

博士論文

銅カルコゲナイドにおけるコンバージョン反応型
マグネシウム二次電池正極材料の開発

田代 勇太

目次

はじめに	3
第1章 研究背景と目的	
1-1 研究背景	6
1-1-1 リチウムイオン電池の現状と次世代・次次世代二次電池の開発指針	6
1-1-2 マグネシウム二次電池の現状	11
1-1-2-1 マグネシウム二次電池の特徴とその開発における困難	11
1-1-2-2 従来型の正極材料開発の現状	14
1-1-3 挿入型に代わる正極材料開発指針	18
1-1-3-1 コンバージョン反応型正極材料	18
1-1-3-2 ディスプレイスメント反応型電極材料	19
1-2 ターゲット物質の選定	21
1-2-1 β -Cu ₂ Se	21
1-2-2 ht-Cu _{1.8} S	23
1-3 第1章のまとめ	25
1-4 補足	25
1-4-1 超イオン伝導体	25
1-4-2 HSAB 則	26
第2章 実験方法	30
2-1 X線構造解析	30
2-2 走査型電子顕微鏡 (SEM) による試料の観察	30
2-3 透過電子顕微鏡 (TEM) による試料の観察	30
2-4 サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定	31
2-5 充放電測定による電池特性の評価	31
第3章 マイクロ結晶 β -Cu ₂ Se の電池特性	34
3-1 β -Cu ₂ Se- μ の合成及び X 線回折測定	34
3-2 SEM, TEM による観察	36
3-3 サイクリックボルタンメトリー測定	37
3-4 充放電測定による電池特性の評価	38
3-5 充放電前後の正極の X 線構造解析	42
3-5-1 ディスプレイスメント反応の確認	42
3-5-2 不純物がなぜ現れるのかに対する考察	45

3-5-3	不純物が電気容量の減衰に与える影響に対する考察	49
3-5-4	α -Cu ₂ Se 及び Cu ₃ Se ₂ についての補足	50
3-5-4-1	α -Cu ₂ Se の合成と充放電測定	50
3-5-4-2	Cu ₃ Se ₂ の合成と充放電測定	50
3-6	第3章のまとめ	53
第4章	ナノ結晶 β -Cu ₂ Se の電池特性	55
4-1	ナノ結晶化へのモチベーション	55
4-2	β -Cu ₂ Se のナノ結晶 (β -Cu ₂ Se-nano) の合成	57
4-3	SEM、TEM による試料の粒径、形態の観察	59
4-5	第4章のまとめ	61
第5章	ht-Cu _{1.8} S の電池特性	63
5-1	ht-Cu _{1.8} S ナノ結晶の合成	63
5-1-1	ht-Cu _{1.8} S-ns の合成と同定	63
5-1-2	ht-Cu _{1.8} S-nw の合成と同定	65
5-2	SEM、TEM による観察	66
5-2-1	ht-Cu _{1.8} S-ns の観察	66
5-2-2	ht-Cu _{1.8} S-nw の観察	67
5-3	サイクリックボルタンメトリー測定	68
5-4	充放電測定による電池特性の評価	69
5-5	充放電前後の正極の X 線構造解析	72
5-6	ht-Cu ₂ S との比較	74
5-6-1	ht-Cu ₂ S の性質、結晶構造	74
5-6-2	ht-Cu ₂ S の合成、評価	76
5-6-3	ht-Cu ₂ S の電池特性	78
5-7	第5章のまとめ	79
第6章	本研究のまとめ	81
	謝辞	85

はじめに

過去 20 年において、リチウムイオン電池は最も優れた性能を持った二次電池の一つであり、ポータブル電子機器やハイブリッド自動車等幅広い分野において主電源として使われている。二次電池の需要は、スマートグリッド社会や電気自動車等の分野の発展により急速に拡大しており既存の二次電池の性能の改良や、リチウムイオン電池より安価で安全な二次電池の開発に関する研究がさかんに行われている。マグネシウム二次電池は、マグネシウムの資源としての豊富さ、大気中における熱力学的安定性、および負極としての性能の高さから、そのような要求に応え得る次世代二次電池として注目を集めている。

それにもかかわらず、現在のところマグネシウム二次電池の開発は遅れている。最も大きな理由の一つは正極材料の開発が難しいからである。従来の正極材料の開発は挿入型において行われてきたが、マグネシウムイオンの二価性によりホスト化合物とゲストカチオン（ここではマグネシウムイオン）間のクーロン相互作用が大きいこと、マグネシウムイオンが硬い酸である為に酸素等の硬い塩基と強い結合を作りやすいこと等が理由で^[1]、今までに挿入型正極材料として報告されたものはそれほど多くない^{[2],[3],[4-15]}。そもそも挿入型の開発の対象となる物質は基本的に結晶構造にマグネシウムイオンが挿入脱離される大きな空隙がある化合物から選ばれるために今までの研究では大きな空隙を持つ化合物においてのみでしか成されてこなかった。従って今、空隙を持たない化合物においても開発が行えるタイプの正極材料に着目すべき時であると言える。

ディスプレイメント反応機構に基づいた正極材料は挿入型に代わる有力な選択肢の一つである。このタイプの正極材料ではゲストカチオンの挿入により遷移金属イオンがもともと存在していた結晶サイトから脱離する。この時、ゲストカチオンと遷移金属イオン以外の基本的な結晶構造は保持される。ディスプレイメント反応におけるゲストカチオンの挿入脱離前後の結晶構造の変化はコンバージョン反応におけるそれに比べて小さく長寿命化が期待できると言われている^[17]。しかし、マグネシウム二次電池等の多価イオン電池においてディスプレイメント反応型の電極材料の報告は未だない。

本研究は $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$, $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ という物質がマグネシウム二次電池として初めてディスプレイメント反応型の正極材料を発見した^[16]。この両物質を選定した理由は、①リチウムイオン電池やナトリウムイオン電池においてディスプレイメント反応型として機能するという先行研究がありその類推からマグネシウム二次電池においてもディスプレイメント反応が期待できること^{[17],[18]}、②両物質とも銅イオンの超イオン伝導体として報告されておりコンバージョン反応を行う上で有利であること、③HSAB 則によるとそれぞれの物質に含まれている S^{2-} , Se^{2-} は軟らかい塩基であり、硬い酸であるマグネシウムイオンと強い結合を作りにくいこと^[19]の 3 点である。各物質の電池特性を調査した結果、両物質がマグネシウム二次電池正極材料であること、マグネシウム二次電池正極材料において初めてディスプレイメント反応機構に則った電極材料であることを見出すに至った。両物質は先

行研究でマグネシウム二次電池のプロトタイプとして報告されているシェブレル相 Mo_6Q_8 ($\text{Q} = \text{S or Se}$)を用いた電池と同程度の電気容量、電位を示すことがわかった^[2]。

本学位論文は上記の内容を以下のように各章にまとめる。第 1 章ではマグネシウム二次電池の研究背景、ターゲット物質選定について述べる。第 2 章では本研究における実験方法について述べる。第 3 章では $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ のマイクロ結晶試料の合成、評価、電池特性とそのメカニズムへの考察について述べる。第 4 章では $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ のナノ結晶試料の合成、評価、電池特性について述べる。第 5 章では $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ のナノ結晶の合成、評価、電池特性とそのメカニズムへの考察について述べる。第 6 章で本研究を総合的にまとめる。

参考文献

- [1] E. Levi *et al.*, *Chem. Mater.* **22** 860 (2010)
- [2] D. Aurbach *et al.*, *Nature* **407** 724 (2000)
- [3] D. Aurbach *et al.*, *Adv. Mater.* **19** 4260 (2007)
- [4] K. Taniguchi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **162** A198 (2015)
- [5] Y. Gu *et al.*, *Sci. Rep.* **5** 12486 (2015)
- [6] Z. Tao *et al.*, *Chem. Commun.* 2080 (2004)
- [7] Y. Liang *et al.*, *Adv. Mater.* **23** 640 (2011)
- [8] B. Liu *et al.*, *ACS. Nano* **7** 8051 (2013)
- [9] K. Taniguchi *et al.*, *Appl. Phys. Express* **9** 011801 (2016)
- [10] Y. Orikasa *et al.*, *Sci. Rep.* **4** 5622 (2014).
- [11] Y. NuLi *et al.*, *Electrochem. Commun.* **13** 1143 (2011)
- [12] Y. Zheng *et al.*, *Electrochimica. Acta.* **66** 75 (2012)
- [13] Z. Huang *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2** 11578 (2014)
- [14] J. Kim *et al.*, *J. Power Sources* **273** 210 (2015)
- [15] K. Nam *et al.*, *Nano Lett.* **15** 4071 (2015)
- [16] Y. Tashiro *et al.*, *Electrochim. Acta* **210** 655 (2016)
- [17] M. Z. Xue *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **153** A2262 (2006)
- [18] J. L. Yue *et al.*, *Chem. Commun.* **49** 5868 (2013)
- [19] R. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** 581 (1968)

第1章 研究背景と目的

この章では本研究のバックグラウンド及び目的について述べる。本研究はリチウムイオン電池より安価、安全であり高容量になりうると期待されているマグネシウム二次電池正極材料の開発を目的とした。従来の挿入型における正極材料を離れ、より広い範囲で物質探索を行うためにコンバージョン反応型、その中でもより良いサイクル特性が望めるディスプレイメント反応型における開発を行った。

1-1 研究背景

二次電池は充電することで繰り返し使用できる電池である。使い切りの一次電池と比べ省資源的であり、蓄電によってピーク時の電力使用量を削減できるという点で省エネルギー的である。このような特徴から環境・エネルギー問題の解決を見据えたこれからのサステイナブルな社会の構築になくてはならない技術となっている。二次電池には様々な性能が求められる。例えば難燃性・無毒性の材料を使うことで実現できる安全性、安価でありふれた材料を使うことで実現される低コスト性、高電位、高用量、高エネルギー密度といった高出力性などである。どのような物質・材料を選ぶかで出来上がる二次電池の性能は大きく異なる。そういった意味で物質・材料開発によりできることは多いと言える。二次電池の応用先はポータブル電子機器や電気・ハイブリッド自動車といったものがある。また最近では環境・エネルギー問題への関心の高まりから二次電池の需要は急激に伸びている。特にスマートグリッドのような大規模な蓄電池を製造する場合その材料は安価であることが望まれる。そのような状況を受け次世代二次電池として注目されているのが本研究のテーマであるマグネシウム二次電池である。マグネシウム二次電池の開発において最も大きな困難の1つは正極材料の開発である。本研究は従来の挿入型における開発に比べより広い範囲で物質探索を行える点から、コンバージョン反応・ディスプレイメント反応型における開発に着目し新規正極材料の開発を目指した。以下にこのことについて詳しく述べる。

1-1-1 リチウムイオン電池の現状と次世代・次次世代二次電池の開発指針

二次電池の研究・開発は1859年の鉛蓄電池に始まり、その後1899年に開発されたニカド電池、1990年に登場したニッケル水素電池と徐々にエネルギー密度の高いものが開発されていった^[1]。特に1991年に開発されたリチウムイオン電池は最も卑な金属リチウムを使うことによりこれまでの二次電池で最も大きなエネルギー密度を実現した。そのエネル

ギー密度は一次電池のそれに匹敵するものであり飛躍的な応用範囲の拡大につながった。リチウムイオン電池の主な用途は携帯電話・スマートフォン、デジタルカメラといったポータブル電子機器やハイブリッド自動車・電気自動車等である。また、エネルギー・資源問題への関心の高まりから太陽光・風力発電等による再生可能エネルギーの貯蔵や電力利用の平準化を目指すスマートグリッド等への応用では大量の電力を蓄電するために規模な二次電池が必要とされている。このように規模の大きな二次電池の開発指針としては従来からある高エネルギー密度性や長寿命性、安全性等に加え、より安価な材料から成ることが求められてくる。

このような観点からリチウムイオン電池を鑑みるとリチウムはやや希少な元素である。例えば火成岩の化学分析から地表付近に存在する元素の存在率を質量パーセントで割り出した数であるクラーク数を見ると（表 1-1 参照）^[1]リチウムは上から 27 番目とであり比較的希少なものであることがわかる。こういった希少元素では将来的に枯渇等の問題が起こってくる懸念される。またその希少性から価格も比較的高いものとなっている。持続可能性への意識やリチウムの経済的コストの高さからより地殻存在度の高く安価な元素を材料とした二次電池を開発したいという動きがある。また、リチウムは偏在性の高い元素でもある。図 1-2 にリチウム資源の主要生産国及びリチウム資源の生産割合を載せた。これを見るとリチウム資源は上位生産国の 3 カ国が生産量の 8 割を占めていることがわかる。このように偏在性が高く数か国のみでしか生産されていない元素では流通量や価格はこれらの生産国の政情に左右されやすい傾向がある。今や都市の電力供給の重要な部分を担おうとしている二次電池の材料の供給が不安定になるような事態はさけないものである。そういった背景から近年はより安価で偏在性の小さな元素を用いた二次電池の研究・開発が近年盛んである^[2]。例えばリチウムイオン電池の代替二次電池として盛んに研究されているものとしてナトリウムイオン電池やマグネシウム、カルシウムを用いた多価金属二次電池がある。表 1-1 から計算するとナトリウム、マグネシウム、カルシウムは重量比でリチウムの約 300 ~ 600 倍程存在しており、経済コスト削減や高い持続可能性といった目的をよく満たす。

ナトリウムイオン電池（SIB）をテーマとした学術論文の数は 2010 年以降指数関数的に増大しており、それに伴って多くの優れた正極・負極材料が見つかった（図 1-3）^[4]。ナトリウムはリチウムに比べ 0.3 V 貴な元素である。従ってナトリウムイオン電池はリチウムイオン電池に比べ、少々性能が劣る傾向があるが、大型蓄電池など原料を多量に使うところでは、蓄電池の重さや体積よりは原料の安さが重視されるためそういった応用先では最有力の候補とされている^{[2], [41], [42]}。

リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池よりさらに優れた性能を期待できるのがマグネシウムやカルシウムを用いた多価金属二次電池である。多価二次電池の魅力は安価性に加え、大きな電気容量、安全性が期待が挙げられる。高用量が期待できる理由としては例えば 2 価のイオンを用いた二次電池では、同じ数のイオンが挿入・脱離した時リチウム

イオン電池やナトリウムイオン電池と比べ電気容量が 2 倍になる計算となる。またリチウムやナトリウムに比べ空気中での熱力学的安定性が高い。リチウムイオン電池では度々爆発・火災事故が報じられているが、空気中での高い熱力学的安定性により、より安全な二次電池を実現できると言われている^[43]。このように、安価性に加え安全性、高容量も見込めることから本研究は多価金属二次電池の開発を目指した。

多価金属二次電池の中で本研究はマグネシウム二次電池をテーマとした。理由は次の 2 点である。一つ目はマグネシウムの方が負極の性能が優れている点。体積当たりの電気容量を比較するとマグネシウム金属は $3,840 \text{ mAhcc}^{-1}$ 、カルシウム金属は $2,070 \text{ mAhcc}^{-1}$ である^[2]。因みにリチウム金属は $2,060 \text{ mAhcc}^{-1}$ である。もうひとつの理由はカルシウム二次電池における電解液の報告が非常に限られている点である。カルシウム二次電池においてカルシウムが可逆的に溶解・析出する電解液は非常に少ない。昨年摂氏 75 度において可逆的溶解・析出可能な電解液が開発されたばかりである^[20]。これらの理由によりマグネシウム二次電池の開発を本研究のテーマとした。

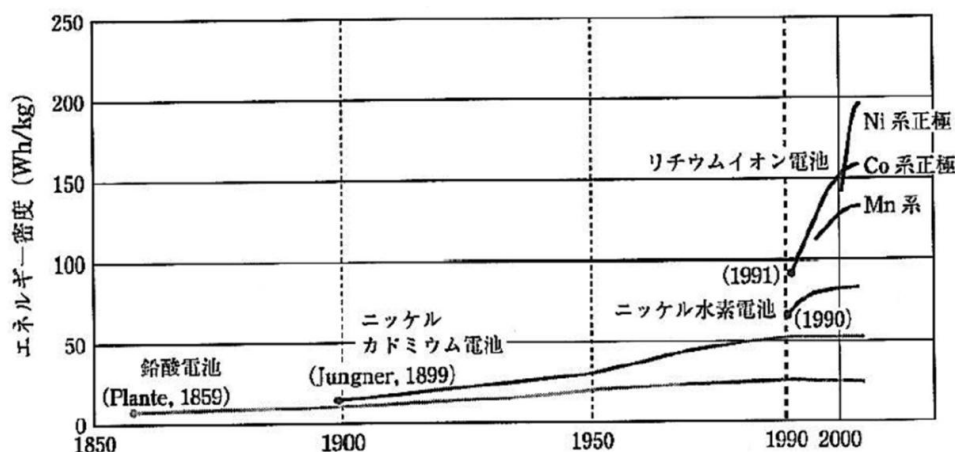


図 1-1 二次電池のエネルギー密度の推移^[1]

順位	元素名	クラーク数	順位	元素名	クラーク数
1	酸素 (O)	49.5	20	ジルコニウム (Z r)	0.02
2	珪素 (S i)	25.8	21	クロム (C r)	0.02
3	アルミニウム (A l)	7.56	22	ストロンチウム (S r)	0.02
4	鉄 (F e)	4.70	23	バナジウム (V)	0.015
5	カルシウム (C a)	3.39	24	ニッケル (N i)	0.01
6	ナトリウム (N a)	2.63	25	銅 (C u)	0.01
7	カリウム (K)	2.40	27	リチウム (L i)	6×10^{-3}
8	マグネシウム (M g)	1.93	29	コバルト (C o)	4×10^{-3}
9	水素 (H)	0.87	30	錫 (S n)	4×10^{-3}
10	チタン (T i)	0.46	31	亜鉛 (Z n)	4×10^{-3}
11	塩素 (C l)	0.19	37	モリブデン (M o)	1.3×10^{-3}
12	マンガン (M n)	0.09	43	ゲルマニウム (G e)	6.5×10^{-4}
13	燐 (P)	0.08	46	臭素 (B r)	6×10^{-4}
14	炭素 (C)	0.08	49	砒素 (A s)	5×10^{-4}
15	硫黄 (S)	0.06	62	カドミウム (C d)	5×10^{-5}
16	窒素 (N)	0.03	64	沃素 (I)	3×10^{-5}
17	フッ素 (F)	0.03	70	セレン (S e)	1×10^{-5}
18	ルビジウム (R b)	0.03	71	鉛 (P b)	1×10^{-6}
19	バリウム (B a)	0.023			

表 1-1 主な元素のクラーク数^[3]

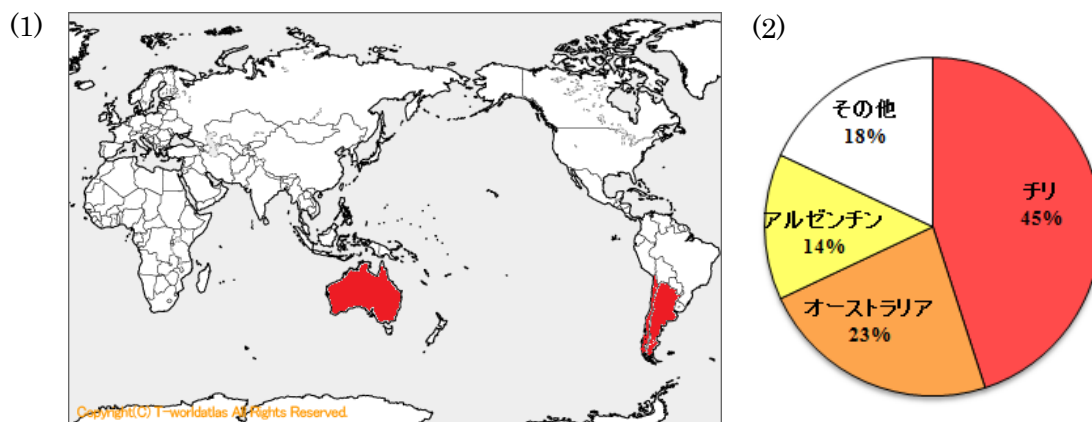


図 1-2 (1)リチウム資源の主要生産国 (<http://www.sekaichizu.jp>)、(2)リチウム資源生産割合 (2008年) ^[40]

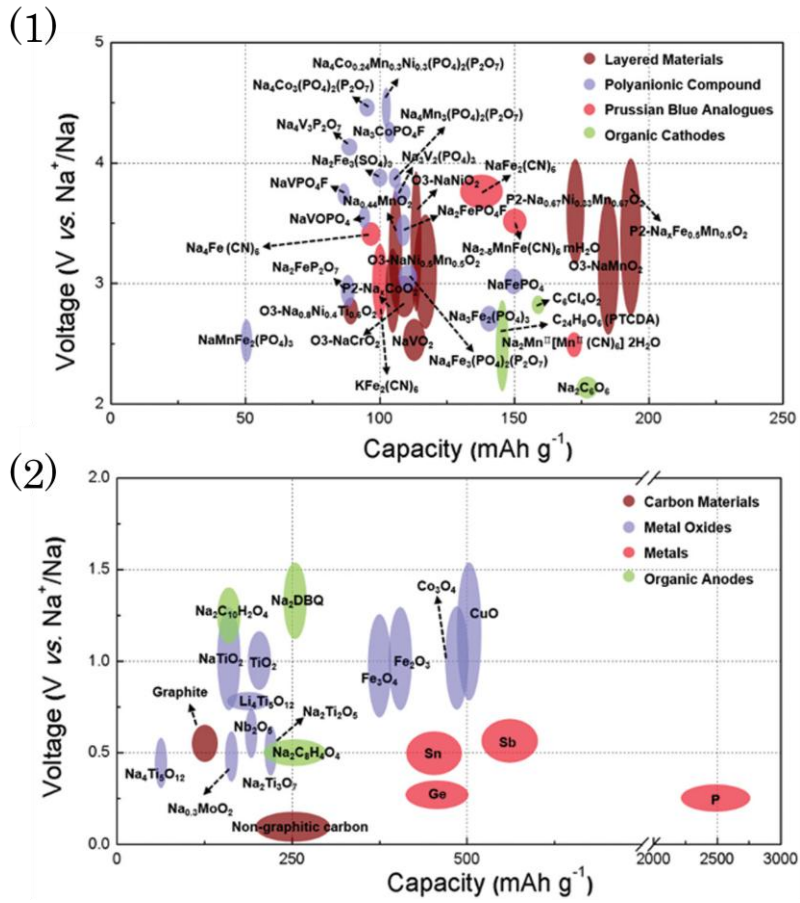


図 1-3 様々なナトリウムイオン電池電極材料の性能^[4]
 (1)は正極材料、(2)は負極材料の電位及び電気容量

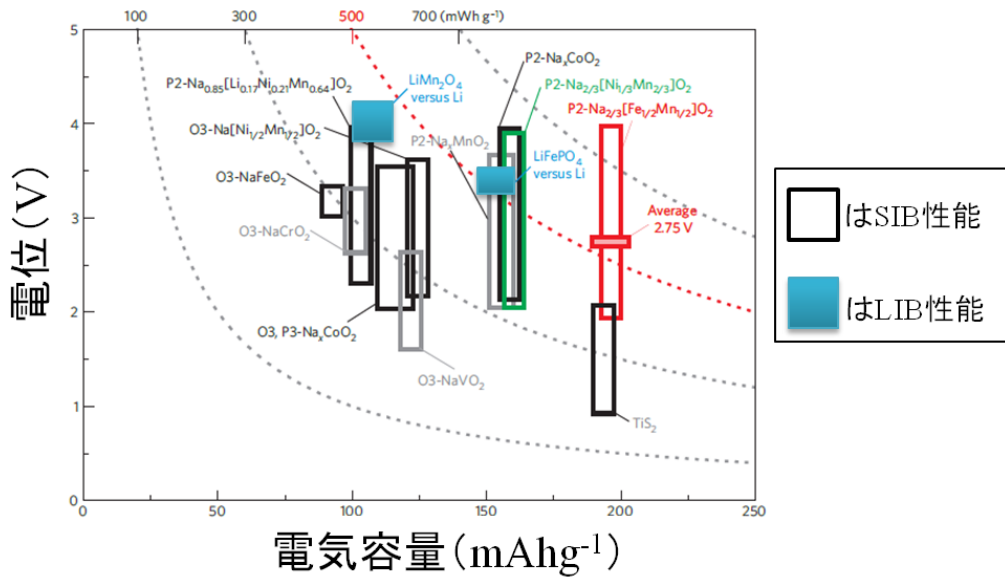


図 1-4 リチウムイオン電池(LIB)とナトリウムイオン電池(SIB)の正極材性能の比較^[41]

1-1-2 マグネシウム二次電池の現状

本研究のテーマであるマグネシウム二次電池の特徴とその現状について述べる。マグネシウムは偏在性の少なく、空気中での安定性も高いことから安価で安全性の高い二次電池を実現できることが期待される。また、マグネシウムイオンの二価性から高容量も期待できる。しかし、この二価性によりマグネシウムイオンには 1 価のリチウムイオン等と比べてより大きなゲストカチオン-ホスト化合物間でのクーロン相互作用が働く。この大きなクーロン相互作用がマグネシウムイオンの正極中での拡散が非常に遅くなってしまい大きな容量を得ることが難しくなっている。このような理由により正極材料として報告されている物質は多くなく、正極材料の開発はマグネシウム二次電池の実用化に向けて最も大きな障壁となっている。

1-1-2-1 マグネシウム二次電池の特徴とその開発における困難

マグネシウムの地殻存在度は全元素で 8 番目に高く、偏在性も少ないことからより安価な二次電池を作ろうとした時最も適した元素の一つとなる。リチウムに比べ標準電極電位は約 0.7 V 貴であるが、マグネシウムイオンが 2 価であることからより大きな電気容量に期待でき、電位と電気容量の積であるエネルギー密度の改善も強く期待されている。さらにリチウムに比べて空気中での反応性も低いことからより安全な二次電池を作ることができると考えられている。マグネシウム金属を負極として用いる場合、体積当たりの理論容量は 3833 mAhcc^{-1} (cf. Li は 2046 mAhcc^{-1}) とリチウムの場合より遥かにエネルギー密度が高く優れた負極材料となることが見込まれている^[2]。負極としてのマグネシウムの魅力としてはデンドライト成長しないことも挙げられる^[6]。リチウムがデンドライト成長すると図 1-5 のようになる。これがセパレータを破り正極-負極間でショートすると火災・爆発事故につながる。このような観点からデンドライト成長しないということは負極として魅力的なファクターである。

また電解液としても比較的性能の良いものが発見されている。コインセルのような電解液量がちいさな二次電池を作製する際、系内に存在するマグネシウムイオンの数は限られている。これが二次電池として動作するためには放電過程で負極であるマグネシウムからマグネシウムイオンが溶解し、充電過程では溶解していたマグネシウムイオンが負極上に析出するという可逆的溶解・析出が必要である。可逆的溶解・析出が見出されているものとして例えば BuMgCl/THF 溶液、 PhMgCl/THF 溶液等のグリニャール試薬がある。特に PhMgCl/THF 溶液の電位窓上限は 3 V 以上にも昇り現在知られている可逆的溶解・析出可能なマグネシウム電解液の中で最も電位窓の広い電解液の一つとして知られている (図 1-6) ^[46]。しかしグリニャール試薬は非常に反応性の高い試薬として知られている。実用を

