

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630493

研究課題名(和文)トポタクティックな酸素の脱挿入を正極反応として利用したマグネシウム電池の開発

研究課題名(英文)Development of magnesium batteries using topotactic extraction/insertion reactions of oxide ions from/in transition metal oxides for cathode reactions

研究代表者

日比野 光宏 (HIBINO, Mitsuhiro)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・上席研究員

研究者番号：20270910

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト型鉄系酸化物のSrFeO₃正極において、金属マグネシウムを負極、過塩素酸マグネシウムの炭酸プロピレン溶液を電解液としたとき、放電初期にはSrFeO₃から酸素が引き抜かれた欠陥ペロブスカイト相となり、さらに放電を続けるとSrFeO_x (x ~ 2.75) とSrFeO_{2.5}の二相共存状態で反応が進むことを明らかにした。鉄の平均酸化数と放電電流量との関係を基に反応経路を考察した結果、放電初期に過酸化マグネシウムが生成し、その後酸化マグネシウム生成するという放電反応経路が示唆された。過酸化マグネシウム生成の段階で放電を止めた場合(60~70 mAh/g)には充電も可能であった。

研究成果の概要(英文)：Perovskite-type SrFeO₃ was applied to a cathode material of magnesium batteries. When a SrFeO₃ cathode was used with a MgClO₄/PC electrolyte solution and a Mg metal anode, SrFeO₃ underwent extraction of oxide ions and changed into SrFeO_x (x: between 2.75 and 3.0) in the early period of discharge, followed by a two phase coexistence reaction between a perovskite-type phase SrFeO_x (x: near 2.75) and a brownmillerite-type phase SrFeO_{2.5}. Thermodynamic consideration on the basis of relationship between the average valence number of iron ions and the number of charge transfer suggested that the oxide ions extracted from SrFeO_x and magnesium ions in the electrolyte solution formed first MgO₂ and then MgO. In the case that discharge was terminated in the stage of MgO₂ formation, subsequent charge was possible. It resulted in a specific charge-discharge capacity of 60-70 mAh/g.

研究分野：固体電気化学

キーワード：二次電池 マグネシウム電池 正極材料 ペロブスカイト型酸化物

1. 研究開始当初の背景

電気自動車の普及、新エネルギー利用や分散型発電のための大規模エネルギー貯蔵システムの必要性、またコスト・安全性とともに元素戦略の観点から、新しい電池システムの開発が望まれている。金属マグネシウムは体積当たりの容量が高い(リチウムの1.86倍)上に、表面が不動態化するため安全性が高く、さらに元素戦略的にも有利なことから、金属負極としての利用が期待されている。2000年に初めてマグネシウム二次電池の成功が報告されたが、電解質として用いたグリニャール試薬が高電位では分解するため低起電力(1.2 V)に留まっていた[1]。しかし近年高電位にも対応可能なMg電解質が報告されてきた[2,3]。一方、本研究者らは2012年、トポタクティックな反応(出入りする原子の関与する結合以外に大きな結合の変化のない反応)で電気化学的な酸素脱挿入が可能なペロブスカイト構造の金属酸化物を用いて、両電極間で酸素がやり取りされる酸素ロッキング電池を提案・実証した[4]。この電池では水溶液電解質を使用するため高エネルギー密度用途には適さない。しかし酸素脱挿入可能な材料を正極のみで利用し、負極には金属ナトリウムを使用することで、正極から引き抜かれた酸素と電解質中のNa⁺イオンからのナトリウム酸化物生成反応を放電反応として利用できる。我々は本研究に先立つ2014年にCaFeO₃を正極として使用した場合に、実際にCaFeO_{2.5}まで可逆に酸素が引き抜かれて放電・充電が可能となることを実証した[5]。

2. 研究の目的

本研究ではトポタクティックな酸素脱挿入が可能なペロブスカイト構造金属酸化物を正極とした新方式マグネシウム電池の提案・実証を目的とする。この電池は、正極から引き抜かれた酸素と電解質中のマグネシウムからのマグネシウム酸化物生成反応を放電反応として利用する(図1)。3V級の起電力が期待でき、また拡散の遅いMgインターカレーション材料を用いないですむため、高出力型電池への発展も期待できる。

