

## 研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	H27-J-080	報告者氏名	北田 敦
------	-----------	-------	------

研究課題名 イオン結合性マグネシウム合金を用いる大容量マグネシウム二次電池

&lt;代表研究者&gt; 機関名： 京都大学 職名： 助教 氏名： 北田 敦

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

## &lt;研究内容・成果等の要約&gt;

$MgB_2$ は金属伝導を示す二元合金であり、B原子が蜂の巣格子を組み、その層間にMg原子が位置する層状化合物である。蜂の巣格子面のあいだに位置するMgは、面内で弱い金属結合をもつほかにBとの面間イオン結合をもつ。この結合状態が、リチウムイオンを挿入したグラファイトと同様であることに着目し、B層間のMgイオンの電気化学的な脱離を行った。

電気化学反応により得られた物質のエックス線回折パターンは、既知のデータと一致せず、 $MgB_2$ からマグネシウムイオンの一部が脱離したと推測した。六方晶における指数付けの結果、得られた結晶の格子定数は  $a$  及び  $b$  軸長が  $9.09\text{ \AA}$ 、 $c$  軸長が  $7.01\text{ \AA}$  となり、 $MgB_2$  の格子定数と比較すると、 $a$ 、 $b$  軸が3倍に、 $c$  軸が2倍になっているという結果が得られた。

以上より、電気化学反応により、ホウ素の層状構造を維持しながらマグネシウムイオンが脱離したと推測した。層状構造をもつマグネシウムホウ素合金としては、これまで  $MgB_2$  の組成しか知られておらず ( $Mg$ - $B$  二元系相図では line phase)、準安定相が得られたと考えられる。

層状構造を維持したままマグネシウムイオンの脱離が可能であることが示唆されたことは、同じく層状化合物である現行のリチウムイオン電池のグラファイト負極と類似の反応が期待出来るという点で、画期的である。層状構造を保つことのメリットは、反応時の体積変化が小さいことであり、電池の安全性に大きく寄与する結果である。

この結果は電池だけでなく、これまで報告のないボロンナノシートの合成にもつながると期待出来る成果である。すなわち、マグネシウムイオンの完全脱離により、層状の単体ホウ素が得られる可能性があり、これをグラファイトと同様に剥離させることができればボロンナノシートが合成できるはずである。ボロン単体は層状構造を取らないので、「直接的」なナノシート合成は不可能である。このような新しいプロセスを提示できたという点も、本研究の成果である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

準備中

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### (目的)

本研究では従来よりも一ケタ大きい理論容量をもつ次世代二次電池を開発する。その方法として「イオン結合性マグネシウム合金」を、マグネシウムイオン二次電池の正極材料として用いる。マグネシウムイオン二次電池は、負極材料の理論容量が大きい（リチウムイオン電池のグラファイト負極の  $372 \text{ Ah kg}^{-1}$  に対して金属マグネシウム負極では  $2200 \text{ Ah kg}^{-1}$ ）。このため電気自動車やモバイル電子機器への利用を目指して盛んに研究されている。

いっぽうマグネシウム二次電池の問題は、正極材料の理論容量が小さいことである（表1）。現状では大容量負極のメリットを活かせておらず、高い理論容量をもつ新しい正極材料を見出す必要がある。そのためには、軽元素からなること、マグネシウムの組成比が大きいこと、そして酸化還元電位が高いことが必要である。そこで本研究では、原子番号5番のホウ素との二元合金でMg原子組成比が33%と大きく、さらに共有結合性を有する2ホウ化マグネシウム( $\text{MgB}_2$ )を正極候補物質として検討し、その電気化学特性を明らかにする。

表1 マグネシウム二次電池用正極材料の半電池式と理論容量

正極材料	半電池式	理論容量 (Ah kg <sup>-1</sup> )
シェブレル硫化物 ( $\text{MgMo}_6\text{S}_8$ )	$\text{Mg}^{2+} + 2e + \text{Mo}_6\text{S}_8 \rightarrow \text{MgMo}_6\text{S}_8$	122
本研究： イオン結合性マグネシウム合金 ( $\text{MgB}_2$ )	$\text{Mg}^{2+} + 2e + 2\text{B} \rightarrow \text{MgB}_2$	1160

$\text{MgB}_2$ は金属伝導を示す二元合金である。この物質は図1のようにB原子が蜂の巣格子を組み、その層間にMg原子が位置する層状化合物である。蜂の巣格子面のあいだに位置するMgは、面内で弱い金属結合をもつほかにBとの面間イオン結合をもつ。この結合状態が、リチウムイオンを挿入したグラファイトと同様であることに着目し、B層間のMgイオンの電気化学的な脱離・挿入を行い、マグネシウムイオン二次電池の電極材料としての機能性を明らかにする。