考えるとその使用を避けた二次電池の開発が好ましい。マグネシウムが可逆的に溶解・析出し反応性の比較的穏やかなものとして知られているのが Aurbach らによって開発された $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 溶液である。図 1-7 に示してある通り、電位窓上限はおよそ 2.4 V 程度である。2000 年、この電解液を用いて Aurbach らのグループが初めてマグネシウム二次電池のプロトタイプを作製した^[6] (図 1-8 参照)。正極には電位は 1.1 V 程度、電気容量は $100 \sim 120 \text{ mAhg}^{-1}$ であった。サイクル特性は非常によく 500 回以上の充放電サイクルに成功したと報告されている。これを皮切りにマグネシウム二次電池の正極材料開発の研究が進み、正極材料の報告が急激に増加した^[8-19]。



図 1-5 デンドライト成長したリチウム結晶の様子^{[44], [45]}

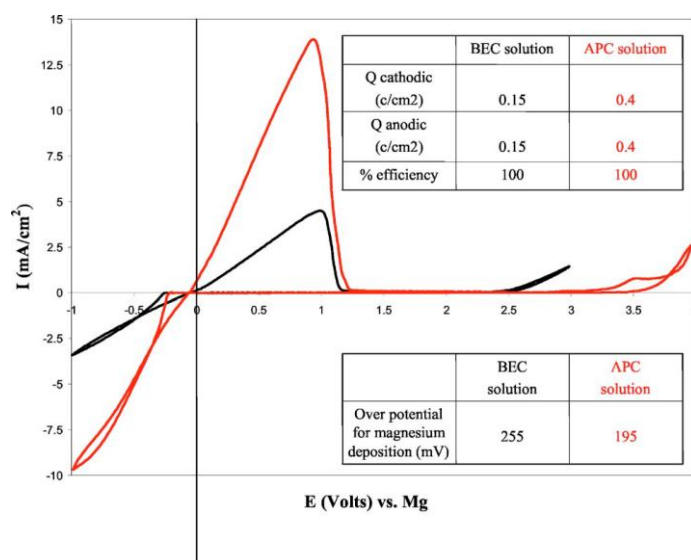


図 1-6 電解液 $0.4 \text{ M PhMgCl} \cdot \text{AlCl}_3/\text{THF}$ と $0.25 \text{ M Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ のサイクリックボルタモグラム

赤線が $0.4 \text{ M PhMgCl} \cdot \text{AlCl}_3/\text{THF}$ 、黒線が $0.25 \text{ M Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ のものである。

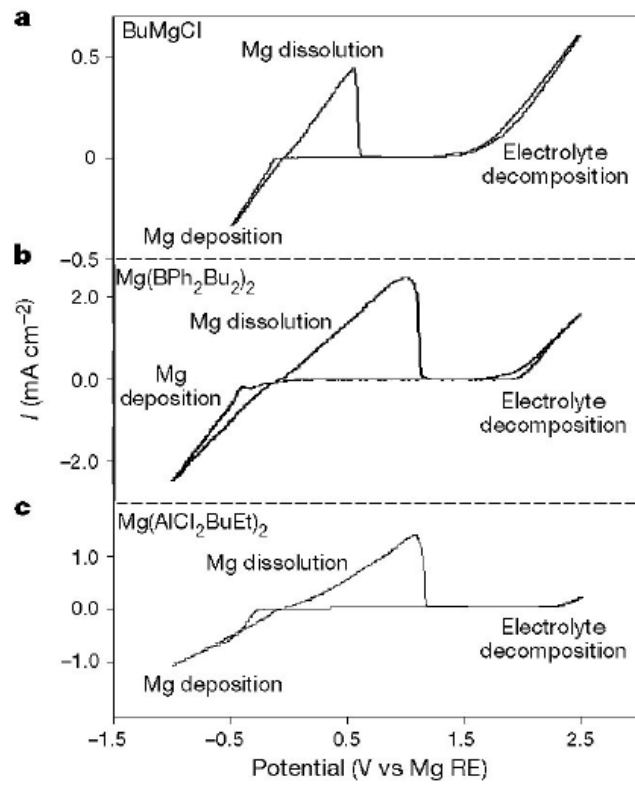


図 1-7 D. Aurbach らにより報告された新規マグネシウム二次電池電解液とグリニャール試薬電解液のサイクリックボルタモグラム⁶⁾

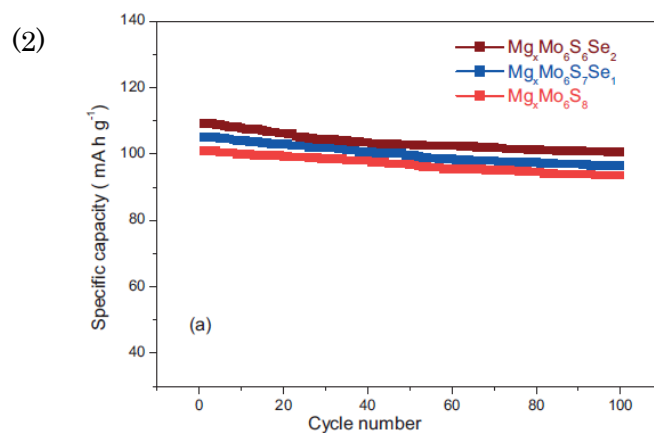
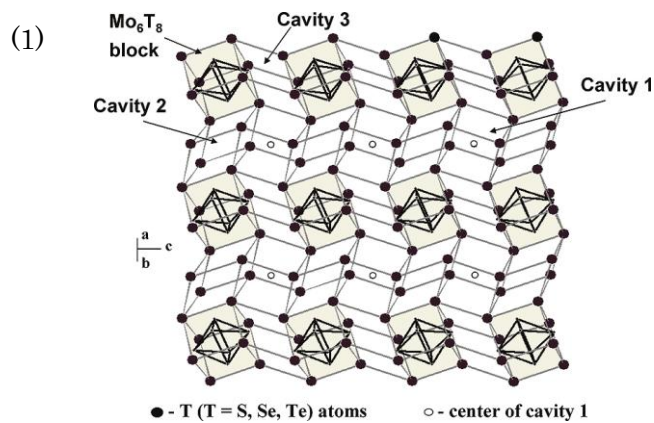


図 1-8 (1) マグネシウム二次電池のプロトタイプ Mo₆Q₈(Q = S or Se)の構造^[5]、(2) マグネシウム二次電池のプロトタイプ Mo₆Q₈(Q = S or Se)の電気容量^[6]

(1)の薄く着色してある部分が Mo₆クラスターとそれを囲むカルコゲン原子である。

1-1-2-2 従来型の正極材料開発の現状

マグネシウム二次電池の実用化において最も大きな障壁のひとつは優れた正極材料の発見である。リチウムイオン電池とマグネシウム二次電池の根本的な違いは 1 価のリチウムイオンを用いるか 2 価のマグネシウムイオンを用いるかであるが、この差がマグネシウム二次電池正極材料の開発を難しくしている。Li⁺、Mg²⁺等のゲストカチオンが正極材料中を通過する時ゲストカチオンと正極材料間にはクーロン相互作用が働くが、マグネシウム二次電池ではマグネシウムが 2 価であるためリチウムイオンの時より大きなクーロン相互作用が働く。これによりマグネシウムイオンの拡散が遅くなることでリチウムイオン電池では優れた正極材料として報告されていてもマグネシウム二次電池で正極材料として機能するものは非常に少ないと言われている^[5]。従来のマグネシウム二次電池正極材料の開発は挿

入型正極材料において行われてきた。挿入型正極材料とは層状化合物などのような結晶構造に大きな空隙を持つ化合物であり、その空隙間にゲストカチオンが挿入・脱離することで二次電池動作する正極材料である（図 1-9 参照）。

挿入型として報告されているものの中で室温において最も大きな電気容量を持つもの一つとして報告されているものに酸化バナジウムキセロゲル($V_2O_5 \cdot nH_2O$, $n \sim 1.8$)がある。その電池特性を図 1-10 (1)に載せた。電気容量は 35 サイクルした後におよそ 300 mAhg^{-1} という非常に大きな値を保持した^[47]。この物質において比較的スムーズなマグネシウムイオンの拡散が実現されている理由としては、酸化バナジウムキセロゲルは V_2O_5 層の間に結晶水を含んでいるが、これがマグネシウムイオンの電荷を遮蔽しているからであると言われている（図 1-10 (2)参照）。また、層状化合物 MoS_2 間にポリマーを挿入することで層間距離を広げることでマグネシウムイオンに働くクーロン相互作用が減少し電気容量が増大するという報告があるが、酸化バナジウムキセロゲルの層間に存在する結晶水にはこのように層間距離を広げ、マグネシウムイオンに働くクーロン相互作用が減少させる役割もあるかもしれない^[48]。

マグネシウム二次電池で最も優れたサイクル性を持つ正極は 1-1-2-1 でも触れた Mo_6Q_8 である^[6]。容量はおよそ 100 mAhg^{-1} で、2000 回のサイクルに成功したと報告されている。 Mo_6Q_8 が優れた性能を示す理由としては Mo 原子が Mo_6 クラスタを組み電子がその中で非局在化することで挿入されたマグネシウムイオンとの間に大きなクーロン相互作用が働きづらくなっているからであると言われている。

粒径を小さくすることでマグネシウムイオンの拡散距離を小さくするアプローチも有効である。 MoS_2 のナノ結晶を合成し、 MoS_2 のバルク試料と電気容量を比較した先行研究があるが、これによるとナノ結晶にすることでバルク試料と比べて 2 倍以上の電気容量が得られている（図 1-12 参照）^[49]。マグネシウムイオンの拡散距離を小さくすることで電気容量を劇的に改善できることがわかる。

上に述べたような層間への分子の挿入、クラスタ構造等による電子の非局在化、試料のダウンサイジングといった工夫もあり、マグネシウムイオンの遅い拡散という不利がありながらも従来の挿入型正極材料開発において優れた正極材料が発見されつつある。

しかし、実際の応用を考えるとさらなる性能の向上が求められてくる。これまでの研究で見つかっている正極材料の数は多くはなくさらに物質探索・材料開発を進めていく必要があるが、挿入型正極材料は構造中に大きな空隙を持つ物質をターゲットにするため、その対象となる範囲は非常に限られる。そこで本研究は大きな空隙が必要のないコンバージョン反応型・ディスプレイメント反応型正極材料に着目した。