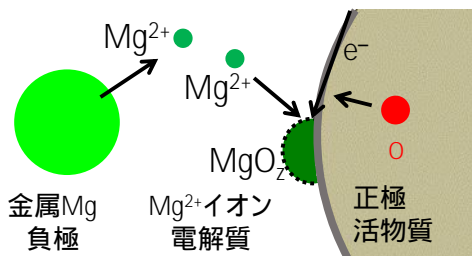


図1 酸素脱挿入可能な物質を正極としてマグネシウム負極と組み合わせた場合の模式図

3. 研究の方法

マグネシウム負極の溶解析出反応が良好に進行し、かつ本反応系で使用可能な電解液は未開発である。そこで、まず電解液の検討

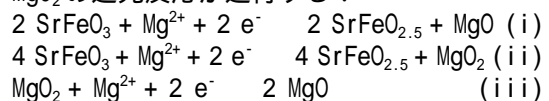
を行うなどしてマグネシウムの表面形態や正極での反応解明に適した実験条件の確立を行った。

正極活物質としては、酸素の脱挿入挙動がよく調べられているSrFeO_x (x = 2.5-3.0)を用いることにした。SrFeO₃は、まず固相法でSrFeO_{2.5}を合成し、さらにNaClO溶液によって酸化することで合成した。得られたSrFeO₃と導電助剤のアセチレンブラック、結着剤のポリテトラフルオロエチレンを100:40:5の質量比で混合し、白金網に圧着し作用極とした。対極にはマグネシウムを用いて2032型コインセルを作製した。定電流充放電試験は25あるいは80の恒温槽内で1/100 Cレート(時間率電流)で行った。理論容量(1 molのSrFeO₃に対しての移動電荷数nが1)の140 mAh/gを1時間で放電する電流を1 Cレートとした。開回路電圧(OCV)は、GITT (Galvanostatic intermittent titration technique)法によって測定した(1/100 Cレートで10時間通電後、24時間開回路とした後の電圧をOCVとして記録した。)様々な深度での放電および充電後にセルを解体し、作用極のXRD測定とリートベルト解析、ICP発光分析、ヨードメトリーを行った。

4. 研究成果

(1) 熱力学的に予想される反応

放電時の正極反応として予想される反応はMgO生成反応およびMgO₂生成反応であり、それぞれ式(i)および(ii)で表される。図2に移動電荷数nに対して鉄イオンの平均酸化数変化を示した。実線がMgO生成反応(反応(i))、点線がMgO₂生成反応(反応(ii))の場合を示している。両反応で反応電子数が異なるため、図中の直線の傾きは異なる。式(ii)の反応にしたがってn = 0.5で鉄イオンが3価まで還元された後は式(iii)で示されるMgO₂の還元反応が進行する。



以上のように反応機構によって鉄イオンの酸化数推移の経路が異なるため、放電電流量と鉄イオンの平均酸化数を求めることで正極反応を調べることができる。

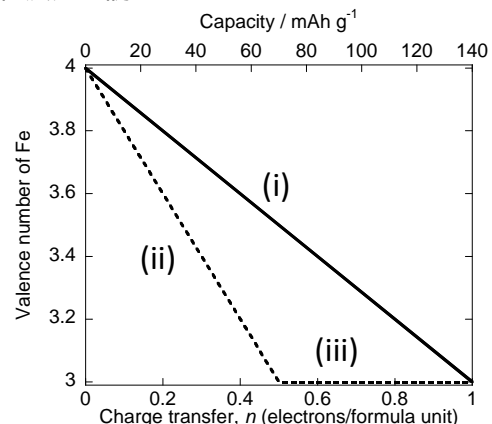


図2 反応(i)~(iii)が進行するときに予想される鉄イオンの平均酸化数と移動電荷数の関係

(2)放電反応

種々の検討結果から、分極は大きい可逆なマグネシウム溶解析出反応が可能であった $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ の炭酸プロピレン溶液を電解液として用いることにした。 SrFeO_3 を正極としたセルを放電すると図3の電圧プロファイルが得られた。 GITT 測定結果（電圧変化：赤線，OCV：赤丸印）も併せて示した。 OCVは $n=0.4$ までほぼ一定で、 $n=0.4$ から 0.7 にかけて大きく低下した後、再びほぼ一定となった。 マグネシウムの分極が大きいことから予想されたように、定電流印加後 OCV に至るまでに $0.5 \sim 0.9$ V のセル電圧変化が見られた。 また OCV は正極反応が起こると予想される電圧より低い値であった。 原因は明らかではないが、負極において Mg と Mg^{2+} の平衡状態が実現できていないためと考えられる。

