

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 30 日現在

機関番号：32619

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630340

研究課題名(和文) マグネシウム二次電池材料の創製

研究課題名(英文) Fabrication of materials for magnesium secondary battery

研究代表者

石崎 貴裕 (ISHIZAKI, Takahiro)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：50397486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、NaCl-KClフラックス法あるいは硝酸系フラックスコーティング法による正極材のMgCo₂O₄(MCO)あるいはMgFe₂O₄(MFO)結晶の合成技術を確立した。また、これらの結晶をマグネシウムイオン電池(MIB)の正極材に用いてMIBを構築し、室温にてその電池性能を評価した。MIBの構築には、負極にMg箔、電解質にはMg(ClO₄)₂を溶解させたアセトニトリル溶液を用いた。いずれの正極材を用いても、充電は可能であったが、放電することはできなかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, MgCo₂O₄ or MgFe₂O₄ crystal was successfully synthesized by nitrate-flux coating method or NaCl-KCl flux method. The coin-type cells to use as a magnesium ion battery (MIB) were assembled using the MgCo₂O₄ or MgFe₂O₄ crystals as a cathode, Mg foil as an anode, and 1 M Mg(ClO₄)₂ in acetonitrile solution as an electrolyte. The charge-discharge property of the fabricated MIB cells were investigated. The MIB cell showed conventional charge property. On the other hand, the MIB cell did not enable to discharge.

研究分野：電池

キーワード：マグネシウム 二次電池 正極材料

1. 研究開始当初の背景

現在、様々な分野において蓄電池が利用されているが、その長寿命化や高容量化が望まれている。このような要求を満たす材料の候補としてリチウムイオン二次電池 (Lithium Ion Battery: LIB) が挙げられ、その研究開発が盛んに行われている。正極活物質に LiCoO_2 (LCO) を用いた LIB は、理論的には 190Ah/kg のエネルギー密度、 4.2V の電圧を出力することが可能であるが、資源的な問題がある。リチウムはレアメタルの一つであり、資源に乏しい我が国は、レアメタル・レアアースの安定供給を確保することに努める必要があるため、各国との友好な協力関係を維持しつつも、それに反して価格高騰や政治情勢に大きく左右されている現状である。この産業構造から脱却するには、稀少資源に頼らない先進的な技術革新を積極的に取り組むことが極めて重要であり、ポストリチウムになるべく材料の開発が求められている。この候補材料としてマグネシウムが挙げられる。マグネシウムは資源が豊富であり、リチウムと比較してコストも安い。また、マグネシウムイオンは2価であるため、1価のリチウムイオン電池よりも大きい電流を出力することができる。このため、マグネシウムイオン二次電池 (Magnesium Ion Battery: MIB) はポストリチウム二次電池として期待できる材料である。MIB の電圧は正極材に用いる結晶の価電子状態を高めることで LCO を正極材に用いた LIB と同等レベルにすることが可能であり¹⁾、そのエネルギー密度は LIB よりも高い。このため、MIB の創製に向けた技術開発を行う必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、フラックスコーティング法による正極材の MgCo_2O_4 (MCO) あるいは MgFe_2O_4 (MFO) 結晶および固体電解質 (MgWO_4 結晶層等) 材料の合成技術の確立を行うとともに、電極/電解質界面の形成技術に関する研究開発を行うことを目的とした。また、これらの技術を活用することにより MIB を創製し、その電池の充放電性能を評価した。

3. 研究の方法

本研究では、(1) 低温フラックスコーティング法やフラックス法による正極用の MgCo_2O_4 結晶層および MgFe_2O_4 結晶層の集電体上への形成技術の確立、(2) 低温フラックス法による固体電解質用の $\text{Mg}_{3.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ および MgWO_4 結晶の形成技術の開発、(3) MIB 電池の構築と性能評価、に関する研究開発を行った。(1) の MgCo_2O_4 結晶層の作製では、結晶層を形成させるために、Co-Al 系層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide: LDH) を水熱合成法にて、Al 基板上に直接形成させた。その後、Mg 源を含有させた溶液を所定濃度に調整し、液滴

