

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010 年度 ～ 2011 年度

課題番号：22686064

研究課題名（和文）

高電流密度・高起電圧を有するマグネシウムイオン二次電池開発へ向けた正極材料の研究

研究課題名（英文）

Potential positive electrodes for high-voltage/high-power magnesium-ion batteries

研究代表者

市坪 哲（TETSU ICHITSUBO）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40324826

研究成果の概要（和文）：

マグネシウム金属負極から構成されるマグネシウムイオン電池（MIB）は、キャリアが二価イオンであること、およびその低い酸化還元電位のために、高エネルギー密度、高起電力を有することが期待される。しかし、これまでに報告されている MIB のセル電圧（約 1.5 V）は、リチウムイオン電池（約 4-5 V）よりもはるかに下にある。本研究では、Mg 金属負極と電解液 [溶媒：アセトニトリル+電解質：Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] で構成されている MIB の正極として、Mg-Co-O および Mg-Ni-O 複合酸化物の正極材料の可能性を検討した。これらで構成される MIB は、相対的に高い開回路電圧 OCV を示した。アセトニトリル電解質と金属 Mg との組み合わせは、Mg 電極の表面を不動態化することが問題である。そこで、これまでによく確立されているリチウムイオン電池系の電解液を使って充電した電池は、高い OCV を示すことを検証した。このような高いセル電圧を達成するためには、やはりホスト複合酸化物における電荷後の不安定なイオンを利用することが重要であろう。

研究成果の概要（英文）：

Magnesium-ion batteries (MIBs) with a Mg-metal negative electrode are expected to combine high energy density and high electromotive force, owing to the divalent ion carriers and its low redox potential. However, it has been reported to date that the cell voltage of MIBs is not high enough (~1.5 V), being far below that of lithium-ion batteries (LIBs) (4-5 V). In this work, we have investigated the potentiality of Mg-Co-O and Mg-Ni-O complex oxides as the positive electrode for MIBs, which are composed of these positive electrodes and a Mg negative electrode in acetonitrile with Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> salt as an electrolyte. These MIBs can exhibit a relatively high open circuit voltage, OCV. However, as the combination of the acetonitrile electrolyte and metal Mg can yield the passivation on the surface of the Mg electrode, we have also checked these materials for a well-established Li ion battery system, and confirmed that the charged battery can show high OCV. In order to attain such a high cell voltage, it would be significant to exploit the unstabilized ion after charge in the host complex oxide.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	15,400,000	4,620,000	20,020,000
2011 年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
年度			
年度			
年度			
総計	20,400,000	6,120,000	26,520,000

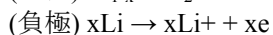
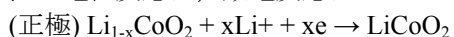
研究分野：構造・機能材料

科研費の分科・細目：熱・エネルギー材料

キーワード：Mg イオン電池，蓄電池，多価イオン電池，正極材料，負極材料，電解液

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギーおよび環境問題の観点から，ハイブリッド自動車などに搭載する充放電可能ないわゆる二次電池の需要が高まっている．また，最近のエレクトロニクスの急速な進歩により，各種電気精密機器がモバイル化し，それに伴い二次電池の高エネルギー密度化が要求されている．現行のリチウムイオン電池の優れた特徴は，(1) Li の酸化還元(Redox)電位が負に大きいので，Li 金属や炭素を負極として，適当な正極を選択することにより，起電圧を大きくとることができる，(2) 電極中の Li イオンの移動度が高い，などが挙げられる．例えば正極として酸化コバルト(Li)CoO<sub>2</sub>などの酸化物を，負極として Li 金属を用いた場合（通常は C 負極が用いられる）の Li イオン電池の電極反応は，放電反応は

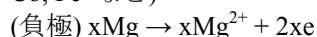
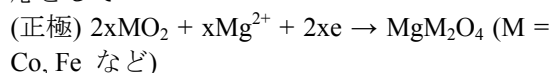


