

置換反応型新規正極材料を用いたマグネシウム二次電池の開発

東北大学金属材料研究所 谷口耕治

本研究では、置換反応型と呼ばれるイオン挿入型とは異なる電極反応機構に着目し、新規マグネシウム二次電池正極材料の開拓に取り組んだ。置換反応は、レドックス反応により電極物質を異なる物質に変換するコンバージョン反応の一形態であり、結晶格子に空隙がない物質も電極候補とすることが出来る。特に置換反応型の機構では、アニオン副格子の構造を保持したまま、電極物質内に含まれている金属カチオンと Mg^{2+} の交換が起こる為、コンバージョン反応で問題になる、体積変化による電極性能の劣化の抑制が期待される。本研究では、物質の基礎物性に立ち戻り、①物質内カチオンの高イオン伝導性、②軟らかい塩基性アニオン副格子、という2つの電極材料設計指針を提案し、電極材料の探索を行った。①は、高イオン伝導性より期待される、イオンの感じるポテンシャルの平坦性を期待したものである。結晶格子からの Mg^{2+} への静電相互作用が強く、静電ポテンシャルが深い場合にも、全体のポテンシャルプロファイルが平坦であれば、局所的なサイトへのトラップは抑制されると考えられる。また、②に関しては、 Mg^{2+} が硬い酸であることから、軟らかい塩基のアニオン副格子と組み合わせることで、互いの結合が弱く抑えられることを期待している。具体的には、マグネシウムのコンバージョン反応で形成が予想される $MgSe$ や MgS の副格子と同じ、 Se or S の面心立方 (fcc) 副格子を有する超イオン伝導体の $\beta-Cu_2Se$, $Cu_{2-x}S$ (digenite の高温相) を候補物質として選択した。

図1に $\beta-Cu_2Se$ を正極としたマグネシウム二次電池の充放電特性を示す。図1(a)に示されているように、室温において可逆的な充放電が確認された。また図1(b)を見ると分かるように、比較的高い容量 (平均: 117 mAh/g) を保ちつつ、35 サイクル繰り返し充放電させることに成功した。また、試料の合成条件を変え、ナノサイズ結晶を合成し、同様の評価を行ったところ、 ~ 230 mAh/g (理論容量の 88%) という大きな容量を実現することにも成功した。

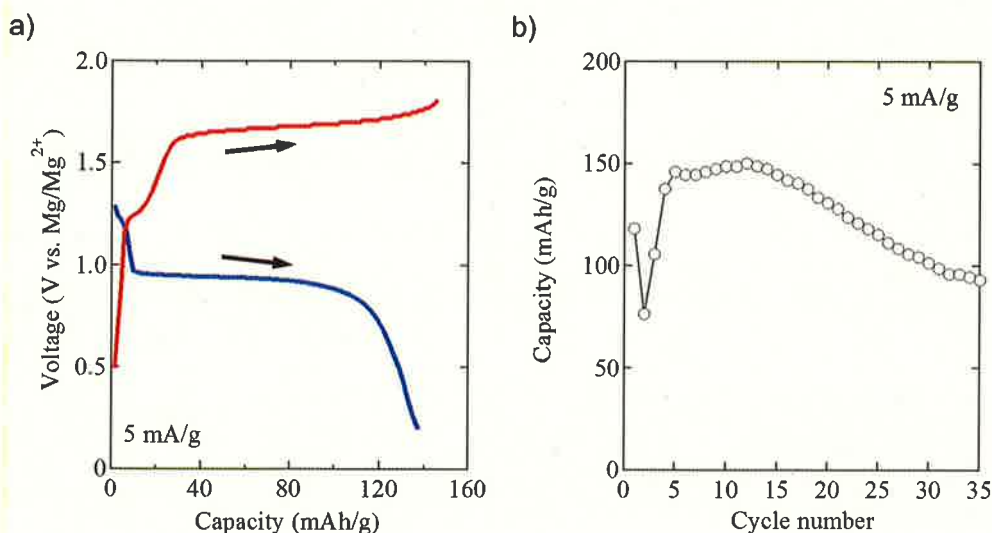


図1. $\beta-Cu_2Se$ の Mg 二次電池正極特性 ((a)充放電曲線 (b)サイクル特性)