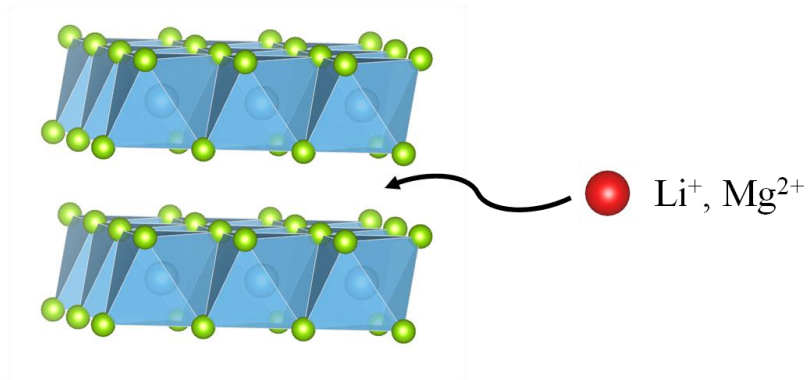


図 1-9 挿入型正極材料の模式図

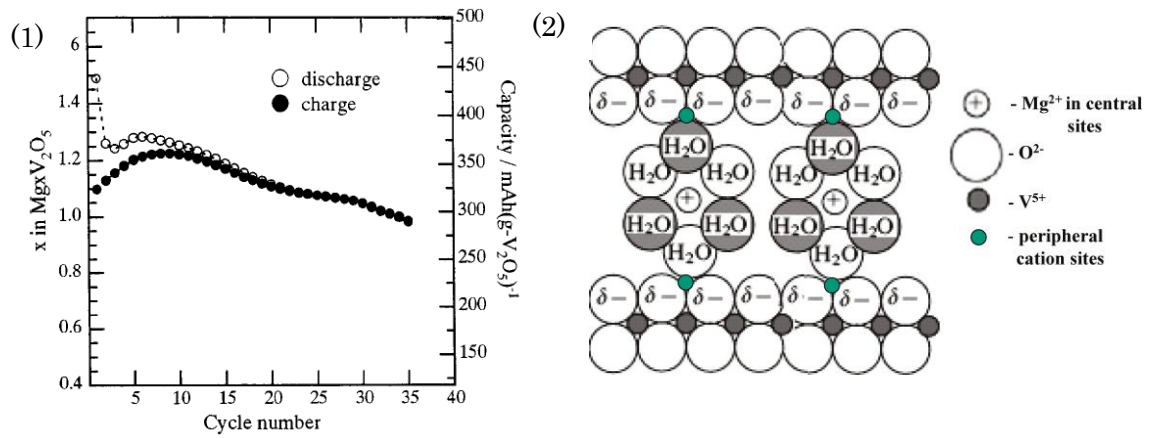


図 1-10 (1) 酸化バナジウムキセロゲルの電池特性、(2) 酸化バナジウムキセロゲルの結晶構造の模式図

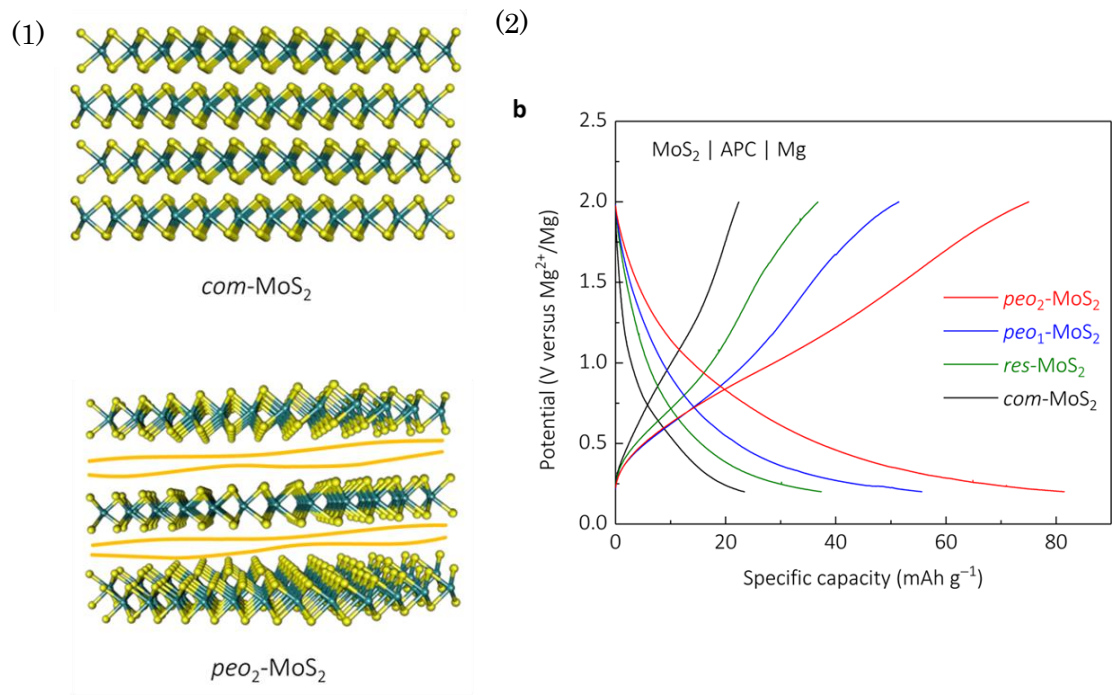


図 1-11 (1) MoS_2 及びポリマーが挿入された MoS_2 の結晶構造の模式図、(2) MoS_2 及びポリマーが挿入された MoS_2 の電池特性

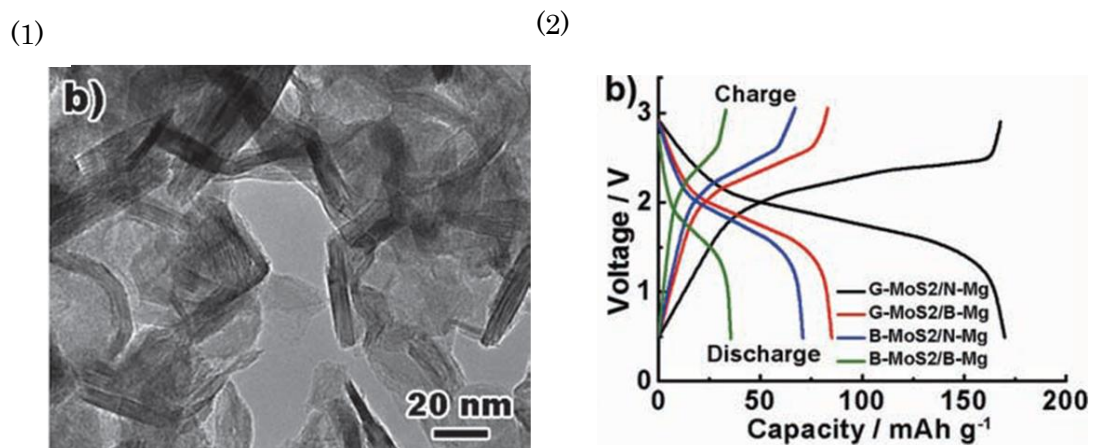


図 1-12 (1) MoS_2 のナノ結晶、(2) MoS_2 のバルク試料(B- MoS_2)とナノ結晶試料(G- MoS_2)の電池特性

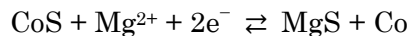
1-1-3 挿入型に代わる正極材料開発指針

ここでは挿入型に代わる正極材料としてコンバージョン反応型及びディスプレイメント反応型について説明する。挿入型はマグネシウムイオンが挿入・脱離する大きな空隙を必要とするため開発対象となる物質が限られるのに対しこれらのタイプは空隙を必要とせずより広い範囲で物質探索を行えるという利点があり、本研究ではこのタイプでの開発を行った。

1-1-3-1 コンバージョン反応型正極材料

コンバージョン反応型電極材料とはリチウムの挿入脱離反応を伴わず充放電できる電極材料である。コンバージョン反応型電極材料の充放電過程における可逆的な電気化学反応をコンバージョン反応と呼ぶ。2000年、Tarasconらによって酸化コバルト CoO が $\text{CoO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + \text{Co}$ というコンバージョン反応に則り、充放電可能であることが初めて報告された^[21]。図 1-13 に酸化コバルト CoO の結晶構造を示す。CoO の結晶構造は NaCl 型であり、大きな空隙を持たない典型的な結晶構造である。挿入型と違い、結晶構造に大きな空隙を必要としないことがわかる。リチウムと合金化反応をしない NiO や FeO 等の遷移金属酸化物がコンバージョン反応を示すことが報告されているが、一般的に充放電曲線に大きなヒステリシスが存在し実用化のネックになっている。

マグネシウム二次電池においては CoS のナノ結晶がコンバージョン反応を行うことが報告されている^[23]。図 1-14 に CoS のモルフォロジーと電池特性を載せる。電気容量は充放電サイクルを 30 回させた後、約 120 mAhg^{-1} を保持していた。充放電後の正極における粉末 X 線回折測定の結果、金属コバルトの回折ピークが確認され、以下のコンバージョン反応に則って充放電していると説明されている。但し、MgS の回折ピークは見えず、アモルファス状態であるとされている。



マグネシウム二次電池で挿入型の電極材料を開発する場合、結晶構造にはマグネシウムイオンが挿入脱離する大きな空隙が必要となり、物質探索の範囲は非常に限られる。一方、コンバージョン反応型の利点は、結晶構造等に特に制約はなく広い範囲で物質探索を行えることであり、新規正極材料の開発に繋がると考えコンバージョン反応型における開発を行った。その中でも特にサイクル特性が向上すると言われているディスプレイメント反応型電極材料について次に説明する。

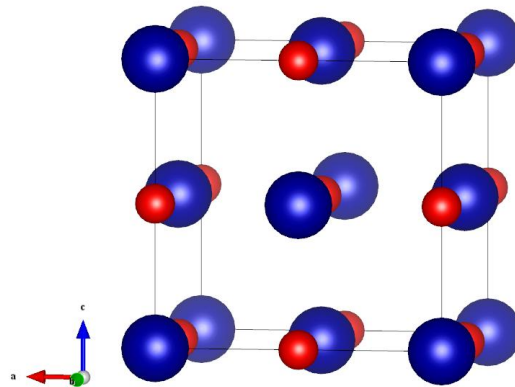


図 1-13 酸化コバルト CoO の結晶構造

青色の球がコバルト、赤色の球が酸素である。(空間群: $Fm\bar{3}m$ 、格子定数: $a = 4.263 \text{ \AA}$)

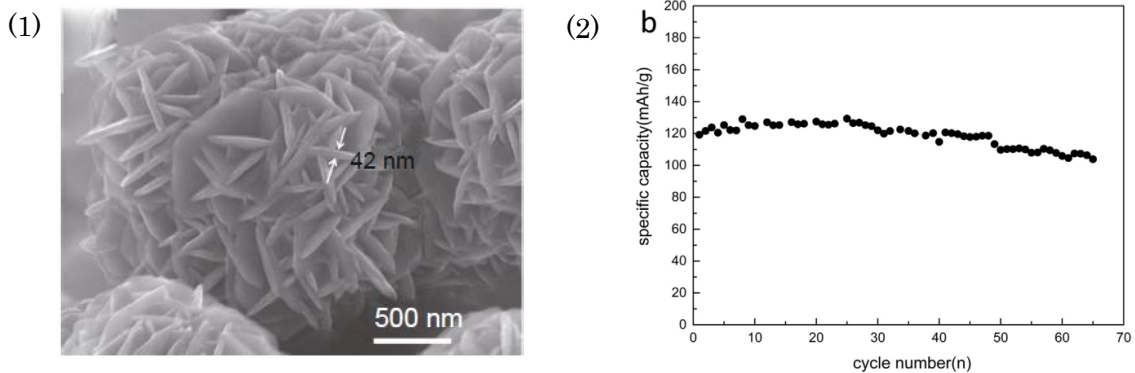
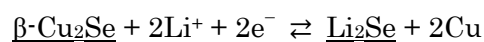


図 1-14 (1)コンバージョン型マグネシウム二次電池正極材料 CoS のモルフォロジー
(2) CoS のサイクル特性^[23]

1-1-3-2 ディスプレイスメント反応型電極材料

コンバージョン反応型電極材料の中でも特に次に記すようなディスプレイスメント反応に則って電極動作するものをディスプレイスメント反応型と呼ぶ^[25]。充放電過程においてリチウム等のゲストカチオンが挿入さ(引き抜か)れる時にアニオンで構成された副格子を保ちながら遷移金属イオンが引き抜か(挿入さ)れる反応をする。例えばリチウムイオン電池における先行研究においてディスプレイスメント反応型であると報告されている $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ は次のような反応をする^[24]。



この時、下線を引いた $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ と Li_2Se の結晶構造を比較すると両物質は共に逆ホタル石型構造 ($Fm\bar{3}m$) であり (図 1-5 参照)、 Se^{2-} の f.c.c.副格子を保持しながら銅イオン挿

入脱離している (図 1-15 参照)。β-Cu₂Se は CuSe₂、CuSe と比較した時サイクル特性が良いが (図 1-17)、これは β-Cu₂Se と Li₂Se の 結晶構造が等しく、格子定数が近いこと (それぞれ 5.69 Å と 6.03 Å) から 構造・体積変化が抑えられ良いサイクル特性につながっていると言われている。他にも、Cu_{2.33}V₄O₁₁^[26]や Cu₆Sn₅^[27]、Cu₂Sb^[28]等がディスプレイメント反応型であると報告されている。

コンバージョン反応型及びディスプレイメント反応型はゲストカチオンを挿入脱離するのではなくゲストカチオンと反応して違う物質に化学変化するため電極材料結晶構造中に空隙を必要としない。従って、空隙を必要とする挿入型のみにおいて開発を行う場合に比べ物質探索の範囲が格段に広がる。特にディスプレイメント反応型では上に述べたように安定したサイクル特性に期待できる。このような観点から本研究ではディスプレイメント反応型における正極材料の開発を目指した。ディスプレイメント反応型におけるマグネシウム二次電池正極材料の報告は未だなく、開発に成功すればマグネシウム二次電池正極材料開発の新たな指針を示せると考え研究を行った。

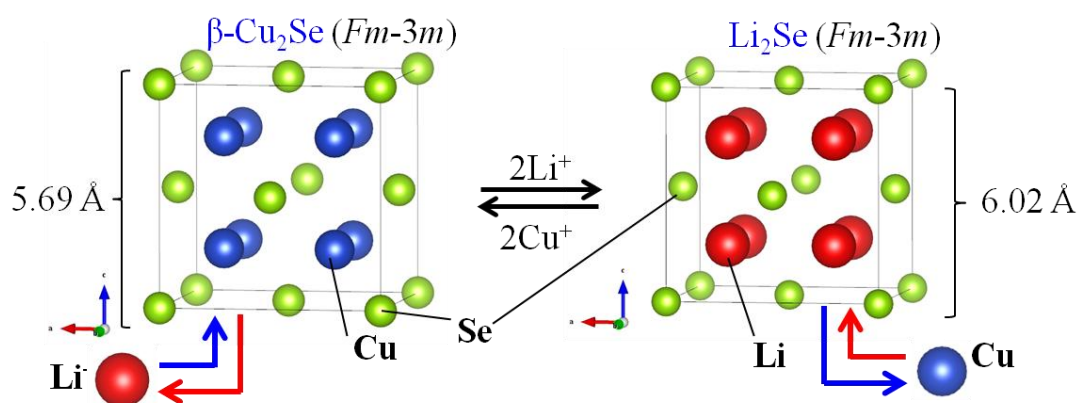


図 1-15 リチウムイオン電池における β-Cu₂Se のディスプレイメント反応
充放電過程を通して β-Cu₂Se と Li₂Se が可逆的に化学変化を起こすが、Se²⁻の f.c.c.格子は保存され格子定数の変化も大きくないことから構造・体積変化が抑えられていると言える。

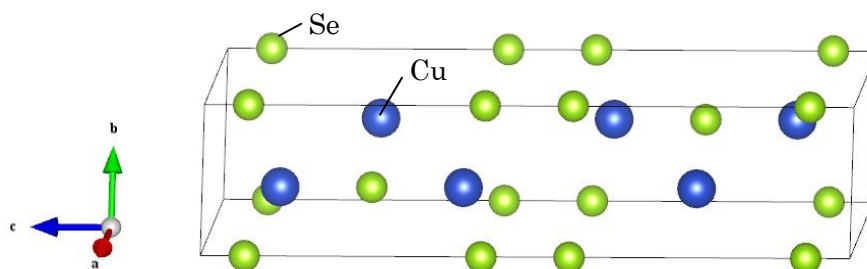


図 1-16 CuSe の結晶構造 (空間群 *P63/mmc*、格子定数 $a = 3.938 \text{ \AA}$ 、 $c = 17.25 \text{ \AA}$)