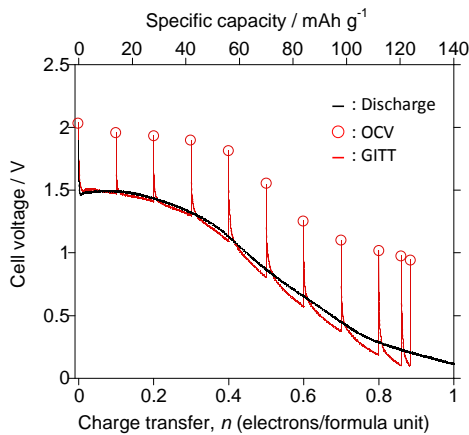


図3 定電流放電時および GITT 測定時の電圧変化

様々な電気量で放電した後の作用極の XRD パターンを、 SrFeO_3 、 $\text{SrFeO}_{2.86}$ 、 $\text{SrFeO}_{2.75}$ および $\text{SrFeO}_{2.5}$ の ICDD データと併せて図4に示した。 $n=0$ から 0.2 にかけてピークが低角側にシフトした。 このシフトは鉄イオンの還元による SrFeO_x あたりの体積の膨張に起因し、 SrFeO_3 から酸素が引き抜かれたことを示唆する。 このときの酸素組成 x はピーク位置から立方晶として求めた格子定数から決定した。 (立方晶の SrFeO_3 から酸素を引き抜いていくと欠陥ペロブスカイト相である正方晶 $\text{SrFeO}_{2.86}$ および斜方晶 $\text{SrFeO}_{2.75}$ となるが、いずれも立方晶からの歪みが小さいため、擬立方晶とみなすことができる。 XRD ピークから立方晶として求めた格子定数と酸素組成 x は、 $x=3 \sim 2.75$ に渡って良好な直線関係となる。 この関係を利用して格子定数から酸素組成を見積もることができる。) さらに放電を進めると、ブラウンミラーライト相 (BM 相) に由来するピークが現れ、ペロブスカイト相 (P 相) のピーク強度の低下とともに BM 相のピーク強度が増大した。 したがって、この領域では P 相と BM 相の二相共存反応で還元が進行することが明らかとなった。

リートベルト解析によって P 相と BM 相の含有比と P 相の格子定数を求め、 P 相の格子

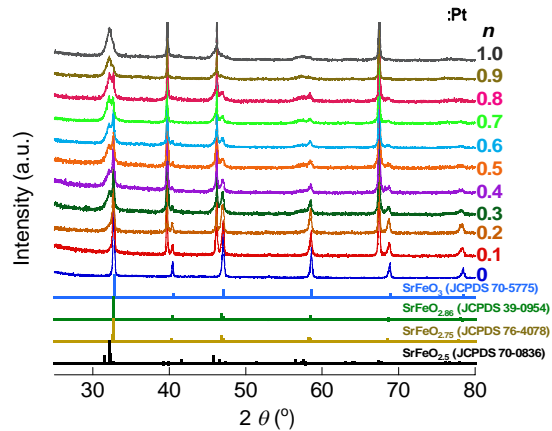


図4 様々な放電深度における正極試料の XRD パターン

定数から鉄イオンの酸化数を決定した。 平衡状態に近ければ二相共存時の P 相は $\text{SrFeO}_{2.75}$ のはずであるが、解析から求めた P 相の酸素組成は 2.75 から 2.8 の間であった。 BM 相中の鉄イオンは3価として、放電過程における正極中の鉄イオンの平均酸化数の推移を調べ、移動電荷数 n に対してプロットしたのが図5である。 単一のペロブスカイト相と求めて求めた $n=0.1, 0.2$ の場合については三角印 (▲) で示した。 リートベルト解析結果を基にして求めた値は黒丸 (●) で示した。 図中に白丸 (○) で示した $n=0.5$ の試料についてヨードメトリーで求めた値 (3.17) は、リートベルト解析を利用して求めた値 (3.145) と近い値になっており、リートベルト解析を基にする手法の妥当性を示している。 図2で示した MgO が生成する場合 (実線) および MgO_2 が生成し、その後 MgO_2 が MgO に還元される場合 (点線) の鉄イオンの平均酸化数変化の経路も併せて示した。 $n=0.1, 0.2$ における値は、リートベルト解析から得られた値を外挿して予想される値よりも高酸化数側に外れ、反応 (i) の直線に添っているように見える。 ここで、 $n=0.1, 0.2$ の試料における XRD ピークを見ると、いずれのピークも裾野部分で非対称に低角方向に裾を引く形状であることから、鋭い高角側のピークとブロードな低角側のピークが重なって

