課題を抱えている。この課題を解決可能な材料として、マグネシウム（Mg）に注目した研究もあるものの、Mg を用いた電池系においては、Mg 表面に形成される緻密な酸化層（MgO）が電池反応を阻害することが報告されており、Mg の本格的な利用を妨げている。

このような中で、本申請者は、二ホウ化マグネシウム（MgB₂）を用いる電池系、MgB₂-S 二次電池を着想するに至った。MgB₂ は、Mg²⁺ と B³⁺ を含む電解液から電析可能（電池負極で言えば、充電反応が可能）と報告されており[3]、その逆反応も可能となれば、二次電池用負極材料として使用可能になると発想した。

2. 研究の目的

本研究では、MgB₂ 電極を作製し、その有機電解液中における電気化学反応について探索すると共に、より可逆性の高い応答を示す有機電解液系を探索することで、MgB₂ 電極を用いた大容量二次電池の可能性を示すことを目指し、Li 代替材料となるかどうかを見極めることを目指した。

3. 研究の方法

研究方法の概要を以下に述べる。

(1) MgB₂ 電極を各種金属基板へ MgB₂ を電析させる方法により作製することを試みた。

(2) 電解液には、所定濃度の Mg イオンとホウ酸を含む有機電解液を用いた。主にジメチルスルホキシド（DMSO）あるいは、ジメチルスルホン（DMSO₂）を溶媒に用い、臭化マグネシウム（MgBr₂）を 16.7 mM、ホウ酸を 33.3 mM 含む電解液を用いて検討を行った。電析は、通常の 3 極式セル（参照極 銀/塩化銀電極、対極 白金板）を用いて定電位電解により行った。（以下、電位は、銀/塩化銀電極基準で表記する。）

(3) 金属基板上に析出した被膜等の形状観察は、走査型電子顕微鏡（SEM）観察により行った。また、被膜を構成している成分の同定は、エネルギー分散型 X 線分析（EDS）及び粉末 X 線回折（XRD）測定により行った。

4. 研究成果

(1) ジメチルスルホキシド系電解液を用いた二ホウ化マグネシウム電析の試み

マグネシウムイオンとホウ酸を所定の濃度になるように加えたジメチルスルホキシド（DMSO）溶液を調製し、これを電解液として 3 極式ビーカーセルに入れ、各種金属基板への定電位電析を試みた。ここでは、銀基板を用いた結果について示す。

電析時のクロノポテンシオメトリー（CA）測定の結果を図 1 に示す。

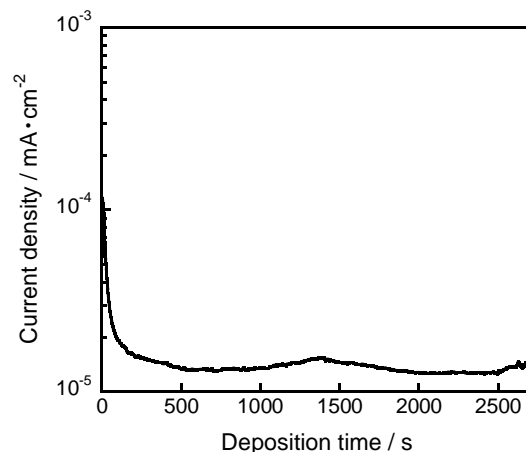


図 1 定電位 (-3.2V) において電析を行った際の電流値の経時変化（銀基板を用い、DMSO に MgBr₂ 16.7 mM と H₃BO₃ 33.3 mM を溶解させた電解液を使用した。）

定電位電解開始直後は、比較的大きな電流が流れ、電析反応の進行が示唆されたものの、100 秒後には、電流値が急激に低下した。これは反応の進行に伴い、作用極上に伝導性の低い被膜等が析出したためと考えられる。

定電位電解終了後の作用極（銀基板）表面の観察を走査型電子顕微鏡（SEM）により行った結果を図 2 に示す。また、図 2 中に水色で示した矩形部分のエネルギー分散型 X 線

分析 (EDS) の結果を図 3 にそれぞれ示す。図 2 より明らかなように、銀基板表面では、粒子状の析出物が観察されたほか、皮膜状の析出物とそのひび割れした状態が観察された。

また、銀基板上的析出物の EDS 分析を行ったところ、図 3 に示したように、Mg や B の析出が確認できた。しかしながら、XRD 測定を行っても、MgB₂ に帰属されるピークは現れなかったことから、析出物は、極めて少量であると共に、非晶質であることが示唆された。

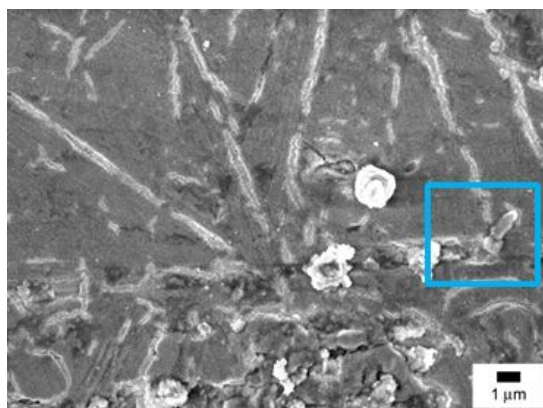


図 2 銀基板の SEM 観察結果 (試料の電析条件は、図 1 に示した条件)