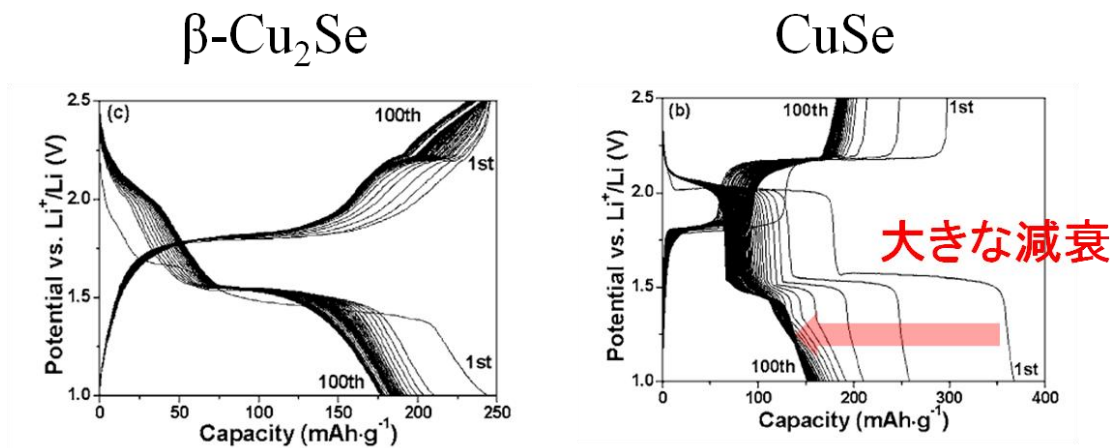


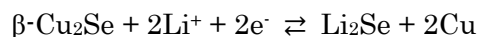
図 1-17 β -Cu₂Se と CuSe のサイクル特性の比較^[24]

1-2 ターゲット物質の選定

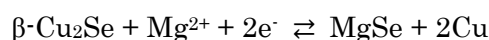
上記の通り、本研究はディスプレイスメント反応型において新規マグネシウム二次電池正極材料の開発を目指した。本研究で扱うターゲット物質は次の2つである。1つは β -Cu₂Se であり、もう1つは ht -Cu_{1.8}S である。以下、この両物質を簡単に紹介し、ディスプレイスメント反応を行うであろうと考えた根拠を述べる。

1-2-1 β -Cu₂Se

β -Cu₂Se は Cu₂Se の高温相である。図 1-18 に Cu-Se の二元系相図を載せる^[29]。これによると銅とセレンの化学量論比が 2:1 の時、摂氏 131 度以上で熱力学的に安定となる。逆ホタル石型の結晶構造をしており、Se による f.c.c.副格子を持ちその中の 8c 四面体サイトに銅が存在している (図 1-19 参照)。 β -Cu₂Se をターゲット物質に選定した理由は以下の3つである。 β -Cu₂Se はリチウムイオン電池において先行研究がある^[24]。前項で述べたが、この物質はリチウムイオンと次のような可逆的電気化学反応をすることによって電池動作を行う。下線を引いた両物質において Se²⁻の f.c.c.格子が保存していることからディスプレイスメントであると言われている。



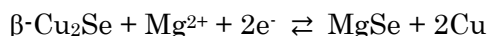
一方、マグネシウムイオンと β -Cu₂Se が反応する場合を考えると、上式の類推から次の反応を考えると考えられる。



ここで、下線の物質の結晶構造を比較すると図 1-19 のようになる。① β -Cu₂Se と MgSe の両物質には Se²⁻の f.c.c.格子が共通して存在し格子定数の差も大きくないことからディスプレイスメントである

ディスプレイメント反応であると言える。充放電間で構造・体積変化が抑えられ良いサイクル特性を示すのではないかと予想した。

また $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ は銅(I)イオンの超イオン伝導体 (1-4-1 で補足) であるという報告がある^[31]。摂氏 500 度におけるイオン伝導度は $10 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ にも上り、熔融塩中でのイオン伝導度にも匹敵する。予想されるディスプレイメント反応



が速く進行するにはマグネシウムイオンに加えて銅イオンのイオン伝導度も高くなければならない。したがって②銅(I)イオンの超イオン伝導体であることはディスプレイメント反応の素早い進行に対して有利に働くと考えた。

これに加え、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ は Se^{2-} という HSAB 則 (1-4-2 : 補足参照) によるところの柔らかい塩基を含んでいるため酸化物のような硬い塩基を含む化合物と比べ硬い酸であるマグネシウムイオンと強い結合を作りづらい。このことは③マグネシウムイオンのイオン伝導度が比較的高いということの意味し、ディスプレイメント反応の進行において有利に働くと考えた。

以上の3点において $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ はディスプレイメント反応型正極材料の開発に適した物質であると考え、これをターゲット物質とした。

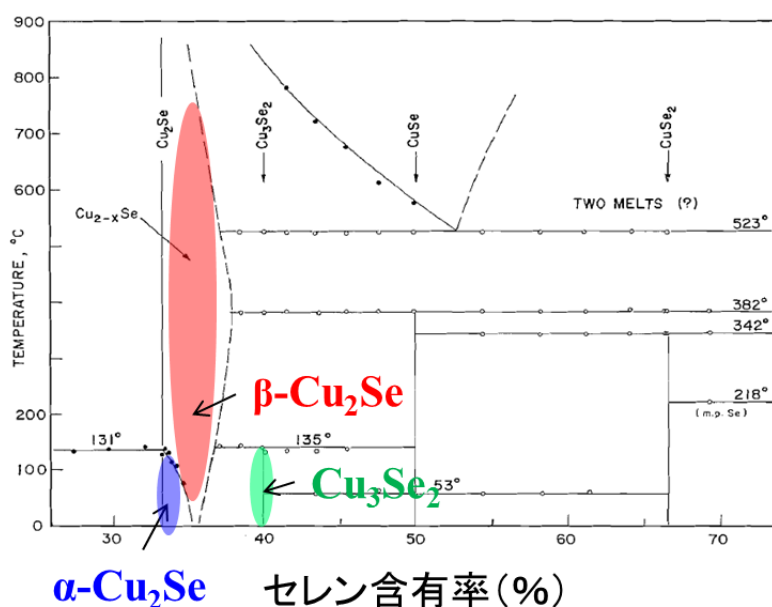


図 1-18 Cu-Se 二元系相図^[29]
赤で示した領域が $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相である。

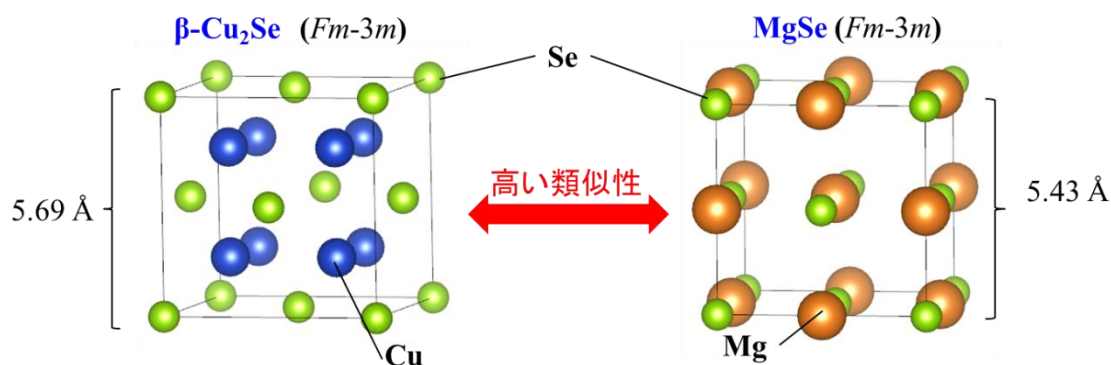


図 1-19 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ と MgSe の結晶構造の比較

$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ と MgSe を比較すると両物質には Se^{2-} の f.c.c.格子が共通して存在し格子定数の差も大きくないことからディスプレイスメント反応であると言える。

1-2-2 ht-Cu_{1.8}S

ht-Cu_{1.8}S は Cu_{1.8}S の高温相である。図 1-20 に Cu-S の二元系相図^[30]を載せたが、これによると摂氏 70 度以上で熱力学的に安定となる。逆ホタル石型の結晶構造をしており、 S^{2-} による f.c.c.副格子を持っている。その 8c 四面体サイトに銅が存在している。銅には 10% の欠損がある (図 1-21 参照)。またこの物質も銅イオンのイオン伝導体としての報告があり、摂氏 140 度でのイオン伝導率は $10 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ にも及ぶ^[32]。

ht-Cu_{1.8}S をターゲット物質として選定した理由は前項にて述べた $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ を選んだ理由と同じである。即ち、①ht-Cu_{1.8}S と MgS の両物質には S^{2-} の f.c.c.格子が共通して存在し格子定数の差も大きくないことからディスプレイスメント反応であると言える。充放電間で構造・体積変化が抑えられ良いサイクル特性を示すのではないかと予想できること (図 1-21 参照)。②銅(I)イオンの超イオン伝導体であることはディスプレイスメント反応の素早い進行に対して有利に働くと考えられること。③軟らかい塩基である硫黄の化合物なのでマグネシウムイオンが比較的流れやすいことが期待できたこと。の 3 点である。セレン化合物に比べ硫化物は毒性が低いので実用の際にはこちらのほうが扱いやすいこと、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ より大きな電気容量が期待できる (5-4 にて述べる) ことから、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ よりさらに良い正極材料になると考えている。

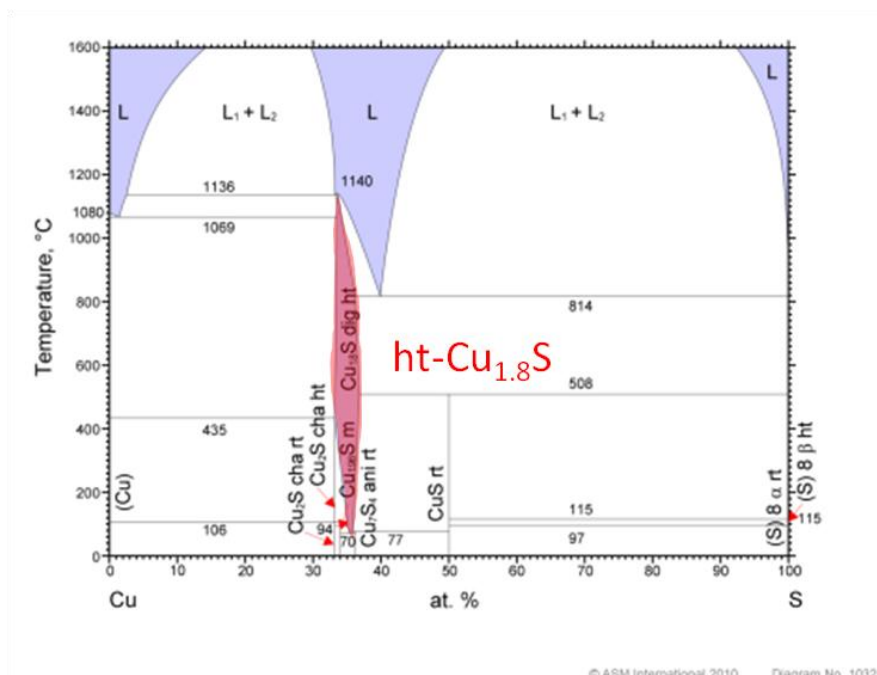


図 1-20 Cu-S 二元系相図^[30]
 赤で示した部分が ht-Cu_{1.8}S 相である。

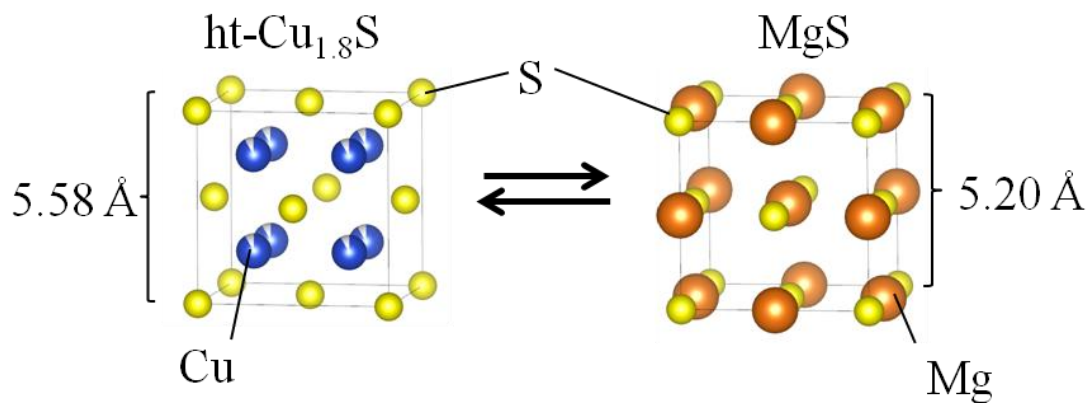


図 1-21 ht-Cu_{1.8}S と MgSe の結晶構造の比較
 ht-Cu_{1.8}S と MgSe を比較すると両物質には S²⁻ の f.c.c. 格子が共通して存在し格子定数の差も大きくないことからディスプレイメント反応が期待できる。

1-3 第1章のまとめ

第1章をまとめる。大規模な二次電池の需要の高まりに応えるため安価な材料で二次電池を作ることが求められている。マグネシウム二次電池はより安価、安全、高用量が見込める次世代二次電池として注目を集めている。しかし、その正極材料の開発は難しく、従来の挿入型による開発ではやや不十分であり、より広い範囲で物質探索を行うためにコンバージョン反応・ディスプレイスメント反応型に着目し β -Cu₂Se, ht-Cu_{1.8}S において正極材料の開発を行った。