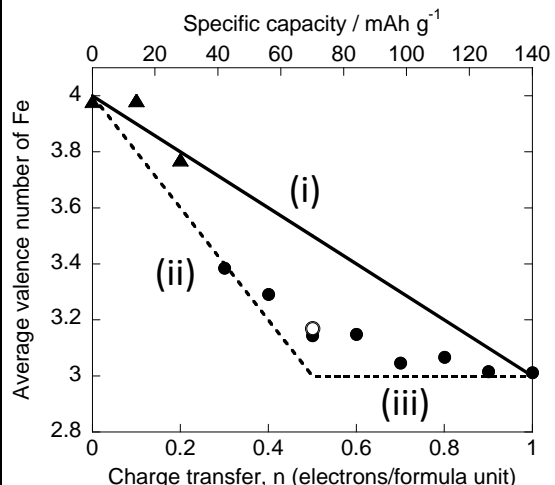


図5 放電時の鉄イオンの平均酸化数と移動電荷数の関係

いる(図6)。これは還元が進んでいない部分(鋭いピークの起源)と、より還元が進んだ部分(ブロードなピークの起源)の共存を示している。鉄イオンの酸化数を求める際に鋭いピークのみを用いた結果、 $n = 0.1, 0.2$ では実際よりも鉄イオンの酸化数が大きく算出されてしまった。(この領域で正しく鉄イオンの酸化数を見積もるためには両者のピーク比を求めるか、メスbauer分光の利用など XRD 以外の手法が必要かもしれない。)したがって、実際にはもっと還元が進んでおり、おそらくリットベルト解析から求めた $n = 0.3$ の点まで点線に沿って変化していると考えられる。以上から、放電初期は反応(ii)にしたがって MgO_2 が生成し、その後傾きが緩やかになっていることから、 MgO 生成反応も進行すると考えられる。

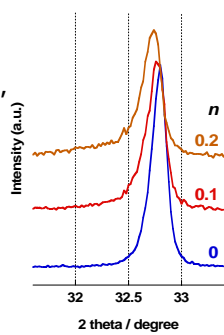


図6 $n = 0.1$ および 0.2 における非対称な XRD ピーク(メインピーク付近付近の拡大図)

(3) 充放電

充放電プロファイルを図7に示した。 $n = 0.9$ まで放電してから充電を行った場合、充電開始直後からセル電圧の急激な上昇が見られた。電圧の上昇は $n = 0.4$ (56 mAh g^{-1}) で 10 V に達するまで続いた。二極式セルのため分極の原因は未解明であるが、試料が $10 \text{ V vs. Mg/Mg}^{2+}$ の電位が印加されたわけではない。一方、 $n = 0.5$ まで放電してから充電を行った場合には、電圧の上昇は $n = 0.9$ まで放電した場合と比較すると緩やかで、 $n = 0.5$ の充電時に約 4 V であった。

移動電荷数 $n = 0.9$ あるいは 0.5 まで放電を行った場合の充放電前後の XRD パターンを図8に示した。 $n = 0.9$ まで放電した後に充電した場合、鉄イオンの酸化数の変化は、放電前: $3.98(2)$ 放電後(充電前): $3.029(3)$

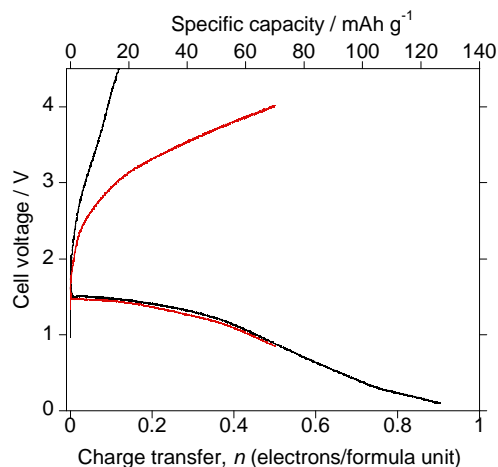


図7 異なる深度の放電とそれに続く充電時のセル電圧

充電後: $3.028(2)$ となっており、充電前後でほとんど変化がない。したがって、充電時に酸化反応が進行しなかったことがわかる。 $n = 0.5$ まで放電した後に充電した場合では放電後に見られたブラウンミラーライト構造の $SrFeO_{2.5}$ のピークが消失しペロプスカイト構造のピークが大きくなった。これは充電による活物質が酸化を示しており、このときの鉄イオンの酸化数変化は放電前: $3.94(2)$ 放電後(充電前): $3.146(3)$ 充電後: $3.86(6)$