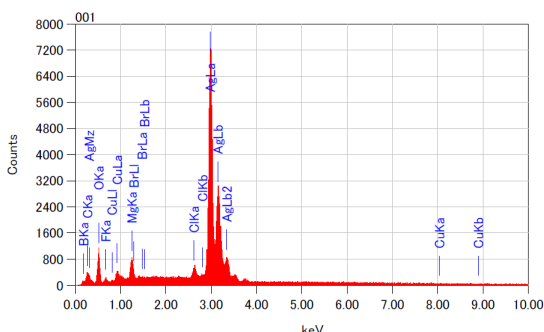


図 3 図 2 中において矩形で示した部分の EDS 測定の結果

(2)ジメチルスルホン系電解液を用いた二ホウ化マグネシウム電析の試み

次に、マグネシウムイオンとホウ酸を所定の濃度になるように加えたジメチルスルホン (DMSO₂) 溶液を調製し、これを電解液として 3 極式ビーカーセルに入れ、各種金属基板への定電位電析を試みた。この実験では、ジメチルスルホン電解液の融点が室温よりも高いため、加温しながら測定を実施した。

図 4 に電析時のクロノポテンシオメトリーを示す。

先の DMSO において行った電析と比べて 45 分後も電流値は比較的高く、析出層の導電性が比較的高いことが示唆された。

図 5 に電析後の基板表面の SEM 観察像を示す。また、水色の矩形部分の EDS 分析の結果を図 6 にそれぞれ示す。

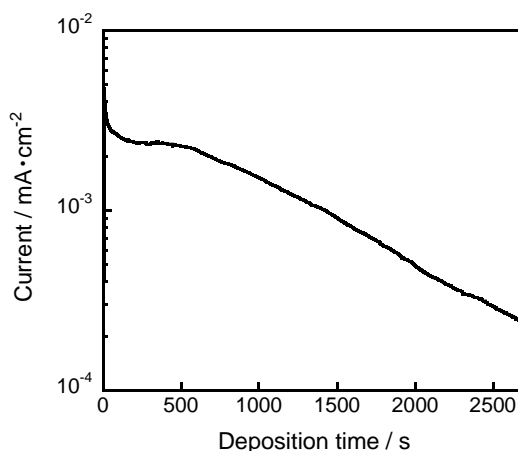


図 4 定電位 (-3.2V) において電析を行った際の電流値の経時変化 (銀基板を用い、DMSO₂ に MgBr₂ 16.7 mM と H₃BO₃ 33.3 mM を溶解させた電解液を使用した。)

DMSO 系電解液から析出させた際と同様な被膜の形成が確認することができた。SEM 観察像に示した水色矩形部分の EDS 分析を行ったところ (図 6)、銀基板上に Mg や B を成分として含む被膜が形成されていることが明らかとなった。しかしながら、XRD 測定では、ブロードなピークが観察されるのみであり、析出膜の構造を確認することができなかった。これは、析出した膜の量が少ないことや析出した膜が非晶質であったためと考えられる。

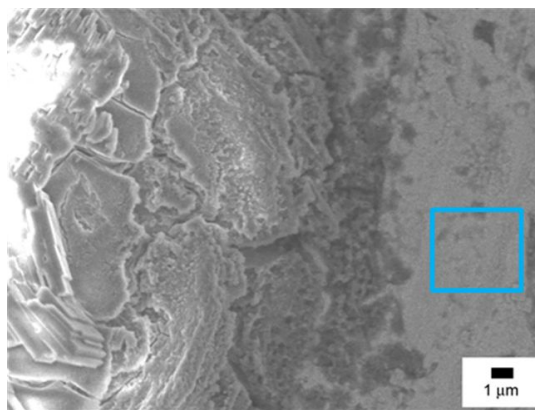


図 5 銀基板の SEM 観察結果 (試料の電析条件は、図 4 に示した条件)

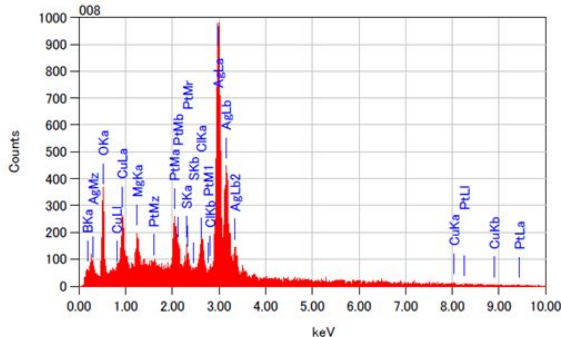


図 6 図 5 中において矩形で示した部分の EDS 測定の結果

以上の結果を総括すると、以下のようになり。

(1)今回用いた電解液系(ジメチルスルホキシドあるいはジメチルスルホンに、臭化マグネシウム及びホウ酸を所定濃度溶解させたもの)を用いて、定電位電解を行うと、銀基板上にマグネシウムやホウ素を含む被膜が形成される。

(2)形成される被膜は、用いる電解液によって、導電性が異なる可能性が示唆された。

(3)マグネシウムやホウ素を含む被膜であり、 MgB_2 である可能性は示唆されたものの、XRD測定では、構造を確認することはできなかった。これは、析出した被膜が少量であることや非晶質であるためと考えられる。

(4)析出した被膜の電気化学的な再溶解は困難であり、今回作製した被膜を電池用負極材料に用いるには、さらなる検討が必要であると考えられる。

参考・引用文献

[1]日経ビジネス編, スマートエネルギー, p.41, 日経 BP 社, 2009 年

[2]野瀬勝弘 他, 表面技術, 63 巻 10 号, 618-624 (2012).

[3] S. H. Pawar, *et al.*, Modern Physics Letters B **18**(12-13), 505-549 (2004).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

特に掲載無し

6. 研究組織

(1)研究代表者

堤 宏守 (TSUTSUMI Hiromori)

山口大学・医学系研究科・教授

研究者番号：90211383

(2)研究分担者

なし

研究者番号：

(3)連携研究者

なし