フラックス法にて目的とする結晶層の育成を行った。加熱処理温度や処理時間、液滴フラックスの濃度等の条件最適化を図った。この結晶層を正極に用いて電池を構築した。 MgFe_2O_4 (MFO) 結晶の育成では、NaCl-KCl フラックス法を用いた。加熱処理温度や処理時間、Mg と Fe 濃度比等の条件最適化を図った。作製した結晶を活物質に用い、導電助剤とバインダーを混合させ、Al 電極上に塗布し、電池の正極とした。固体電解質の結晶育成には、NaCl-KCl フラックス法を用い、加熱処理温度や処理時間等の最適化を行った。最終的には、正極に MgCo_2O_4 結晶層あるいは MgFe_2O_4 結晶 (活物質) を用い、負極に Mg 箔を用いて MIB 電池を構築し、その性能評価を行った。

4. 研究成果

(1) 低温フラックスコーティング法による正極用の MgCo_2O_4 結晶層および MgFe_2O_4 結晶層の集電体上への形成技術の確立

はじめに、 MgCo_2O_4 結晶層を基板上に直接形成するための技術開発を行った。基板には Al を用いた。 MgCo_2O_4 結晶層を Al 上に直接形成するために、水熱合成法により Co-Al 系 LDH を Al 基板上に結晶成長させた。Co-Al 系 LDH を形成させた後に、フラックスを含む Mg 源の液滴を滴下し加熱処理することで、Al 基板上に MgCo_2O_4 結晶層の作製を行った。

pH が (a) 7.58, (b) 7.98, (c) 8.48, (d) 8.98, (e) 9.73 の溶液に Al 基板を導入し 150°C の電気炉内に 5 時間保持した。全ての溶液において、 $2\theta = 10, 34, 60$ および 61° 付近の位置に明瞭な回折線が観察され、これらは、Co-Al 系の LDH ($\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の 003, 012, 110, 113 回折線に帰属できる²⁾。また、pH = 8.48, 8.98, 9.73 の溶液で処理したサンプルの場合には、 $2\theta = 22^\circ$ 付近に強度の弱いピークが存在し、これは Co-Al 系の LDH の 006 回折線に帰属できる²⁾。これらのピークに加えて、 $2\theta = 38, 44, 65$ および 78° 付近に Al 基板に起因するピークも存在した。この結果から、Co-Al 系 LDH を合成す

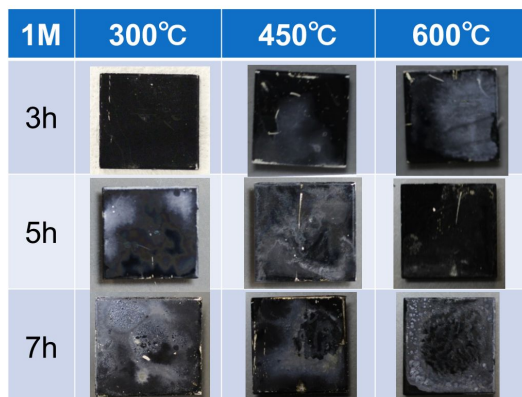


図 1: 1M の硝酸マグネシウムを液滴に用い、異なる時間、温度の処理で作製した皮膜表面の外観写真

るのに適した pH は約 8 であることがわかる。pH=8 で合成した LDH 上に硝酸マグネシウムの液滴を滴下し、加熱処理を行った。図 1 に、1 M の硝酸マグネシウムを液滴に用い、異なる処理時間、温度の加熱処理で作製した皮膜表面の外観写真を示す。300 °C、3h の条件で作製した場合に、黒色の均一な皮膜が形成された。一方、処理温度と時間の増加に伴って白や灰色の剥離しやすい膜が表面に形成されたことがわかる。作製した皮膜の結晶性を調べるために、皮膜の XRD 測定を行った。図 2 に、1 M の硝酸マグネシウムを液滴に用い、異なる処理時間、温度の加熱処理で作製した皮膜表面の XRD パターンを示す。いずれの条件で作製した皮膜も $MgCo_2O_4$ に起因するピークが存在する。また、処理温度や処理時間を増加させると、 MgO に起因するピークが出現した。この結果から、加熱処理温度や時間を増加させると、 MgO 層が皮膜内に形成されることがわかる。これらの結果から、 $MgCo_2O_4$ 結晶層を形成するには、300 °C が適切であると考えられる。処理温度を 300 °C で、処理時間を 3、5h で作製したサンプルの組成を分析した結果、Mg:Co:O の組成比は、それぞれ 7.32:20.75:48.99、9.55:20.21:52.37 となり、いずれも化学量論組成よりも Co リッチな組成であった。このサンプルを XPS 測定した結果、O1s のスペクトルから $MgCo_2O_4$ 結晶に起因する結