となる．負極では Li が Li<sup>+</sup> になり酸化反応が起こるが，正極では Li<sup>+</sup> の還元反応は起こらず，その代わりに Co が +4 価から +3 価に還元される．Li の還元電位の低さ（例えば標準水素電極電位 SHE: -3.045 V）だけでなく，この卑でない 3d 遷移金属の価数変動に伴うエネルギー変化も大きく，この場合に事実上最も大きな起電圧（～4 ボルト級）を取り出すことができる．現在，より高エネルギー密度化を目指したりチウムイオン電池の両電極活物質の研究は盛んに行われているが，リチウム金属の安全性や資源性（低クラーク数 0.006）の観点から，いわゆるポストリチウムとなる二次電池の開発もリチウムイオン電池研究と並行して行う必要があると申請者は考える．ここで注目すべきはマグネシウム (Mg) である．Mg は軽量であり資源性の問題もなく（クラーク数 1.93），負極材料として純金属を用いたとすると，その単位体積あるいは質量当りの比電気容量は，3830 Ah/dm<sup>3</sup> (2060 Ah/dm<sup>3</sup>: Li)，2200 Ah/kg (3860 Ah/kg: Li) となり Li に匹敵するほど大きい．また SHE (-2.363 V) も Li の値よりは高いものの依然負に大きいので，適切な正極材料を見つけることができれば大きな起電圧を出す電池が実現する可能性がある．これまでのマグネシウムイオン電池の研究動向を見てみると，未だ約 20 報程度の論文しか発表されていない．その中でも特に重要な研

究は，負極の Mg のアノード溶解およびカソード析出（あるいはインターカレーション）が可逆的に起こることが可能な電解液の開発 (J. Appl. Electrochem. v27, p221, 1997, Solid State Ionics v152-153, p259, 2002 など) と，Mg イオンを可逆的に挿入・脱離できる正極活物質の開発 (Nature v407, p724 2000 など) である．現在，バナジウム酸化物やマンガン酸化物，モリブデン硫化物などを正極とするマグネシウム電池が提案されてはいるものの，それらの起電圧（開回路起電圧：OCV）はニッケル水素電池とほぼ同程度（～1.5V 程度）と Li イオン電池のそれと比べてかなり低い (ChemPhysChem v3, p155, 2002)．

### 2. 研究の目的

本申請研究では，新しい二次電池として，いまだ未開発で発展途上の研究領域である 2 価イオンをキャリアとする二次電池「マグネシウムイオン電池」に着目し，その開発のための基礎研究を行っている．本研究では，リチウムイオン電池の正極における遷移金属の価数変動を利用する機構を，マグネシウム酸化物系に適用することにより，放電時の主反応として



なる電極反応を利用した高電流密度・高起電圧を有する新たな二次電池「マグネシウムイオン電池」のための正極材料開発とモデル電池の試作することである．Mg イオン電池の実現化のためには，マグネシウム複合酸化物中でのマグネシウムイオン伝導性が高いことが重要であり，また起電圧がリチウムイオン電池に匹敵することが重要である．本研究では，主にインターカレーション方式の正極材料活物質の種々の作製を逆共沈法によって行い，共沈速度などを制御することにより粒子サイズや形状を制御することを試みた．

### 3. 研究の方法

Co を含むスピネル酸化物は 900°C 以上の高温で不安定で，岩塩型構造に熱分解するため，固相反応法で合成することができない．そこで本研究では，低温で合成可能な湿式プロセ

スを用いて Mg 複合酸化物の合成を行なう。スピネル構造においては A-site, B-site カチオン位置に空孔を増やすことにより、イオン伝導性は上がると考えられる。そこで、 $MgCo_2O_4$  や  $MgFe_2O_4$  などの Mg 複合酸化物に Mg の 2 価, Co の 3 価以上の価数を有する 4~6 価の Zr, Ti, Nb, V, Mo, W などをごドープして、電気的中性を保つための内因性カチオン構造空孔を導入した場合の、充放電挙動、構造および電気伝導特性を研究し、正極材料の特性向上を目指す。

また、Ni を含む岩塩構造の Mg-Ni 複合酸化物の作製も、逆共沈法によって行い、正極活物質材料として評価する。

研究途中で市販のマグネシウム電解液（アセトニトリル溶媒中に過塩素マグネシウム塩を溶解させた液）がマグネシウム負極に対して不安定であることが判明したので、この負極の不動態化の問題を克服すべく、これまで用いてきたアセトニトリル系の電解液以外にグリニャール試薬の検討なども行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 複合酸化物作製法の確立