1-4 補足

ここでは、ターゲット物質の選定 (1-2-1 項、1-2-2 項) で述べた超イオン伝導体及び HSAB 則について少し説明を加えたい。

1-4-1 超イオン伝導体

一般にイオン性結晶や共有結合性結晶中のイオン伝導度は非常に小さい。これに対し超イオン伝導体と言われる物質群は、融点以下の温度で熔融塩や水溶液中のイオン伝導度 ($1 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) と同等以上という非常に高い伝導率を持つことが報告されている^[33]。ヨウ化銀(I) やヨウ化銅(I) を始めとした1価の銅や銀ハロゲン化物あるいはカルコゲン化物での報告が多い。例えばヨウ化銀 (α -AgI) の結晶構造を図 1-22 に載せる。赤が Ag、灰色がヨウ素の結晶サイトであり、銀イオンは赤で示したサイト間を伝導する。この時ヨウ素が形成している b.c.c.副格子はそのまま保たれる。中性子回折実験により銅、銀イオンを含んだ超イオン伝導体では銅、銀において大きな非調和性が報告されており銅、銀とアニオンの結合がに軟らかいことがわかっている^[34]。

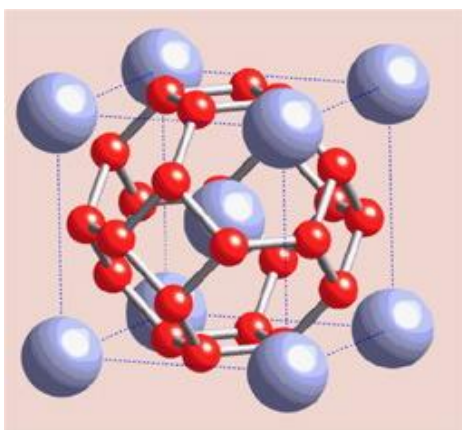


図 1-22 超イオン伝導体 α -AgI の結晶構造^[35]

赤が Ag、灰色がヨウ素の結晶サイトである。ヨウ素は b.c.c.格子を組んでいる。

1-4-2 HSAB 則

HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) 則は 1960 年台初めに R. G. Pearson によって提唱された^{[36], [37]}。HSAB 則ではルイス酸・ルイス塩基を硬い・軟らかいという指標を用いて分類する。硬い酸・塩基はサイズが小さく価数の絶対値が大きいという特徴を持つ。逆に軟らかい酸・塩基はサイズが大きく価数の絶対値が小さい。またそれらの境界線を中間とすると具体的な分類は表 1-2 のようになる。一般的に硬い酸・塩基のペア及び軟らかい酸・塩基のペアは強い結合を形成しやすいが硬い酸・軟らかい塩基あるいは軟らかい酸・硬い塩基のペアは強い結合を形成しづらい。以下にその理由説明する。上記した硬い酸・塩基、軟らかい酸・塩基の特徴から硬い酸-硬い塩基同士の結合はイオン結合を主として結合を作り、軟らかい酸-塩基同士の結合は共有結合を主として結合を作ると言える。ここで硬い酸-軟らかい塩基ペアの結合を考えると、両者間にイオン結合が形成される場合、軟らかい塩基のサイズが大きく価数の絶対値が小さいという特徴から硬い酸-硬い塩基ペアと比べて酸・塩基間の距離が大きくなりクーロン相互作用による安定化エネルギーは小さく強いイオン結合を作るには不利と言える。両者間に共有結合が形成される場合、両者の電気陰性度が近いほど共有結合は強くなるが、硬い酸-軟らかい塩基ペアと軟らかい酸-軟らかい塩基ペアの結合を比べると硬い酸-軟らかい塩基ペアの方が電気陰性度の差が大きく強い共有結合を作るには不利である。このように HSAB 則は酸・塩基間の結合の強さを説明するものであり錯体の安定性、無機化合物や有機化合物の反応性、触媒反応の機構などの解釈に 広く適用されている。

コンバージョン反応やディスプレイスメント反応がスムーズに進行するためにはリチウムイオンやマグネシウムイオンといったゲストカチオンがより高いイオン伝導性を持つことが必要である。一般にゲストカチオンと電極材料の結合が強くないほどイオン伝導度は

高くなる。HSAB 則は様々な物質同士の結合の強さを予測できるため、これを使ってゲストカチオンと電極材料間の結合の強さ、ひいてはゲストカチオンのイオン伝導度を予測できると考えられる[38]。そこで酸化物正極材料（硬い塩基）とカルコゲン化物正極材料（軟らかい塩基）を使用した場合でイオン伝導度を比べると、リチウムイオンやマグネシウムイオンといったゲストカチオンは硬い酸であり軟らかい塩基と強い結合を作りづらいことを考慮するとカルコゲン化物正極材料 ≫ 酸化物正極材料となると考えられる。従って、本研究は S^{2-} や Se^{2-} といった軟らかい塩基を含んだ物質をターゲット物質とした。

	硬い	中間	軟らかい
酸	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} ,	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}	Cu^+ , Ag^+ , Pt^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+}
塩基	O^{2-} , NH_3 , H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}	N_2 , NO_2^- , N_3^- , Br^- , ピリジン, SO_3^{2-}	S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} CN^- , I^- , CO

表 1-2 主な硬い酸・塩基、軟らかい酸・塩基の分類表

参考文献

- [1] 堀江英明, “リチウムイオン電池 [基礎と応用]” 培風館 (2010)
- [2] 荒井創ら, “リチウムに依存しない革新型二次電池” NTS (2013)
- [3] <http://ha-shiritai.com/fluoride/> “フッ化物とは?”
- [4] H.kim *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **6** 1600943 (2016)
- [5] E. Levi *et al.*, *Chem. Mater.* **22** 860 (2010)
- [6] D. Aurbach *et al.*, *Nature* **407** 724 (2000)
- [7] H. Yoo *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **6** 2265 (2013)
- [8] K. Taniguchi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **162** A198 (2015)
- [9] Y. Gu *et al.*, *Sci. Rep.* **5** 12486 (2015)
- [10] Z. Tao *et al.*, *Chem. Commun.* 2080 (2004)
- [11] Y. Liang *et al.*, *Adv. Mater.* **23** 640 (2011)
- [12] B. Liu *et al.*, *ACS. Nano* **7** 8051 (2013)
- [13] K. Taniguchi *et al.*, *Appl. Phys. Express* **9** 011801 (2016)
- [14] Y. Oriyasa *et al.*, *Sci. Rep.* **4** 5622 (2014).
- [15] Y. NuLi *et al.*, *Electrochem. Commun.* **13** 1143 (2011)
- [16] Y. Zheng *et al.*, *Electrochimica. Acta.* **66** 75 (2012)
- [17] Z. Huang *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2** 11578 (2014)
- [18] J. Kim *et al.*, *J. Power Sources* **273** 210 (2015)
- [19] K. Nam *et al.*, *Nano Lett.* **15** 4071 (2015)
- [20] A. Ponrouch *et al.*, *Nat. Mater.* **15** 169 (2016)
- [21] P. Poizot *et al.*, *Nature* **407** 496 (2000)
- [22] S. Laruelle *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **149** A627 (2002)
- [23] D. He *et al.*, *J Power Sou.* **294** 643 (2015)
- [24] M. Z. Xue *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **153** A2262 (2006)
- [25] J. Tarascon *et al.*, *C. R. Chimie* **8** 9 (2005)
- [26] M. Morcrette *et al.*, *Nat. mater.* **2** 755 (2003)
- [27] K. Kepler *et al.*, *Electrochem. Solid St.* **2** 307 (1999)
- [28] L. Fransson *et al.*, *Electrochem. commun.* **3** 317 (2001)
- [29] T. Massalski *et al.*, Binary alloy phase diagrams, 2nd edition ASM international (1990)
- [30] B. Lee *et al.*, *ISIJ international* **47** 163 (2007)
- [31] T. Takahashi *et al.*, *J. Sol. State Chem.* **16** 35 (1976)
- [32] T. Ishikawa *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42** 159 (1977)
- [33] 齋藤安俊・丸山俊夫 “固体の高イオン伝導—電気化学的エネルギー変換・センサーへ

の基礎” p4 内田老鶴圃 (1999)

[34] M. Oliveria *et al.*, *Solid State Ion.* **28** 1332 (1988)

[35]

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kawamura/%89%F0%90%E0%83R%81%5B%83i%81%5B/%92%B4%83C%83I%83%93%93%B1%93d%91%CC.html> “超イオン伝導体”

[36] R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3533 (1963)

[37] R. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** 581 (1968)

[38] 斎藤軍治, “有機物性化学の基礎” 化学同人 p45 (2006)

[39] D. Aurbach *et al.*, *Adv. mater.* **19** 4260 (2007)

[40] 阿部幸紀, 金属資源レポート「レアメタルシリーズ2010 リチウム資源の現状」, JOGMEC, Vol.40, No.2, p.33 (2010)

[41] N. Yabuuchi *et al.*, *Nat. Mater.* **11** 512 (2012)

[42] H. Pan *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **6** 2338 (2013)

[43] D. Aurbach *et al.*, *J. Power Sou.* **97** 28 (2001)

[44] R. Chianelli *et al.*, *J. Cryst. Growth* **34** 239 (1976)

[45] W. Su *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **7** 513 (2014)

[46] O. Mizrahi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **155** A103 (2008)

[47] D. Imamura *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **150** A753 (2003)

[48] Y. Liang *et al.*, *Nano lett.* **15** 2194 (2015)

[49] Y. Liang *et al.*, *Adv. mater.* **23** 640 (2011)

第2章 実験方法

この章では本研究に用いた実験方法について述べる。合成については各試料で違うため、それぞれの章に記載した。

2-1 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折測定はリガク社製 Ultima IV にて Cu-K α 線を用いて行った。粉末 X 線回折測定は合成試料の同定と充放電試験前後の正極材料の同定の二種類の実験を行った。合成試料の同定は、試料をガラスキャピラリー (WJM-Glas/Muller GmbH 社製、直径 0.5 mm、厚さ 0.01 mm) に詰めて測定を行った。充放電試験前後の正極の粉末 X 線回折測定は正極を集電体から試料を剥ぎ取り、Si 製無反射板に詰めたものを測定した。

2-2 走査型電子顕微鏡 (SEM) による試料の観察

試料の形態及び粒径を測定するために走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて試料の観察を行った。日立ハイテクノロジーズ社製走査型電子顕微鏡 SU6600 を用いて観察を行った。粉末試料を導電性カーボンテープの上に付着させた後観察を行った。

2-3 透過電子顕微鏡 (TEM) による試料の観察

試料の形態及び粒径を測定するために透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて試料の観察を行った。トプコンテクノハウス社製透過電子顕微鏡 EM-002B を用いて観察を行った。粉末試料を適当な溶媒に入れ超音波洗浄機にて分散させたものをピペットで取り 2、3 滴銅製マイクログリッド (応研商事株式会社製、STEM Cu150P グリッド、) に垂らし一晩真空乾燥させた後観察を行った。マイクログリッドとは試料を支持するための被膜が付いた金属製のグリッドである (次ページの図参照)。

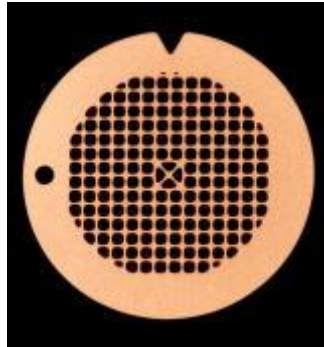


図 2-1 透過電子顕微鏡 (TEM) による試料の観察に用いたマイクログリッド^[1]

2-4 サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

試料における可逆的酸化還元反応を確認するためにサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。CV 測定は CH instruments 社製ポテンショガルバナスタット ALS model 600A を用いて室温、アルゴン雰囲気下で行った。正極材料 (β - Cu_2Se 、 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$) の粉末試料を導電助剤アセチレンブラック (電気化学工業社製) 及び結着剤ポリテトラフルオロエチレン (和光純薬社製、 $\text{MW} = 5000 \sim 20000$) と重量比 (正極材 81 : 9 : 10) で混ぜ合わせ集電体 (SUS304) に圧着したものを正極に用いた。負極は白金線を、参照極は銀線を硝酸銀及びテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェイトをそれぞれ 0.01 mol/dm³、0.1 mol/dm³ の濃度で溶かした溶液に浸したものを、電解液には 1.0 mol/dm³ $\text{Mg}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ /アセトニトリル溶液 (キシダ化学社製) あるいは $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2$ /テトラヒドロフラン溶液 (宇部興産社製) を用いた。

2-5 充放電測定による電池特性の評価

β - Cu_2Se 及び $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ のマグネシウム二次電池正極材としての電池特性を評価するため充放電測定を行った。

測定には R2032 型 (IES 及び JIS 規格、図 2-2 参照) コインセルを用いた。正極材料 (β - Cu_2Se 、 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$) の粉末試料を導電補助剤アセチレンブラック (電気化学工業社製) 及び結着剤ポリテトラフルオロエチレン (和光純薬社製、 $\text{MW} = 5000 \sim 20000$) と重量比 (正極材 81 : 9 : 10) で混ぜ合わせ集電体 (β - Cu_2Se には SUS304 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ には W を使用した) に圧着したものを正極に用いた。負極にはマグネシウムリボンを、電解液には 0.25 mol/dm³ $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2$ /テトラヒドロフラン溶液 (宇部興産社製) を用いた。セパレータには Celgard 社製 Celgard® 2400 を 3 ~ 5 枚用いた。コインセルの組み立てはアルゴン雰