$\text{MgB}_2$ の理論容量は表1のように従来に比べて1ケタ大きい  $1160 \text{ A h kg}^{-1}$  である。この大容量電極材料の $\text{MgB}_2$ を正極とみなし、金属Mg負極と組み合わせることで、これまで報告されている電池を1ケタ上回る大容量マグネシウムイオン二次電池を創出する。



図1  $\text{MgB}_2$ の結晶構造から予想される電気化学的脱挿入

## (方法)

## ・電解液の調製

本研究ではethylmagnesium bromide (3M, 東京化成) を用いた。これはあらかじめモレキュラーシーブ(細孔径: 3 Å, ナカライトスク)を用いて脱水した。脱水後の水分含量は400~600ppm程度であった。以上の調製はアルゴン雰囲気のグローブボックス内(株式会社 UNICO 製 UN-1200Ls-Lz)において行った。

## ・電極の処理

作用極に用いるMgB<sub>2</sub> (純度 99%, レアメタリック) はPTFE (ポリテトラフルオロエチレン, 試薬会社不明)と混練したものを使用した。MgB<sub>2</sub>は粉末状であるので固めることが目的である。MgB<sub>2</sub>とPTFEを混練して作製した電極は、MgB<sub>2</sub>は導電性が良いがPTFEは絶縁体であることから非常に抵抗値が大きくなるため、導電性を高めるためにチタンメッシュで被覆した。具体的には、作用極はMgB<sub>2</sub>とPTFEを混練したから8mm φでくり抜いたものをチタンメッシュで覆い、モールドとハイプレッシャージャッキにて10 MPaの圧力を30秒以上保って作製した。対極と参照極にはMgリボン(純度 99.9%, ニラコ)からセラミックス製のはさみで必要量切り出し、グローブボックス内で240番の紙やすりを用いて表面の酸化被膜を削り取って使用した。

## ・電解セルの構成

本研究における電気化学測定では定電位電解を行い、図2に示すような三極セルを用いた。作用極には上記で作製したものを、対極と参照極にはMgを使用した。全ての電気化学セルは、測定前にエタノールで20min超音波洗浄を行ってから使用した。

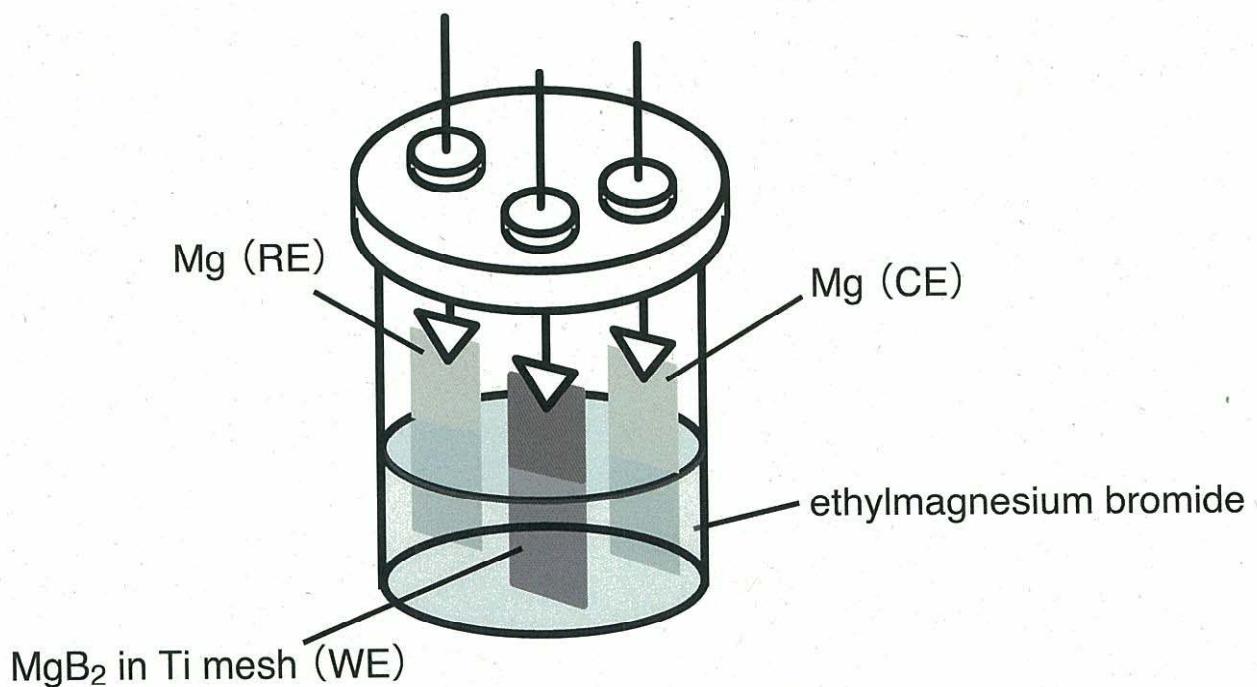


図2 3極セル模式図

## ・分析方法

試料の同定および構造解析はX線回折測定(XRD)により行った。測定には、株式会社リガク製 RINT2200を用いた。X線はCu-Kα線であり、管電圧および管電流は40 kV-30 mAである。また発散、散乱、受光スリット幅はそれぞれ1/2 degree, 1/2 degree, 0.3 mmとした。ゴニオメータの走査は2θ/θ法により行った。