混合硝酸塩水溶液から共沈物を得たのち熱処理によって合成する方法（共沈法）では、均一性の高いスピネル構造単相の  $MgCo_2O_4$  を得ることに成功し、リートベルト解析により占有率を求めると  $(Mg_{0.6}Co_{0.4})(Mg_{0.2}Co_{0.8})_2O_4$  と乱れスピネル構造をとることがわかった。このような不規則構造はイオン伝導性の向上にお

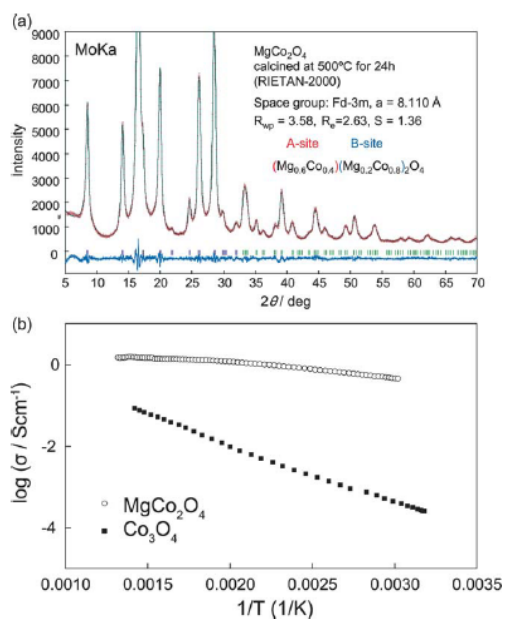


図 1 Mg-Co 複合スピネル酸化物の構造と電気伝導特性。

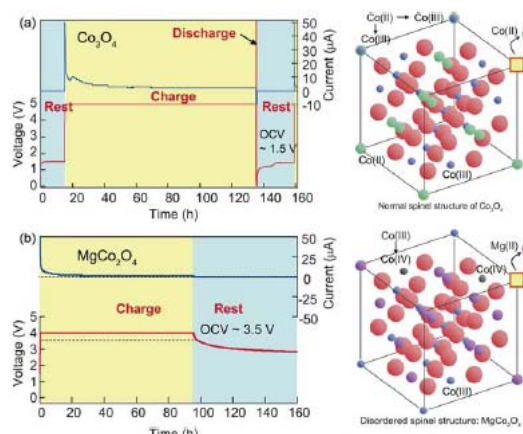


図 2 Mg-Co 複合スピネル酸化物の OCV 時間変化（上： $Co_3O_4$ ，下： $MgCo_2O_4$ ）。

いて有利である。まずは、この乱れ構造を有する複合酸化物を調べる。また、これら複合酸化物は電気伝導特性が  $LiCoO_2$  と匹敵するほど高いことも明らかとなった。

##### (2) インターカレーション系複合酸化物の正極材料としての可能性

正スピネル構造をとる  $Co_3O_4$ 、正確には  $CoCo_2O_4$  を正極、負極を Mg とする電池の充放電試験を行なうと、従来通り約 1.5V 程度の OCV しか得られないことが分かった(図 2 上)。一方、 $MgCo_2O_4$  の場合、3.5V 程度の高い OCV を示すことが示された(図 2 下)。しかし、充放電速度は図 3 に示すように非常に遅く、出力は非常に低いことも同時に示された。すなわち、充電時間も数百時間というオーダーであり、また一回の充電で十分に Mg を脱離させることはできず、数回にわたって脱離させる必要があった。これは、活物質内部での拡散が非常に遅いことを示している。

このように、Mg イオンが物質内部で非常に動きにくいという事実および市販の電解液であるアセトニトリル系過塩素マグネシウム塩電解液を用いているにもかかわらず、マグネシウム負極は不動態化するという事実により、正極特性評価法の変更を余儀なくされることになった。そこで図 4 に示すように、既に確立されているリチウム電解液（EC+DMC, LiPF6 塩）および銅板を用いて、正極材料を充電する過程からスタートし、銅に Mg などを田籍させる実験を行い、その後、電解液を再度、新しいリチウム電解液に入れ替えることによって OCV を測定するという巧妙な実験手段を採用した。これにより、マグネシウム負極の不動態化（これに伴う、電解液の還元分解）の影響を除去することができ、また