囲気のグローブボックスの中で行った。作製したコインセルは、正極中への電解液の染み込みを考慮し、12時間以上放置した後測定を行った。

ソーラトロン社製 1470E 型ポテンショガルバナスタットを使用し充放電測定を行った。充放電測定は定電流を用いて行われる。放電時は正極側から負極側に定電流を流す。この時セル内部では、マグネシウムイオンが負極から溶け出し、電解液を通過して正極側へ移動し正極に取り込まれる。充電時には逆方向に電流を流す。この時セル内部ではマグネシウムイオンが正極から脱離し負極のマグネシウムリボン上に析出する。放（充）電過程における定電流は、任意の電位値（例えば下限 0.2 V、上限 1.8 V vs. Mg/Mg²⁺ 等）に達した後停止し、充（放）電過程に切り替える操作を 1 サイクルとし、これを繰り返した。



図 2-2 充放電試験で用いた 2032 型コインセル

参考文献

- [1] 株式会社応研商事ホームページ <http://www.okenshoji.co.jp/substrate.htm>

第3章 マイクロ結晶 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ の電池特性

この章では、第1章で述べた理由で選定した $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ を実際に合成し、電池特性の測定等を行った結果を記す。第4章で $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ のナノ結晶化について述べるが、その時の試料と区別するために第2章で合成したマイクロサイズの $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ を以下、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$ と表記する。 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$ はコインセルを用いた35回充放電サイクルをさせたところ、平均容量約 120 mAhg^{-1} の新規マグネシウム二次電池正極材料であることがわかった。この電池特性はマグネシウム二次電池正極材料のプロトタイプとして報告されているシェブレル相化合物 Mo_6Q_8 ($\text{Q} = \text{S or Se}$) と同程度である。充放電前後の正極の粉末X線回折を測定したところ、期待どおりのディスプレイメント反応： $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MgSe} + 2\text{Cu}$ に則って電気化学反応をしていることが示唆された。

3-1 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$ の合成及びX線回折測定

$\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$ の合成は先行研究^[1]を参考にして行った。合成法はソルボサーマル法である。3.7 mmol の $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末(純度 99%、和光純薬社製)、1.85 mmol の Se 粉末(純度 99.99%、高純度化学社製)及び溶媒であるエチレンジアミン(純度 99%、和光純薬社製) 16 ml を攪拌子と共に容量 25 ml の PTFE 製の反応容器に入れ、ステンレス製高圧合成容器に封じオイルバスに浸けた。マグネティックスターラーにて攪拌を行いながらオイルバスの温度を 200°C にし 14 時間保持した。灰黒色の沈殿を蒸留水、エタノールにて洗浄し、真空引きを行いながら一晩室温にて乾燥させた。

得られた試料の粉末X線回折パターンを図3-2に載せる。先行研究にて報告された通りの結晶構造(空間群は $Fm\text{-}3m$) で全てのピークを指数付けすることができた。ルベール解析によるフィッティングで算出した格子定数は 5.760 \AA であり、先行研究と報告値とよく一致した^[2]。

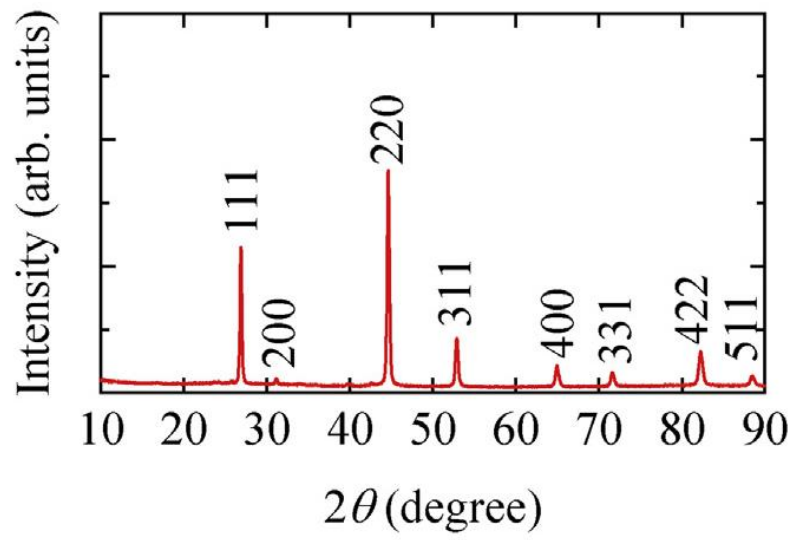


図 3-1 合成した β -Cu₂Se- μ の粉末 X 線回折パターン及びその指数付け

3-2 SEM, TEM による観察

粒径や形態の確認のため SEM および TEM により合成した $\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$ 試料の観察を行った。図 3-3 が SEM による観察像、図 3-4 が TEM による観察像である。これらを見ると合成された $\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$ の粒径はおよそ数 μm 程度であることがわかる。

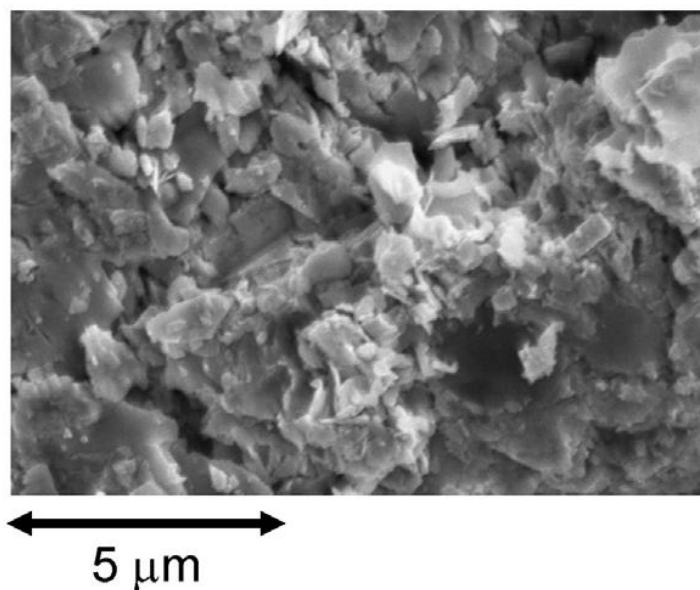


図 3-2 SEM による $\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$ 試料の観察像

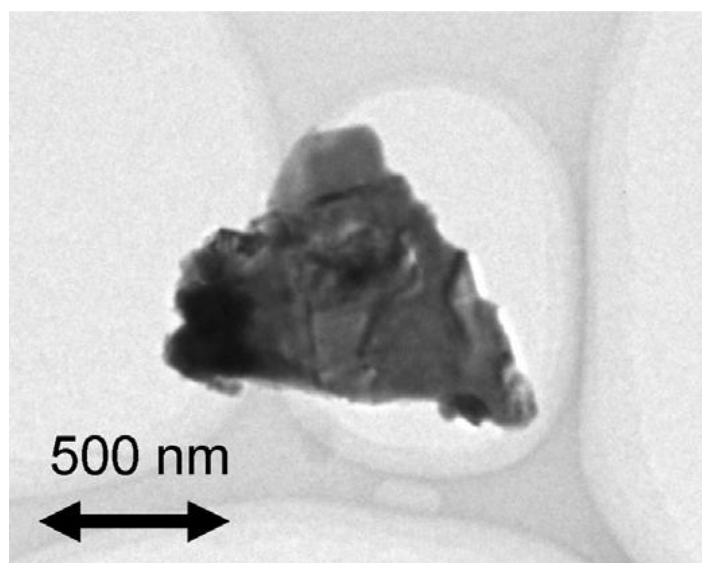


図 3-3 TEM による $\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$ 試料の観察像

3-3 サイクリックボルタンメトリー測定

$\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$ が可逆的な酸化還元反応を示すかどうか調べるためにサイクリックボルタンメトリー測定を行った。正極は AB、PTFE と混合した $\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$ を SUS304 メッシュに圧着したものを用い、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{Mg}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2/\text{AN}$ または $0.25 \text{ mol dm}^{-3} \text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 電解液の中で電位掃引速度 0.5 mV/sec でそれぞれ $-1.3 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$ または $-1.6 \sim -0.3 \text{ V}$ の範囲で 5 サイクルさせた。得られたサイクリックボルタモグラムをそれぞれ図 3-4, 3-5 に載せる。これを見ると $\text{Mg}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2/\text{AN}$ 電解液では $-1.1 \sim 1.0 \text{ V}$ 付近に還元ピークが $-0.1 \sim 0 \text{ V}$ 付近に酸化ピークが現れていることがわかる。これらの酸化還元ピークは 1~5 サイクル目までほぼ変わらない位置に現れており可逆的な酸化還元反応を示していることがわかった。また図 3-5 を見るとこの条件でも可逆的な酸化還元をしていることが確認された。両グラフを見比べた時酸化ピークの位置が違うのは溶媒の配位能の違いによるかと考えている。

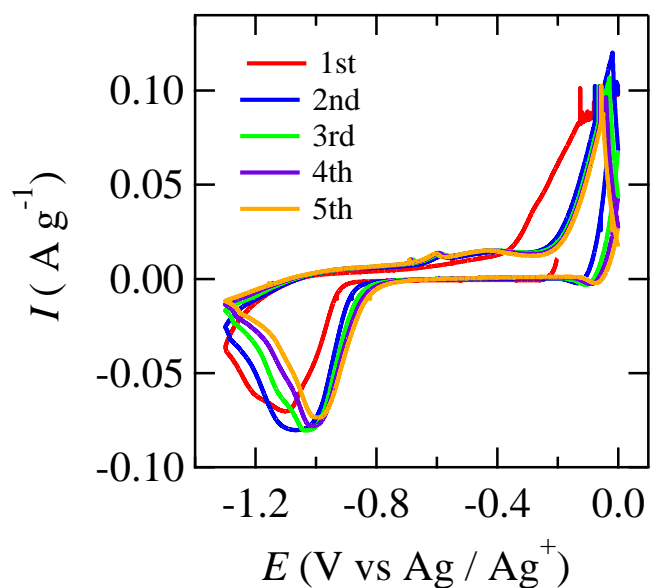


図 3-4 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$ の $\text{Mg}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2/\text{AN}$ 電解液中での CV 測定の結果 $-1.1 \sim 1.0 \text{ V}$ 付近に還元ピークが $-0.1 \sim 0 \text{ V}$ 付近に酸化ピークが見られた。

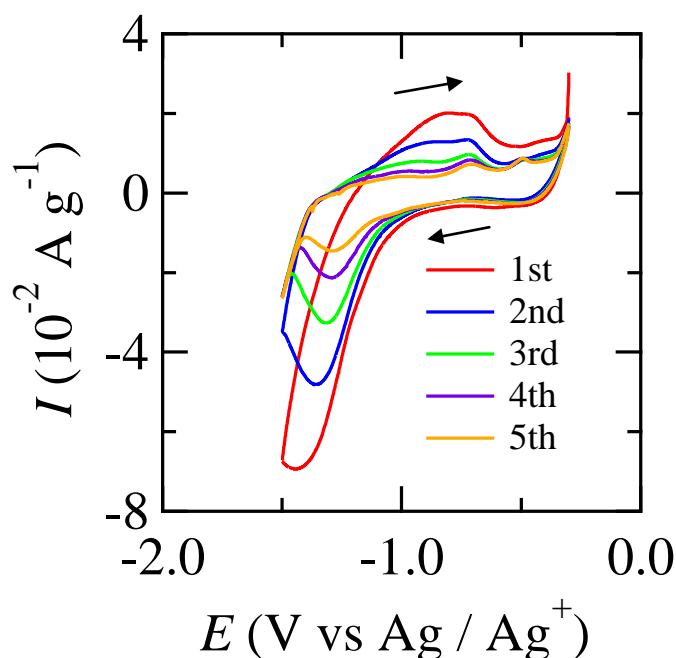


図 3-5 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 電解液中での CV 測定の結果
 -1.3 V 付近に還元ピークが -0.7 V 付近に酸化ピークが見られた。

3-4 充放電測定による電池特性の評価

3-3 項で行ったサイクリックボルタンメトリー測定により、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}-\mu$ はマグネシウムイオンが存在する電解液中で可逆的酸化還元反応を示すことがわかった。電位や電気容量といった電池特性を調べるために 2032 型コインセルを組み充放電測定を行った。電解液には $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 溶液を用いたがこれは先行研究によりマグネシウム金属の可逆的溶解・析出が確認されている^[4]。充放電試験は恒温槽中を摂氏 25 度に保ちながら行った。用いた電流密度は 5 mA g^{-1} であった。

図 3-6 に $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}-\mu$ の容量が安定したあとの充放電曲線（第 4 サイクル）を載せる。縦軸は負極（Mg 金属）と正極（ $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}-\mu$ ）との電位差を表わす。横軸はそのサイクルでの電気容量を表わす。青線が放電曲線であり放電過程で起こると予想される $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{MgSe}$ の反応の還元電位を表わすものである。赤線が充電曲線であり充電過程で起こると予想される $2\text{Cu}^0 + \text{MgSe} + 2e^- \rightarrow \beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{Mg}^{2+}$ の反応の酸化電位を表す。これを見ると放電過程での電位はおおよそ 0.95 V 、充電過程の電位は $1.6 \sim 1.7 \text{ V}$ であることがわかった。放電時と充電時でこのような大きな過電圧が見られることはリチウムにおけるコンバージョン型電極材料において一般的である。その理由は詳しくは解明されていない。例えば Cu_2Sb における理論計算では充電過程と放電過程では電気化学反応中に經由する中間体が違うからと説明されている^[5]。

また横軸を見ると第4サイクルでの電気容量は約 140 mAhg⁻¹とわかる。マグネシウム二次電池のプロトタイプ正極材料として報告されているシェブレル相化合物 Mo6Q8 (Q = S or Se)の電気容量が約 100 ~ 120 mAhg⁻¹と報告されている^[4]。これと比べると β -Cu₂Se- μ はほぼ同等の値が得られており十分な電気容量を持つと言える。この実験から β -Cu₂Se- μ はプロトタイプと同等以上の電気容量を持つ新規マグネシウム二次電池正極材料であることがわかった。

