

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25620194

研究課題名(和文) ナノ複合化によるマグネシウムイオン伝導性ガラス電解質の作製

研究課題名(英文) Preparation of Mg²⁺-conductive nano-composite glass electrolyte

研究代表者

入山 恭寿 (IRIYAMA, YASUTOSHI)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30335195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円、(間接経費) 780,000円

研究成果の概要(和文)：グローブボックス(GB)中に備えられた真空蒸着装置を用いてMg¹²薄膜を蒸着した結果、GB内部の酸素を膜中に取り込むことでアモルファスMg-I-Oのナノ複合薄膜が形成されることがわかった。櫛形電極上に薄膜を形成してイオン伝導率を計測した結果、室温で 4.7×10^{-9} S cm⁻¹の値が得られた。Mg/アモルファスMg-I-O/Ptの積層体を構築し、Pt側にMgが析出する電流を流した後にイオン伝導率を評価した結果、ノンブロッキング電極の挙動が認められた、従って作製した薄膜中の伝導種は主にマグネシウムイオンであると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Thin films of amorphous Mg-I-O were prepared by vacuum evaporation technique equipped in an Ar-filled glove box. The ionic conductivity of the resultant film was 4.7×10^{-9} S cm⁻¹ at room temperature. Cole-Cole plots of Mg/amorphous Mg-I-O/Pt cell after Mg plating to Pt showed non-blocking type spectrum, suggesting that the film is mainly Mg²⁺ conductive solid electrolyte.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・デバイス関連化学

キーワード：電池 界面 固体電解質 マグネシウム

1. 研究開始当初の背景

エネルギー貯蔵デバイスとして高エネルギー密度を有する二次電池の開発が求められている。現状はリチウムを用いた二次電池が中心的に研究されているが、より広範かつ大規模な電池の利用には、安価で低環境負荷であることが望ましい。この観点から、リチウムに変わる元素を用いた系として、クラーク数上位のナトリウム、マグネシウムなどが知られている。また、電池のエネルギー密度 (Wh/L) を向上するためには、金属を負極活物質として用いることが有力な手法であるが、リチウムとナトリウムは大気中の水分等との反応性が極めて高い。これに比べるとマグネシウムは安全な金属であり、大気中でも安定である。

電池のエネルギー密度を向上する上で別の課題とされるのが、電池の安全性である。一般にリチウムイオン電池では可燃性の有機電解質が用いられる。そのため、この有機電解質を不燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体リチウム二次電池が安全性と高エネルギー密度を両立できる次世代電池として着目されている。一方、全固体リチウム二次電池を構築する上で課題となるのは、充電放電に伴う電極の膨張収縮であるが、マグネシウムのイオン半径 (71pm) はリチウムイオンのイオン半径 (73pm) よりわずかに小さく、電極反応に伴う体積変化がリチウム系より小さくなるという報告がある。即ち、“全固体マグネシウム二次電池”は、低環境負荷と高エネルギー密度・安全性を併せ持つ、全固体リチウム二次電池を凌駕する次世代二次電池として期待できる。

マグネシウムイオンが伝導する結晶性固体電解質材料の研究報告例があるが、そのイオン伝導率は常温で概算すると $10^{-14} \sim 10^{-22} \text{ S cm}^{-1}$ 程度と極めて低い値である。マグネシウムを用いた全固体電池を構築するためには、まず、高いマグネシウムイオン伝導性を有する固体電解質の開発指針を得る必要がある。

2. 研究の目的

無機固体電解質は、結晶、ガラス、複合体の三種に大別される。これまで、結晶電解質系でのマグネシウムイオン伝導性固体電解質の研究報告例はあるが、そのイオン伝導率は上述のように高い値ではない。これに対し、複合材料系はイオン伝導率の低い材料の導電率を向上するのに有効な例が多数認められる。例えば、LiI をベースに用いた系では、 Al_2O_3 との複合化により、1000 倍以上の導電率向上が報告されている。Li 以外にナトリウム、銀などで複合固体電解質の報告例があるが、マグネシウム系の報告例はない。そこで本研究は、マグネシウムイオンと静電的な相互作用が弱いと考えられるヨウ素に着目し、これと MgO をナノ複合化した固体電解質の開発を目指した。

3. 研究の方法

3.1.1 PLD 法を用いた MgI_2 、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 CuI_2 の成膜と評価

パルスレーザーアブレーション法 (PLD 法) を用いて、 MgI_2 薄膜を石英ガラス基板上、くし型電極上に作製した。 MgI_2 のターゲットには、 MgI_2 ビーズをめのう乳鉢とめのう乳棒を用いて粉碎後、圧粉成型法を用いて、直径 7 mm、厚さ 5 mm のペレット状に成型したのを用いた。ターゲットと基板間の垂直距離は 46.5 mm とした。基板とターゲットを設置した後、チャンバー内を $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで排気した。その後、Ar (純度: 5N) を導入し、チャンバー内圧力を 27 Pa とした。ターゲットを 5 分間プレアブレーションした後、1 時間成膜した。レーザーには Nd:YAG レーザーを用い、常温で成膜した。成膜後、PLD 装置に接続された Ar で満たされた簡易グローブボックスに一度試料を移動し、密封ビンで保存することで、試料を装置から取り出す際の大気暴露を防いだ。また、 MgI_2 と同様の操作方法によって、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 CuI_2 の各ペレットを作製し、これらをターゲットに用いて PLD 法で各化合物の薄膜を石英ガラス基板上に作製した。その後、EDX を用いて元素分析した。

3.1.2 真空蒸着法による MgI_2 の作製と評価

MgI_2 ビーズ (anhydrous, 99.99%, sigma-Aldrich) を出発原料に用いた。グローブボックスに内蔵された真空蒸着法を用いて、石英ガラス基板上、Au 基板上、くし型電極 (BAS 製) 上に、30-50 μm の膜厚で成膜した。くし型電極は、くし幅 10 μm 、くし間隔 5 μm 、くし長さ 2 mm、対本数 65 本の基板を用いた。これらの操作はすべて Ar (純度: 5N) で満たされたグローブボックス内で行った。

Au 基板上に成膜した薄膜に対しては、恒温槽中で加熱 (298 K, 313 K, 333 K, 343 K) を行い、その後、FE-SEM による表面形態観察、EDX による元素分析を行った。交流インピーダンス法 (EIS) を用いてくし型電極上に作製した電解質膜の抵抗を測定した。くし型電極と EIS を接続するとき、くし型電極ケーブルキット (BAS) を用いた。X 線回折法を用いて作製した薄膜の結晶性を評価した。

また、グローブボックス内部で研磨した Mg 金属膜上に真空蒸着法を用いて MgI_2 膜を作製し (直径: 7 mm)、この MgI_2 膜上に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて厚さ 90-100 nm の Pt 膜を成膜した (直径: 5 mm)。最終的に SiO_2 基板上に Mg/MgI₂/Pt 積層体を得た。この積層体を用いて Pt 電極上に Mg の析出反応を行った後、EIS 測定を行った。

4. 研究成果

4.1 真空蒸着法を用いて作製した薄膜のイオン伝導率評価

Fig. 1 に出発物質に用いた MgI_2 粉末と真空蒸着法で Au 上に作製した膜の XRD パターン

を示す。粉末試料からの XRD パターンには MgI₂ 結晶に帰属される回折パターンが認められた。一方、薄膜からの XRD パターンには明確な回折ピークが認められず、薄膜はアモルファス状の物質と考えられる。また、EDX を用いたマッピング測定の結果を Fig. 1(b) に示す。作製した膜中には Mg, I の他に O が全面に観測された。この際、膜中の Mg と I の比率は 3:1 であった。

Fig. 2(a) に、くし型電極上に作製した上記のアモルファス Mg-I-O 膜の交流インピーダンス測定の結果を示す。高周波端数側に半円弧が認められ、その後立ち上がる典型的なブロッキング電極の挙動が認められた。この半円弧成分をイオン伝導に伴う抵抗とし、各温度における抵抗値を求めた。また、膜の断面 SEM 像 (Fig. 2(a) 内挿図) から膜厚を 5.0 μm とし、イオン伝導率を以下の式から算出した。

$$\sigma = \rho \cdot l/S$$

σ はイオン伝導率、 ρ は伝導度 (抵抗の逆数)、 l は距離、 S は面積である。くし型電極における距離 l はくし型電極のくし間隔であり、伝導面積 S は

$$S = (\text{膜厚}(5 \mu\text{m})) \times (\text{くしの長さ}(2 \text{mm})) \times (\text{くしの間の数}(129))$$

で見積もった。得られた EIS スペクトルのデータを元にアレニウスプロットから求められる 25°C でのイオン伝導率は $4.7 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ と算出された。

この伝導種を同定するために、グローブボックス内部で研磨した Mg 金属上にアモルファス Mg-I-O 薄膜を形成し、外部に曝すこと

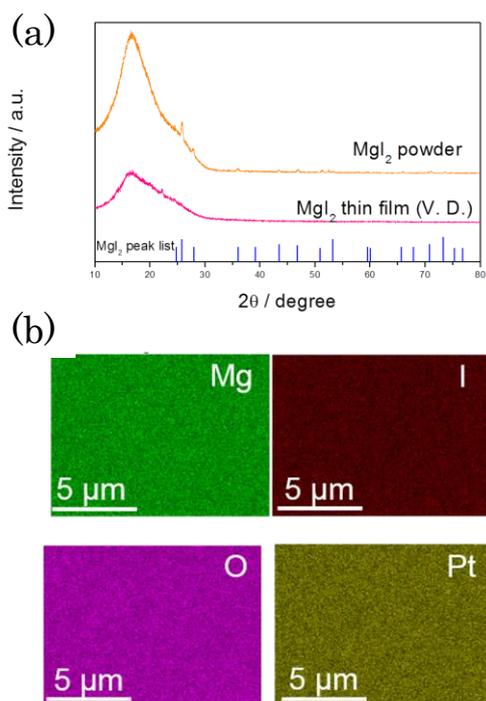


Fig. 1(a) 石英ガラス上にマウントした MgI₂ ビーズ及び薄膜の X 線回折スペクトル。(b) 薄膜の EDX 測定 (電子伝導性を確保するために下地に Pt を蒸着した基板を用いた)。

なく、その上にスパッタリング法を用いて Pt 薄膜を形成した。リニアースイープボルタムメトリー測定を行って Pt 上に Mg を電析した後に、膜厚方向に対して交流インピーダンス測定を行った結果を Fig. 2(b) に示す。ノイズが多数認められるが、円弧が実軸上で終端する形状が観測されている。この結果から、この膜中の伝導種は主に Mg²⁺ であると考えられる。この半円弧の抵抗が全てイオン伝導率に起因すると見積もって計算される導電率は室温で $1.3 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ の値であった。くし形電極を用いた場合よりも導電率が小さく見積もられるのは、電解質/電極界面の電荷移動抵抗成分が含まれているためと推察される。

作製された薄膜の室温でのマグネシウムイオン伝導率は、従来報告されている結晶性固体電解質での値に比べて 5 桁程度大きな値が得られた。ただし、実際に全固体マグネシウム二次電池を構築するには、まだ不十分な値である。また、マグネシウムイオン伝導が生じる複合膜が形成されるのは、MgO の酸化物領域と Mg-I のハロゲン化物領域の界面近傍と類推されるが、真空蒸着法を用いた場合、この酸素とヨウ素含有量を精密に制御することが難しく、導電モデルを詳細に検証するには現段階では至っていない。一例として、

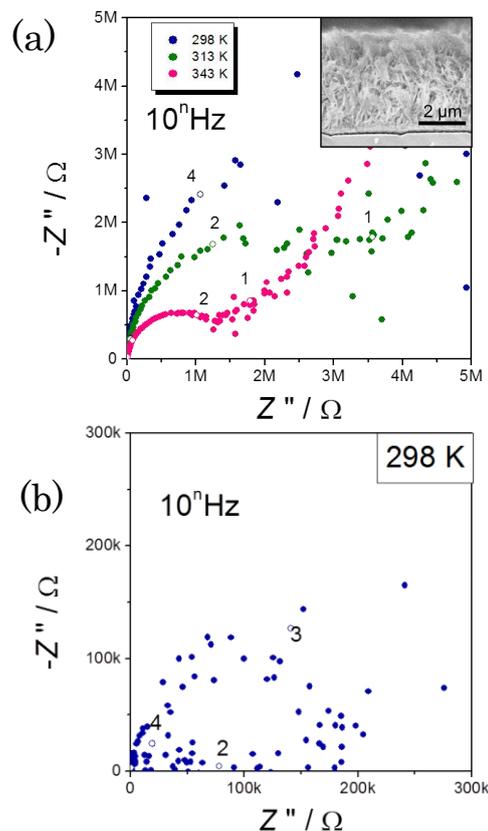


Fig. 2(a) 櫛形電極上に形成した薄膜の Cole-Cole プロット。内挿図は断面 SEM 像。(b) Mg/アモルファス Mg-I-O/Pt セルにおける、Mg 析出後の Cole-Cole プロット。

グローブボックスの露点が -80°C 以下でも、用いるアルゴンガス中の酸素含有量が 0.1ppm 以下の場合には導電率が観測されるが 5ppm 程度含むガスを用いると、膜中の酸素含有量が増大し、極めて高抵抗な膜が得られた。

4. 2 PLD 法を用いた MgI_2 膜の作製

真空蒸着法を用いた成膜の場合、膜中の組成制御が難しいという課題がある。そこで、一般に組成制御が容易と考えられる PLD 法を用いて薄膜の精密合成を検討した。Fig. 3 に PLD 法で作製した膜の表面 SEM 像を示す。真空蒸着で作製した膜に比べ、平滑な薄膜が得られた。また、EDX 測定を用いた組成分析の結果、PLD 法を用いた場合にも Mg と I の比率が 3:1 となることがわかった。PLD の蒸着は酸素含有量が 0.1ppm 以下のアルゴンガスを用いているが、極微量の酸素が膜中に取り込まれる。

融点の低い Li を含む材料系の場合、組成ずれを解消するために過剰の Li の比率を増大する手法が一般に用いられる。そこで、ヨウ素過剰のターゲットを用いた成膜を検討したが、ヨウ素は真空環境において容易に昇華する。また、 MgI_2 以外のハロゲン化物として MgCl_2 , MgBr_2 , CuI_2 等のターゲットを用いた薄膜作製も検討したが、いずれもハロゲン化物イオンの欠損が顕著に認められた。ヨウ素含有量の異なる薄膜を作製するためには、ヨウ素雰囲気を満たされたチャンバー中で PLD 成膜を行う等の工夫が必要と考えられる。

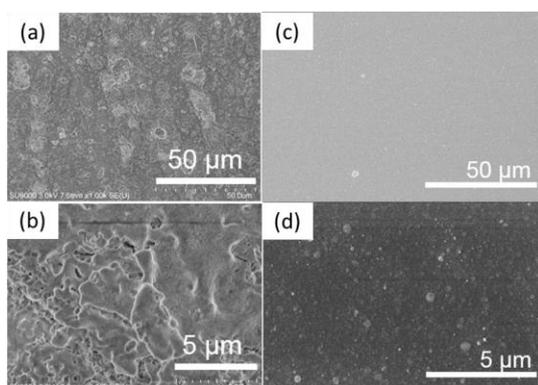


Fig. 3 Pt 被覆した石英ガラス上に(a,b)真空蒸着法及び(c,d)PLD法を用いて形成したアモルファス Mg-I-O 膜の SEM 像の比較.

5. 主な発表論文等

〔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)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

(入山 恭寿)

研究者番号 : 30335195