## (結果)

+2 V vs. Mg における定電位電解反応の結果、未反応の MgB<sub>2</sub> 以外に新たなピークが出ていたことがわかった。しかし、今回得られた新たなピークは既知のデータとは一致しなかった。そこで、MgB<sub>2</sub> からマグネシウムイオンの一部が脱離した可能性を考え、MgB<sub>2</sub> と同じ六方晶系を仮定して指数付けを行った。その結果を図 3 に示す。

格子定数を計算したところ、 $a = b = 9.09(3)\text{ \AA}$ ,  $c = 7.01(2)\text{ \AA}$  という結果が得られた。MgB<sub>2</sub> の格子定数は、 $a = b = 3.09\text{ \AA}$ ,  $c = 3.52\text{ \AA}$  であるので、 $a$  軸と  $b$  軸が約 3 倍に、 $c$  軸が約 2 倍になっている。このような構造はこれまでに報告がなく、電気化学反応により得られた新規物質であると考えられる。今後は再現性の確認を行う。

## (考察)

以上より、電気化学反応により、ホウ素の層状構造を維持しながらマグネシウムイオンが脱離したと推測した。層状構造をもつマグネシウムホウ素合金としては、これまで MgB<sub>2</sub> の組成しか知られておらず (Mg-B 二元系相図では line phase)、準安定相が得られたと考えられる。

層状構造を維持したままマグネシウムイオンの脱離が可能であることが示唆されたことは、同じく層状化合物である現行のリチウムイオン電池のグラファイト負極と類似の反応が期待出来るという点で、画期的である。層状構造を保つことのメリットは、反応時の体積変化が小さいことであり、電池の安全性に大きく寄与する結果である。

この結果は電池だけでなく、これまで報告のないボロンナノシートの合成にもつながると期待出来る成果である。すなわち、マグネシウムイオンの完全脱離により、層状の単体ホウ素が得られる可能性があり、これをグラファイトと同様に剥離させることができればボロンナノシートが合成できるはずである。ボロン単体は層状構造を取らないので、「直接的」なナノシート合成は不可能である。このように、ナノシート合成につながる新しいプロセスを提示できた。

今後の方針として、通電量を増やして MgB<sub>2</sub> をさらに酸化 (マグネシウムイオンを脱離) させること、また、現状の電解液が長時間の反応においては揮発してしまうので、揮発性の低いイオン液体電解液を用いた反応も考えられる。

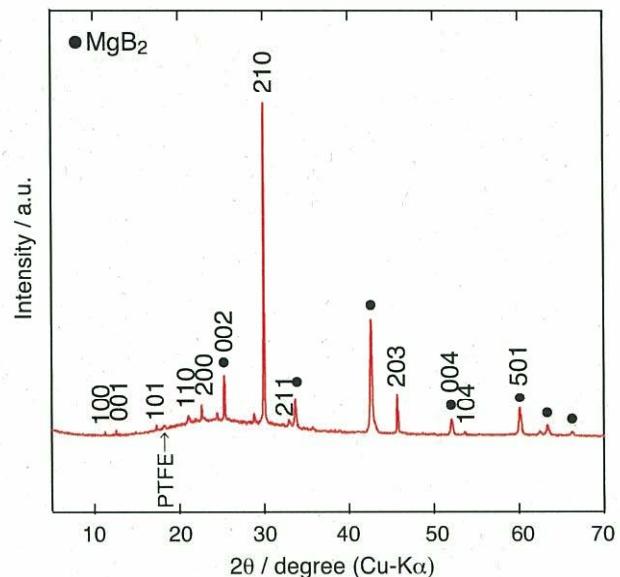


図 3 電気化学反応により得られた試料の粉末エックス線回折図形

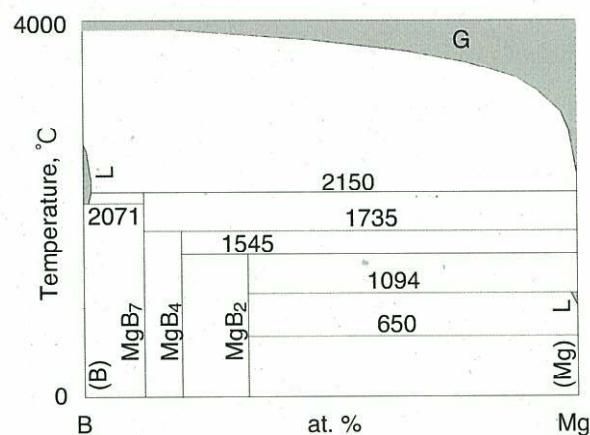


図 4 Mg-B 二元系相図