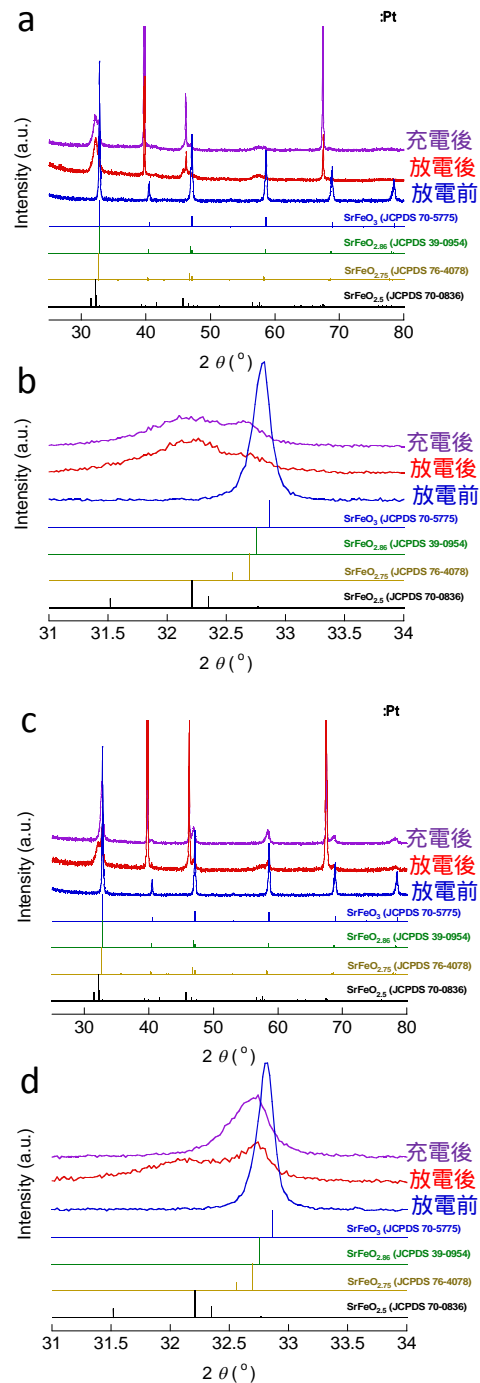


図8 移動電荷数 $n = 0.9$ まで放電した場合の放電後および充電後の XRD パターン(a)およびメインピーク付近の拡大図(b)、移動電荷数 $n = 0.5$ まで放電した場合の放電後および充電後の XRD パターン(c)およびメインピーク付近の拡大図(d)。

となっており, SrFeO₃まで完全には酸化されていないものの充電によって酸化反応が進行したことが明らかとなった。

以上から $n = 0.5$ までの放電反応は可逆部分を含み, 充電時に BM 相から P 相に戻ることを示された, したがって, $n = 0.5$ 程度までであれば充放電が可能である. $n = 0.5$ 以上の放電時の不可逆性は, MgO が生成するほどの深い放電を行ったことが主要因と考えられる。

分極の低減を目的として室温よりも高い 80 °C での検討を行った. SrFeO₃ は過塩素酸マグネシウムの炭酸プロピレン電解液中では 80 °C で保持するだけで SrFeO_{2.5} まで還元されることが判明したため, 電解液について含水量や溶媒, 溶質の検討を行った. その結果, 電解液溶媒をトリグリムとすることでこのような還元を抑えることができ, 充電も可能となることが明らかとなった. 充放電特性向上に向けて電解液濃度の検討も行った. その結果, 高濃度ほど分極が低減することが明らかとなり, 飽和濃度(濃度は未確定, 1.5 M から 2 M の間)で最も良好な充放電特性が得られた. しかし, 分極の低減による過酸化マグネシウムの酸化マグネシウムまでの還元が可逆となることはなかった。

以上から, 酸化物イオンの脱挿入可能な SrFeO₃ を正極としたマグネシウム電池について, その作動が部分的に可能であることが示され, 正極反応にマグネシウムイオンの固体内拡散を使用せず, トポタクティックな酸素脱挿入反応を利用した新しいマグネシウム電池の作動が実証できた. 一方で, SrFeO₃ については十分な可逆性は発現せず, また容量も低い値に留まっている。

<参考文献>

D. Aurbach, et al. *Nature*, **407**, 724 (2000). O. Mizrahi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A103 (2008), H. S. Kim, et al. *Nature Commun.*, **2**, 427 (2011).

安井亮平ら, 第 80 回電気化学会要旨集 p.240 (2013), M. Hibino, et al. *Sci. Rep.*, **2**, 601/1-601/4 (2012), M. Hibino, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 488-494 (2014).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

日比野光宏, 水野哲孝, ペロブスカイト型酸化物における酸素脱離・挿入反応の電極反応としての利用, *電池技術*, 27(2015)142-149, 査読なし。

日比野光宏, 水野哲孝, ペロブスカイト型酸化物の酸素脱離・挿入反応を利用した新しい電池, *セラミックス*, 49(2014)968-973, 査読なし。

日比野光宏, 小笠原義之, 水野哲孝, 高性能蓄電デバイス創製に向けた革新的研究, *化学工業*, 65(2014)744-750, 査読なし。

[学会発表](計9件)

日比野光宏, 小笠原義之, 水野哲孝, 酸化物中の酸素を利用した新しい高容量二次電池, 日本産業機械工業会 環境ビジネス委員会(有望ビジネス分科会)講演会, 2015年8月21日 機械振興会館(東京都港区), 招待講演。

日比野光宏, 小笠原義之, 水野哲孝, 固体内酸素のレドックスを正極反応として利用した新しい高容量電池, 第71回マテリアルズステラリング研究会, 2015年8月6日, 加藤山崎教育基金軽井沢研修所(長野県北佐久郡), 招待講演。

久保田雄起, 小笠原義之, 日比野光宏, 水野哲孝, SrFeO₃の酸素脱挿入を正極反応として利用したマグネシウム電池, 第71回マテリアルズステラリング研究会, 2015年8月6日~8月8日, 加藤山崎教育基金軽井沢研修所(長野県北佐久郡)。

日比野光宏, 小笠原義之, 水野哲孝, 固体内酸素の関わる電極反応と新しい電池, 第23回バッテリー技術シンポジウム, 2015年5月21日幕張メッセ(千葉県千葉市), 招待講演。

日比野光宏, 小笠原義之, 水野哲孝, 電極反応における固体内酸素の利用と新しい電池, LIB オープンラボ第13回講演会, 2015年4月23日, 神奈川大学横浜キャンパス(神奈川県横浜市), 招待講演。

日比野光宏, 小笠原義之, 水野哲孝, 固体内酸素を利用した電極反応の設計と新しい電池, 触媒・電池元素戦略研究拠点第6回公開シンポジウム, 2015年3月18日, 東京大学武田ホール(東京都文京区), 招待講演。

日比野光宏, 水野哲孝, 固体の酸素脱挿入反応を利用した新しい電池, 化学電池材料研究会第35回講演会, 2014年12月17日, 化学会館(東京都千代田区), 招待講演。

日比野光宏, 水野哲孝, 正極反応に固体内酸素を利用した新しい二次電池, キャパシタフォーラム講演会, 2014年12月12日, サンピアンかわさき(神奈川県川崎市), 招待講演。

日比野光宏, 水野哲孝, ペロブスカイト型酸化物における酸素脱離・挿入反応の電極反応としての利用, 第372回電池技術委員会, 2014年9月17日, ホテル日航福岡(福岡県福岡市), 招待講演。

[図書](計1件)

表面・界面技術ハンドブック~材料創製・分析・評価の最前線から先端産業への適用, 環境配慮まで~ ISBN 978-4-86469-075-1 担当部分: 第3編 表面・界面技術から見た日本の技術 第四章 二次電池 ペロブスカイト型鉄系酸化物の酸素脱離・挿入反応を利用したデュアルイオン電池(日比野光宏, 水野哲孝) 504頁-509頁(全796頁), エヌ・ティー・エス(2016)。

[その他]

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/mizuno/japanese/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日比野 光宏 (HIBINO, Mitsuhiro)

東京大学・大学院工学系研究科・上席研究

員

研究者番号：20270910

(2) 研究分担者

水野 哲孝 (MIZUNO, Noritaka)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：50181904