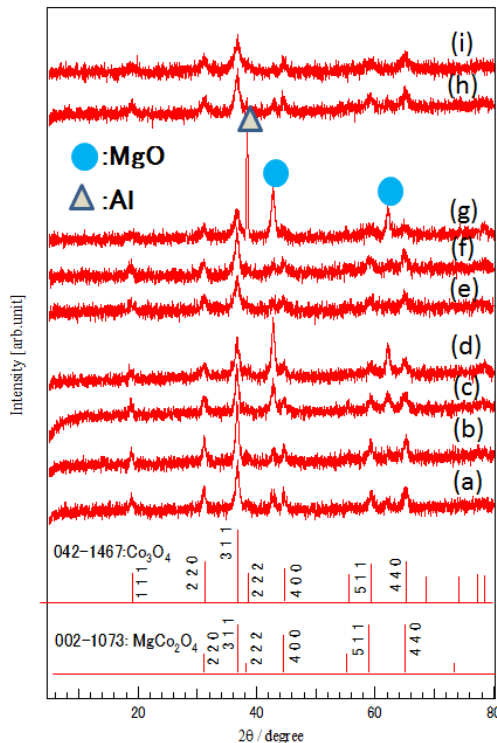


図 2：1M の硝酸マグネシウムを液滴に用い、異なる時間、温度の処理で作製した皮膜の XRD パターン；(a) 600 °C、7h、(b) 600 °C、5h、(c) 600 °C、3h、(d) 450 °C、7h、(e) 450 °C、5h、(f) 450 °C、3h、(g) 300 °C、7h、(h) 300 °C、5h、(i) 300 °C、3h

合状態が観測された。これらの結果から、Al 基板の上に $MgCo_2O_4$ 結晶層を形成することができたと考えられる。

次に、フラックス法により、 $MgFe_2O_4$ 結晶の合成を行った。出発原料として、NaCl、KCl、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ を用いた。Mg と Fe 源の原料濃度比は 1:1、2:1、5:2 とし、溶質濃度は 5 ~ 50mol% と変化させた。また、処理温度は 700 ~ 900 °C として、結晶育成を行った。図 3 に Mg:Fe = 1:1 の溶質濃度で合成したサンプルの XRD パターンを示す。全ての温度条件で、 Fe_2O_3 の結晶相が形成されていることがわかる。また、処理温度が 800 °C 以上になると、 $MgFe_2O_4$ と MgO の結晶が一部形成されている。これらのサンプルを EDX で分析した結果、Mg の原子濃度は 0 ~ 7at% であり、サンプル内に Mg がほとんど含まれていないことがわかった。このため、Mg の濃度比を高くして結晶育成を行った。図 4 に Mg:Fe = 2:1 の溶質濃度で合成したサンプルの XRD パターンを示す。

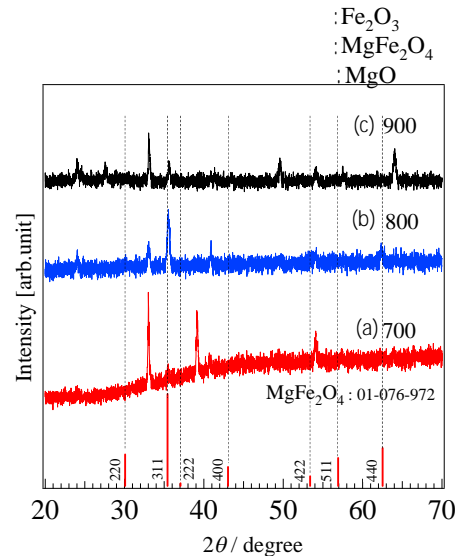
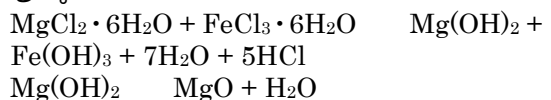