キャパシタ的な挙動も極力削減することができる。この実験により、 $\text{MgNiO}_2$  や  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  が非常に高い OCV ( $\sim 3\text{V}$ ) を示すことが明らかとなった。

また、Al などの異なる価数を有するイオンのドーピングなども行った。これらの成果

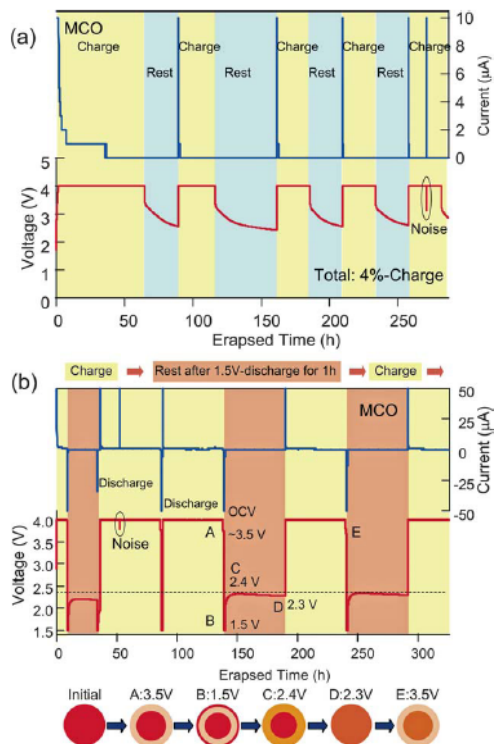


図3 Mg-Co 複合スピネル酸化物の充電挙動 (上) と充放電過程と OCV の時間変化 (下)。

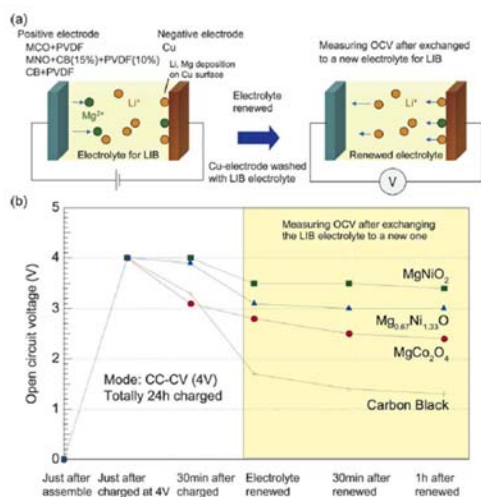


図4 リチウム電解液と銅極を使って充電された Mg-Co, Mg-Ni 複合酸化物の OCV および、再度新たなリチウム電解液と入れ替えた後に測定された OCV 時間変化。

はまだ研究途中段階である。これまでの傾向としては、ドーピングなどを行なってサンプルにおいても、やはり粒子径が大きい場合には、拡散速度が遅いことがあり放電や充電の速度がリチウムイオン電池に比べはるかに遅いことがわかった。現在はその点を考慮して、酸化物活物質のナノ粒子や薄膜作製に研究方針を向けている。また、異なるタイプの正極材料、すなわち、フッ化物系や酸化物系のコンバージョンタイプなどの開発も同時に並行して行っている。また今後は、複合酸化物中での Co の 3 価から 4 価への価数遷移でも 3.5V 程度の高い起電圧を発生させることができるが、より高い起電圧を得るための指針や機構を明らかにするため、複数の価数が存在する金属イオンの中で稀にしか出現しない価数をもつイオン種の酸化還元電位を利用し、起電圧の更なる上昇を目指す。

## 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 1 件)

Potential positive electrodes for high-voltage rechargeable magnesium-ion batteries, T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi, T. Doi, Journal of Materials Chemistry 21, 11764-11772 (2011).

[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

<http://www.mdsgn.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

市坪 哲 (Tetsu Ichitsubo)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40324826

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし