

レアメタルに依存しない 次世代マグネシウムイオン電池材料の開発

大阪工業大学 工学部環境工学科 平郡 諭

Preparation of Key Component for Magnesium Ion Battery without Minor Metals

Satoshi Heguri

Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology

現在最も研究が盛んに行われている有機溶媒電解質を用いるリチウムイオン電池系はエネルギー密度の性能限界、安全性、コストの観点からその役割を終えようとしている。ポストリチウムイオン全固体電池が注目を集める一方で、材料の組成の複雑化や環境への負荷、構造の不安定性が問題となりその設計指針や研究の方向性は見出されておらず、探索的研究が国内外で続けられている。本研究課題で申請者が提案する分子性材料は分子性ポリマーを主骨格とし可動イオンとしてマグネシウムイオンに注目した。分子性、及びポストリチウムイオン伝導性というだけでなく遷移金属や有害元素を全く含まない。環境に極めて優しい。提案する分子性ポリマーは化学的に安定で結晶格子中に大きな空隙を有し、取り込まれたイオンとの分極率も高いことからイオン伝導性を有する電解質として期待される。

All-solid state batteries have emerged as very attractive alternatives to conventional liquid electrolyte cells, because of their enhanced safety and higher energy densities. The high ionic conductivity of solid electrolyte plays a key role in the performance of all-solid state batteries. To date, however, there have been very few reports published on replacing lithium ion by other ions, especially magnesium ion, in the solid ion conductors. Therefore, we try to develop a new magnesium ion conducting solid state electrolyte.

1. はじめに

温室効果ガス削減とカーボンゼロ社会の実現に向けた世界的取り組みが急加速している。クリーンで高効率なエネルギー利用には機器の電気駆動化が必要不可欠であり、次世代2次電池が地球環境と経済に果たす役割は重要性を増している。現在最も利用されているリチウムイオン電池は性能だけでなくコスト面からも限界を迎えている。リチウム資源は8割以上が南米に偏在しておりその価格は南米各国の経済状況に大きく依存するため安定していない。また近年のリチウム需要の高まりによって価格が高騰している。一方でリチウムイオン電池系の性能限界となるエネルギー密度や従来から懸念されている安全性についても指摘されており、リチウムイオン電池を含む既存の電池系を超えるエネルギー密度を有する新たな革新電池の開発が求められている。

そこで我々は現行の電池系では到達しえないような高い性能を達成しえる可能性がある電池系として金属負極電池に属するマグネシウムイオン電池に着目した。本研究課題では、

脱レアメタル・遷移金属・有害物質を実現し、低コスト、高エネルギー密度を有するだけでなく、安全性の向上と地球と人類に優しい究極の電池となりえる分子性全固体マグネシウム二次電池の開発を目的とする。

2. 実験方法

分子性物質は無機系物質と比較して大きな結晶格子を持ち、その格子中に比較的大きな空隙を有するためイオン伝導体として有望でありながら、一般的な有機系物質は無機系物質と比較して構造が不安定であると考えられていることからイオン伝導体としては注目されてこなかった。一方、フラーレンポリマーは化学・熱力学的安定性に優れ有毒・遷移金属を全く含まないため他の固体電解質としての候補物質と比較して圧倒的な優位性を有している。本研究課題では試料合成から相の同定、評価までを行った。フラーレンポリマー結晶格子中にマグネシウムを系統的に取り込むことが可能な安定相を探索し、イオン伝導性を評価した。

2.1 試料合成と構造

試料合成には C₆₀ フラーレンは昇華精製純度 99.9% (BBS chemicals) とマグネシウム金属純度 99.9% (高純度化学) を用いた。フラーレンは使用前に研究室にて再度昇華精製し不純物や吸着酸素を取り除いた。研究室で保有しているアルゴングローブボックス内でマグネシウム金属の酸化膜を除去し、フラーレンと一緒に石英管に導入した後真空封入して電気炉で一定時間熱処理した。

図 1 に合成した試料の X 線回折プロファイルを示す。組成は仕込み値である。出発物質であるフラーレンから仕込み値に依存して系統的に X 線回折プロファイルが変化している。それぞれの X 線回折プロファイルにおいてフラーレン由来ではない新たな X 線回折ピークが観測されていること、及び X 線回折プロファイルにおける最低角側に現れた X 線回折ピークがフラーレンのそれよりも低角側に出現していることからマグネシウムがフラーレン格子に系統的にドーピングされていることがわかる。その構造については Le Bail 解析とフーリエ変換赤外分光法を用いて調べた。

$x=4$ の相は $a=b=9.21$, $c=25.25$ Å, $\gamma=120^\circ$ の結晶系 Rhombohedral、空間群 $R\bar{3}m$ で指数付けが可能であった。

赤外分光スペクトルにおいてフラーレン分子間の結合に由来する典型的な吸収が 800cm^{-1} 付近に観測されることが報告されている¹⁾。十分に赤外光が試料を透過するように合成した試料と粉碎した単結晶 KBr を混合し加圧成形したペレットを用いて赤外分光スペクトルを測定した(図 2)。 $x=4$ の相における赤外分光スペクトルにおいてフラーレン

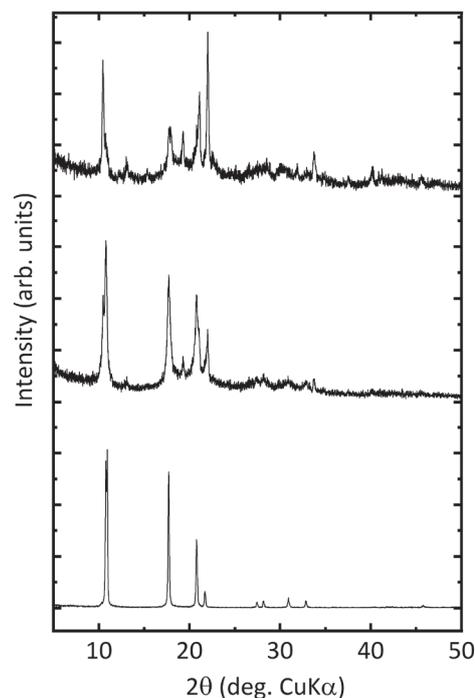


図 1 試料の X 線回折プロファイル

分子間に結合が形成されていることを示す吸収を観測した。マグネシウムをドーブしたフラーレン二次元ポリマー相である Mg_xC_{60} ($x=2, 4$) は隣り合う4つのフラーレン分子同士が結合した二次元構造を示すことがわかった。それぞれの二次元ポリマー構造モデルを図3に示す。マグネシウムイオンは結合したフラーレン分子間の空隙に位置すると考えられる。詳細な原子座標の決定については今後解析を進めて行く。

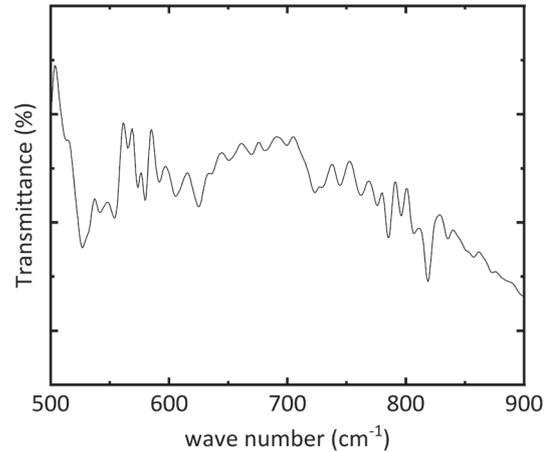


図2 $x=4$ の相における FT-IR スペクトル

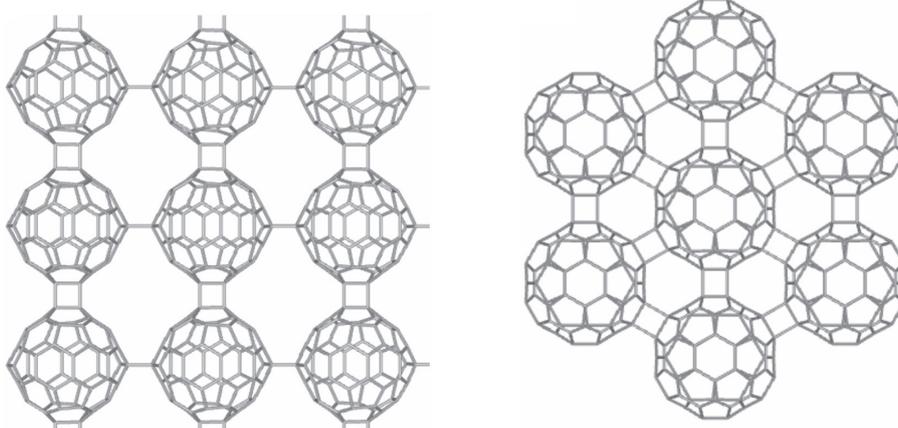


図3 (a) $x=2$ 、(b) $x=4$ におけるそれぞれの結晶構造モデル

2.2 電気特性

交流インピーダンス法を用いて試料の電気特性を調べた。合成した試料を加圧成形し $\phi 3\text{mm}$ のペレットに加工した。電極として、金、マグネシウム、ステンレスを用いた。室温において楕円状の典型的な Nyquist プロットを観測した。Nyquist プロットにおける低周波数側の任意の値を抵抗値と仮定すると室温における電気伝導度は $7.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ と見積られた。 10^{-4} Scm^{-1} はリチウムイオンを可動イオンとする固体電解質でも報告されている値であり電極の形成方法や焼結条件を最適化することでマグネシウムドーブフラーレンポリマーが固体電解質として使用することができる可能性を示唆している。図4に $x=4$ の相の室温におけるインピーダンス虚部の周波数依存性を示す。単一の損失ピークが現れており単一双

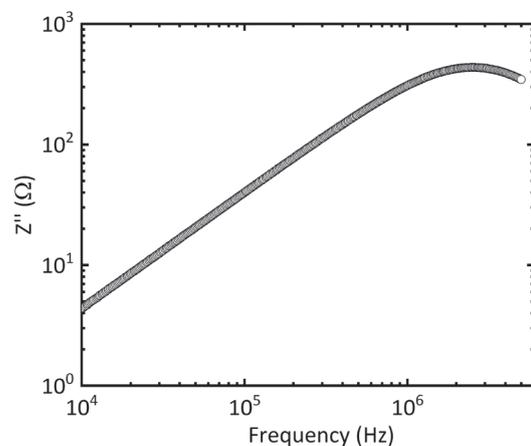


図4 $x=4$ の相におけるインピーダンス虚部の周波数依存性

極子による Debye 緩和機構を示していることが分かる。本測定からキャリアの緩和時間は 6.4×10^{-8} s と見積られた。マグネシウム金属を電極に用いて輸率の測定を行った。試料に依存して値が 0.1~0.5 と幅広い結果が得られた。分子性物質特有の構造特性に由来している可能性があり興味深い。再現性の確認を含め測定方法の改良が必要だと考えている。

3. まとめ

脱レアメタル・遷移金属・有害物質を実現するために分子性ポリマーを骨格としたポストリチウムイオン伝導性固体電解質の開発に取り組んだ。 Mg_xC_{60} ($x=2, 4$) の合成に成功し、それぞれフラーレン分子が結合した 2 次元分子性ポリマーを形成していることがわかった。我々の知る限り真の意味での固体中でのマグネシウムイオンの伝導を示す報告例は極めて少ない²⁾。本提案材料が新たな物質群を開発していく端緒となることが期待される。

4. 謝辞

本研究は 2019 年公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の研究助成により行われた。ご支援を賜り心よりお礼申し上げます。ご厚意は私にとって大きな荣誉であり今後の研究活動の励みとなりました。公益財団法人日本板硝子材料工学助成会に深く感謝申し上げます。

5. 参考文献

- 1) D. Quintavalle, B. G. Markus, A. Janossy, F. Simon, G. Klupp, M. A. Gyori, K. Kamaras, G. Magnani, D. Pontiroli, and M. Ricco, *Physical Review B* 93, 205103 (2016).
- 2) Y. Yoshida, K. Kato, and M. Sadakiyo, *Journal of Physical Chemistry C* 125, 21124 (2021).