図 3： $FeCl_2 : MgCl_3 = 1 : 1$ のモル比で異なる処理温度で合成したサンプルの XRD パターン

処理温度：(a) 700 °C、(b) 800 °C、(c) 900 °C

全ての温度条件で、 Fe_2O_3 の結晶相が形成されていることがわかる。特に、700 °C で合成した際には、 Fe_2O_3 の結晶相に起因するピークが最も多く存在した。その他、 MgO に起因するピークも $2\theta = 43^\circ$ 付近に観測された。一方、処理温度が 800 °C 以上になると、 $MgFe_2O_4$ 結晶が形成されるようになり、900 °C になると、形成される結晶相のメインは $MgFe_2O_4$ になった。Mg 源の濃度比を増加させたことにより、 $MgFe_2O_4$ の結晶相が形成されやすくなったと考えられる。これらの XRD パターンの結果から、 $MgFe_2O_4$ 結晶相の形成メカニズムは以下のように考えられる³⁾。



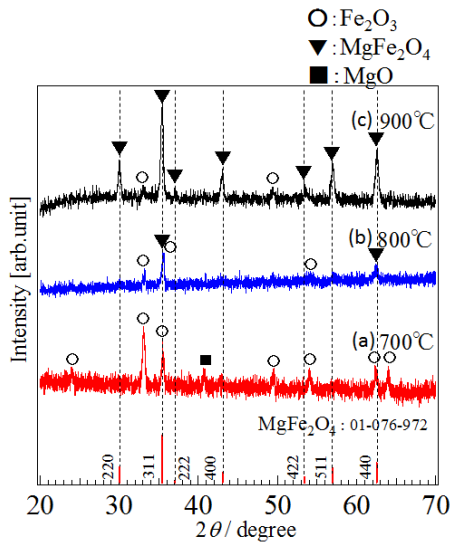
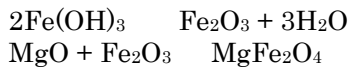


図 4 : $\text{FeCl}_2 : \text{MgCl}_3 = 1 : 2$ のモル比で異なる処理温度で合成したサンプルの XRD パターン

処理温度 : (a) 700 , (b) 800 , (c) 900

各温度で作製したサンプルを EDX で分析した結果, Mg の原子濃度は 8 ~ 25 at% 程度であり, Mg 源の濃度比を増加させたことにより, サンプル中の Mg 濃度が増加した。また, 900 で作製したサンプルの組成比は Mg : Fe : O = 13.99 : 26.22 : 59.80 となり, MgFe_2O_4 結晶の化学量論組成比(Mg : Fe : O = 14.29 : 28.57 : 57.14)に近い値を示した。次に, Mg : Fe = 5 : 2 の濃度比で結晶育成を行った。図 5 に合成したサンプルの XRD パターンを示す。全ての温度条件で, Fe_2O_3 の結晶相が形成されていることがわかる。特に,

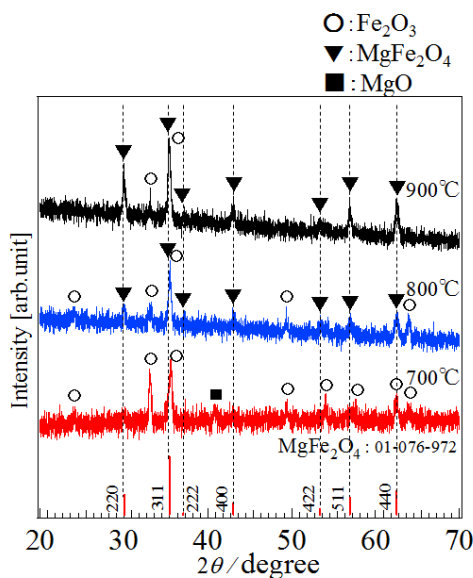


図 5 : $\text{FeCl}_2 : \text{MgCl}_3 = 2 : 5$ のモル比で異なる処理温度で合成したサンプルの XRD パターン

700 で合成した際には, Fe_2O_3 の結晶相に起因するピークが最も多く存在した。その他, MgO に起因するピークも $2\theta = 43^\circ$ 付近に観測された。一方, 処理温度が 800 以上になると, MgFe_2O_4 結晶が形成されるようになり, この傾向は Mg : Fe = 2 : 1 の場合と同じであった。処理温度を 900 にすると, 形成された主要な結晶相は MgFe_2O_4 になり, その他 Fe_2O_3 の結晶相に起因するピークも存在した。各温度で作製したサンプルを EDX で分析した結果, Mg の原子濃度は 10 ~ 20 at% 程度であり, Mg 源の濃度比を増加させたことにより, サンプル中の Mg 濃度が増加した。これらの XRD パターンと EDX の結果から, 溶質濃度比が Mg : Fe = 2 : 1 の場合に, 最も化学量論組成に近い MgFe_2O_4 結晶を得られることが分かった。

次に, 溶質濃度比を Mg : Fe = 2 : 1, 処理温度を 900 にして, 溶質濃度の違いが結晶性に及ぼす影響を調査した。溶質濃度を 5 ~ 50mol% と変化させて, 結晶育成を行った。図 6 に得られたサンプルの XRD パターンを示す。全ての条件において, 合成したサンプルの主要な結晶相は MgFe_2O_4 であることがわかる。また, 20 および 30mol% で合成した場合に, Fe_2O_3 の結晶相に起因するピークが存在した。さらに, 50mol% の場合には, MgO の結晶相に起因するピークが観測された。この XRD パターンの結果から, 単相の MgFe_2O_4 結晶を合成するための溶質濃度は, 5, 10, 40mol% が適していることがわかる。

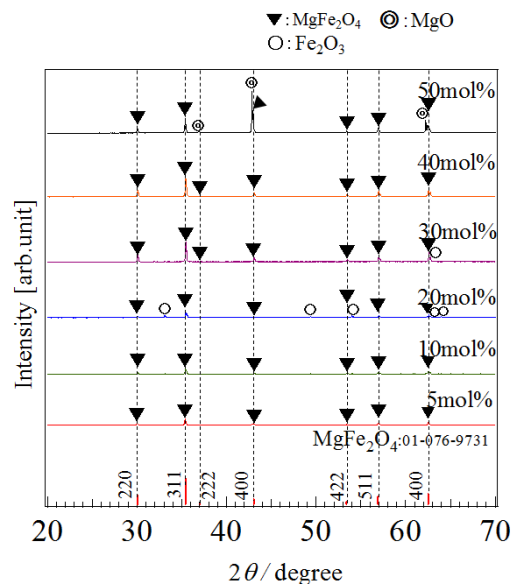


図 6 : $\text{FeCl}_2 : \text{MgCl}_3 = 1 : 2$, 処理温度 900 , 保持時間 5 時間の合成条件で異なる溶質濃度を用いて合成したサンプルの XRD パターン

溶質濃度 : (a) 5mol% , (b) 10mol% , (c) 20mol% , (d) 30mol% , (e) 40mol% , (f) 50mol%

各溶質濃度で合成したサンプルの SEM 像を図 7 に示す。溶質濃度に関わらず、自形の発達した結晶が育成されている様子がわかる。このことより、フラックス法により、高品質の結晶が育成可能であることがわかる。溶質濃度により、結晶のサイズは異なるが、おおよそ 1~5 μm 程度であった。

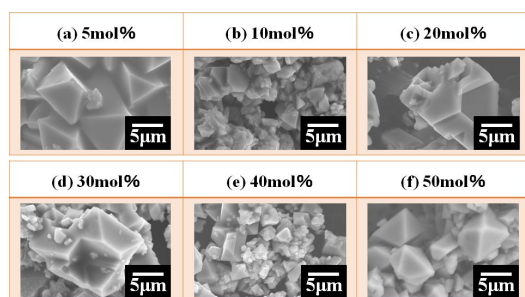


図 7 : $\text{FeCl}_2 : \text{MgCl}_3 = 1 : 2$, 処理温度 900 , 保持時間 5 時間の合成条件で異なる溶質濃度を用いて合成したサンプルの SEM 像

溶質濃度 : (a) 5mol% , (b) 10mol% , (c) 20mol% , (d) 30mol% , (e) 40mol% , (f) 50mol%

合成した結晶の組成比を EDX により分析を行った。その結果を表 1 に示す。この組成分析の結果から MgFe_2O_4 の化学量論組成に近いのは 10 と 40mol% であることがわかる。これらの結果から、単相の MgFe_2O_4 結晶を合成するのに適した条件は、処理温度が 900 , Mg と Fe の濃度比が 2:1 , 溶質濃度が 10 と 40mol% であることを明らかにした。

表 1 : 異なる溶質濃度で合成したサンプルの原子濃度

溶質濃度	5mol%	10mol%	20mol%	30mol%	40mol%	50mol%
Mg (at%)	4.31%	13.99%	12.14%	11.65%	13.44%	29.49%
Fe (at%)	33.96%	26.22%	36.39%	40.64%	32.85%	22.88%
O (at%)	61.41%	49.17%	51.47%	47.71%	53.72%	47.63%

固体電解質用の結晶として、 NaCl-KCl フラックス法により、 $\text{Mg}_{3.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ および MgWO_4 結晶の育成を試みた。ここでは、溶質濃度 (10 ~ 20mol%) と加熱温度 (700 ~ 900) を変数として結晶育成を行った。いずれの条件で合成しても、単相の $\text{Mg}_{3.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ および MgWO_4 結晶を育成することはできなかった。また、合成した結晶の導電率測定を電気化学インピーダンス法により測定した結果、 10^{10}Scm^{-1} 以上のオーダーとなり、極めて低い導電率であった。

最後に、本研究で合成に成功した MgCo_2O_4 と MgFe_2O_4 結晶を正極材に用いて MIB を構築し、室温にてその電池性能を評価した。MIB の構築には、負極に Mg 箔、電解質には $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ を溶解させたアセトニトリル溶液を用いた。いずれの正極材を用いても、充電は可能であったが、放電することはできな

かった。この要因として、充電により結晶の格子サイトに取り込まれた Mg イオンが室温では脱離できないことが考えられるが、その詳細は今後の検討課題である。今後、高温での充放電試験を行う必要があると考えられる。また、 MgCo_2O_4 結晶を正極材に用いた場合、約 3.5 V vs. Mg に電位のプラトー領域が存在した。一方、 MgFe_2O_4 結晶を正極材に用いた場合、約 2.0 V vs. Mg に電位のプラトー領域が存在した。これらの結果から、 MgCo_2O_4 結晶を正極材として用いた方がより高い電圧を取り出すことが可能であることを明らかにした。

< 引用文献 >

- 1) Ichitsubo et al., *J. Mater. Chem.*, 21, 11764-11772 (2011).
- 2) ICDD-PDF 01-070-2685.
- 3) H. Liu, H. Liu, *J. Electron. Mater.*, 43, 2553-2558 (2014).

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 4 件)

(招待講演) 石崎貴裕 , ナノシートを利用したマグネシウム合金への表面処理 , 化学工学会第 4 回表面改質部会研究会 , 芝浦工業大学豊洲キャンパス , 2014 年 12 月 16 日

石森美穂 , 石崎貴裕 , フラックス法によるマグネシウムイオン二次電池用 MgFe_2O_4 の合成と評価 , 第 9 回日本フラックス成長研究発表会 , 高知大学 , 2014 年 12 月 10 日

森貴洋 , 石崎貴裕 , Al-Co 系層状復水酸化物を用いた MgCo_2O_4 結晶の Al 集電体上への直接形成 , 第 8 回日本フラックス成長研究発表会 , 芝浦工業大学豊洲キャンパス , 2013 年 12 月 10 日

Takahiro Mori, Takahiro Ishizaki, Direct growth of MgCo_2O_4 crystals on Al collector using Al-Co layered double hydroxide, International Conference on Surface Engineering (ICSE2013), Haeundae Grand Hotel, Busan, Republic of Korea, 2013 年 11 月 19 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

[その他]
特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石崎 貴裕 (ISHIZAKI, Takahiro)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：50397486

(2) 研究分担者

なし ()

(3) 連携研究者

なし ()