本研究では β -Cu₂Se- μ の充放電サイクルを 35 回行った。充放電曲線の推移は図 3-7 に、(放電) 電気容量の推移は図 3-8 に載せた。図 3-8 を見ると 電気容量は 35 回サイクルした後もおよそ 100 mAhg⁻¹ を保持し、 比較的サイクル性は良かったと言える。また 35 回までの平均の 電気容量は 117 mAhg⁻¹ とシェブレル相に並ぶ値が得られた。

また様々な電流密度に対して電気容量が以下に変化するかを表わすレート特性も調べた。4つの大きさの電流密度 5, 10, 20, 30 mA g⁻¹ においてそれぞれ3サンプルずつサイクルさせその時の容量をプロットした。結果を図 3-9 に載せる。これを見るとシェブレル相化合物より大きな電気容量が得られるのは電流密度 5 mA g⁻¹ の時だけであることがわかった。

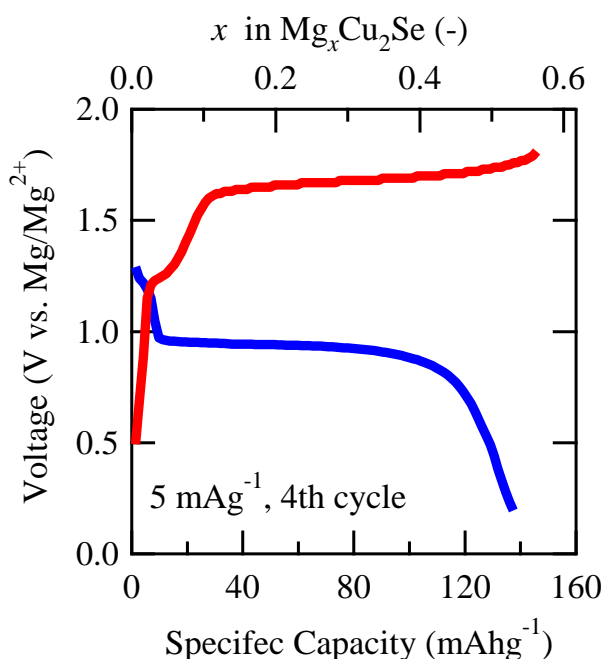


図 3-6 β -Cu₂Se- μ の充放電曲線。

青線が放電曲線で、赤線が充電曲線である。図 3-8 に載せた電気容量の回数毎の推移のグラフを見るとわかるが初めの3サイクルは容量が安定しなかったため第4サイクルを載せた。

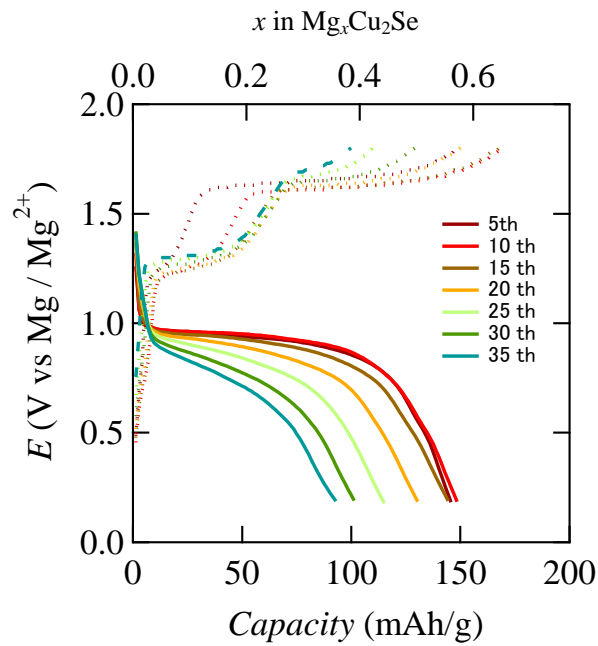


図 3-7 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}\cdot\mu$ の充放電曲線の推移
 実線が放電曲線で点線が充電曲線である。回を追うごとに減衰していつている。

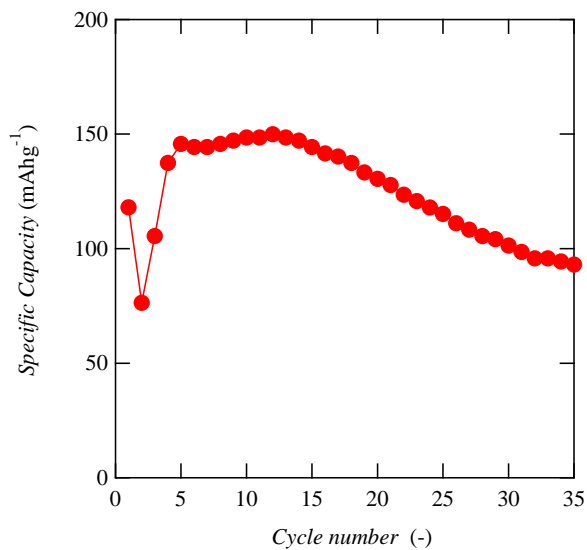


図 3-8 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}\cdot\mu$ の電気容量のサイクル毎の推移。
 最初の 3 サイクルは容量が安定しなかった。安定した後はなだらかに容量が減衰していつた。35 回サイクル時にはおよそ 100 mAhg^{-1} まで減衰していた。

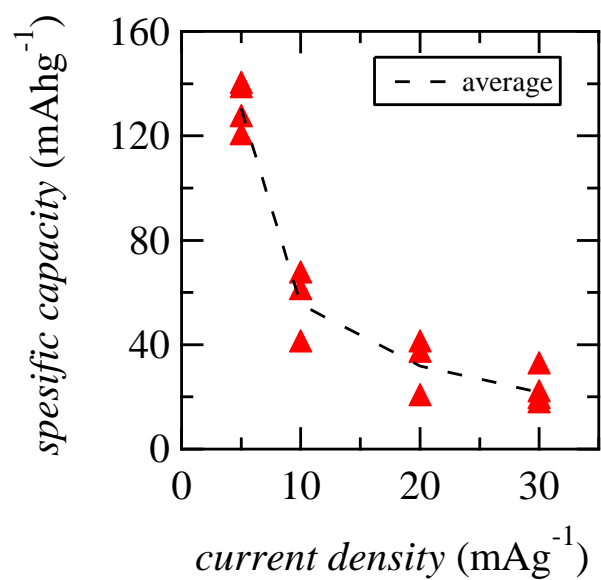
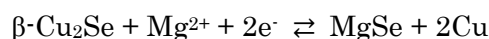


図 3-9 β -Cu₂Se- μ のレート特性

それぞれの電流密度で 3 サンプル測定し、その第 4 サイクルの放電容量をプロットした。また点線はそれら 3 サンプルの平均値である。

3-5 充放電前後の正極の X 線構造解析

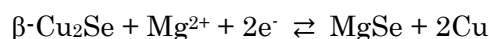
ここでは新規マグネシウム二次電池正極材料 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ が二次電池として動作するメカニズムを調べる。3-5-1 では想定しているディスプレイメント反応



が実際に起こっているのかを、3-5-2、3-5-3 では充放電後の正極に見られた不純物に関する考察を述べたい。

3-5-1 ディスプレイメント反応の確認

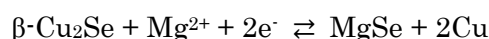
前項の実験により $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ は新規マグネシウム二次電池正極材料であるということがわかった。ここでは充放電前後の正極の X 線回折測定をし、期待通りのディスプレイメント反応



に則って電池動作しているのか調査する。X 線回折測定をするサンプルは 5 つ。充放電前の正極、初回放電後の正極、初回充電後の正極、第 2 回放電後の正極、第 2 回充電あとの正極である。充放電後の正極はテトラヒドロフランでよく洗い集電体から綺麗に剥がして Si 製無反射板を用いて測定を行った。

それらの結果を図 3-10 にまとめる。まず、これを見るとまず黒線が充放電前の正極であり、ピークは全て $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ に起因するものであった。初回放電後、初回充電後、第 2 回放電後、第 2 回充電後の正極の X 線回折パターンには $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 以外の物質に起因するピークが多く見られた。★、▲で示したピークは想定しているディスプレイメント反応に関わっている MgSe 、 Cu である。また不純物として●、■で示した $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ 、 Cu_3Se_2 のピークも見られた。不純物については次項 3-5-2 で説明する。

充放電後の X 線回折パターンには想定しているディスプレイメント反応に関わる MgSe 、 Cu のピークが見られた。さらに詳しく増減を見るために、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ の 111、 MgSe の 222、 Cu の 200 ピークに注目しまとめたグラフを作成し、図 3-11 に載せた。これを見ると充放電前は $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ のピークしか見られなかったのが、放電時には $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ は減り、 MgSe 、 Cu は増える、逆に放電時には $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ は復活し、 MgSe 、 Cu は消えるという挙動がはっきりと見えた。これは想定しているディスプレイメント反応



から予測される増減と一致しており、このディスプレイメント反応が起こっていると考えている。第 1 章にも記したが、下線部で示した物質 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 、 MgSe の結晶構造の関係を図 3-12 に載せる。 Se の f.c.c.格子が共通していること、格子定数が近いことから充放電

サイクル中にコンバージョン（ディスプレイスメント）反応によって両物質間の行き来が
起こる時構造・体積変化が抑えられサイクル特性が良かったのではないかと考えている。

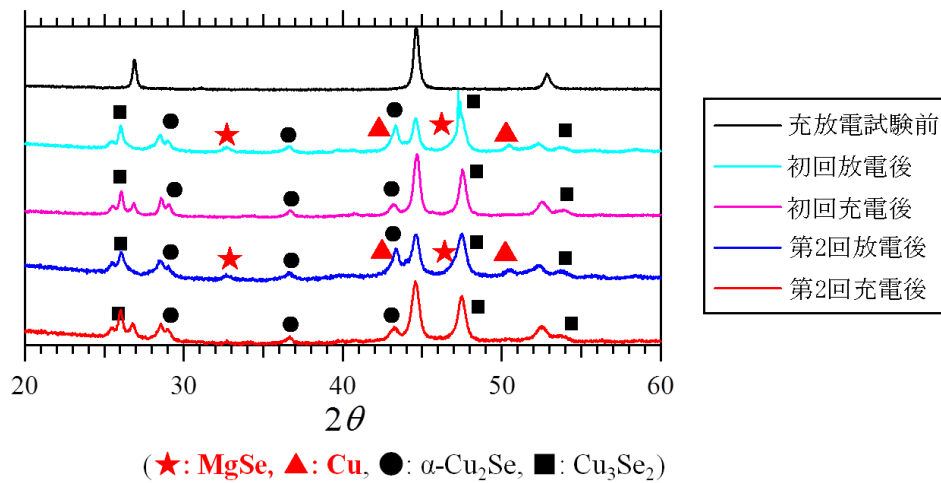


図 3-10 充放電前後の正極の X 線回折パターン

黒線が充放電前の正極であり、ピークは全て $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ に起因するものである。以下、初回放電後、初回充電後、第 2 回放電後、第 2 回充電後の正極のパターンである。 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 以外の物質に起因するピークが多く見られた。★、▲で示したピークは想定しているディスプレイメント反応に関わっている MgSe 、 Cu である。また●、■で示したピークは不純物である $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ 、 Cu_3Se_2 のものである。

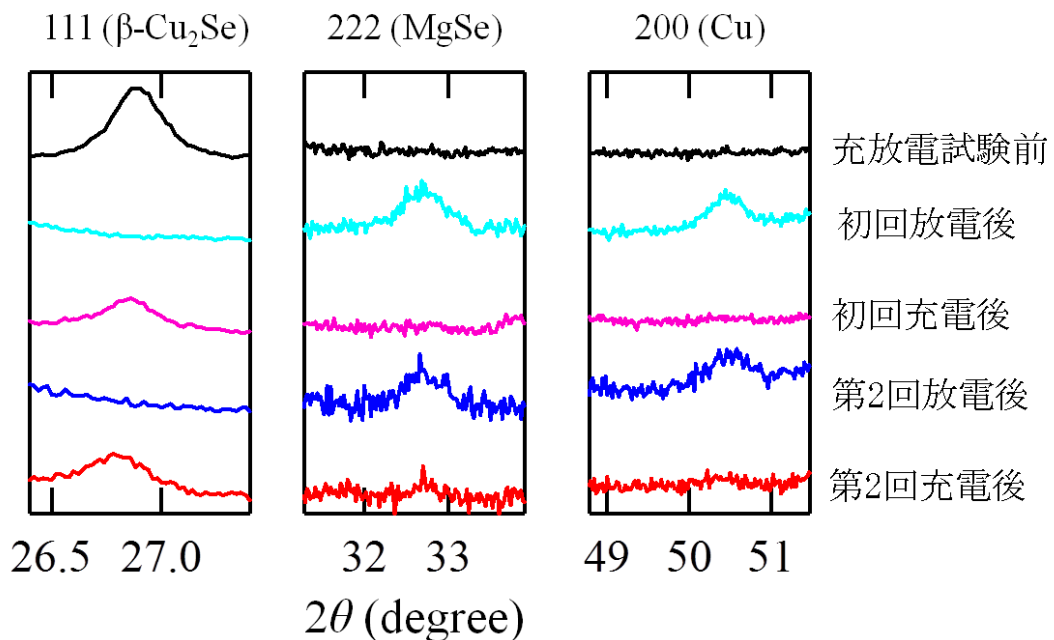


図 3-11 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ の 111、 MgSe の 222、 Cu の 200 ピークの増減

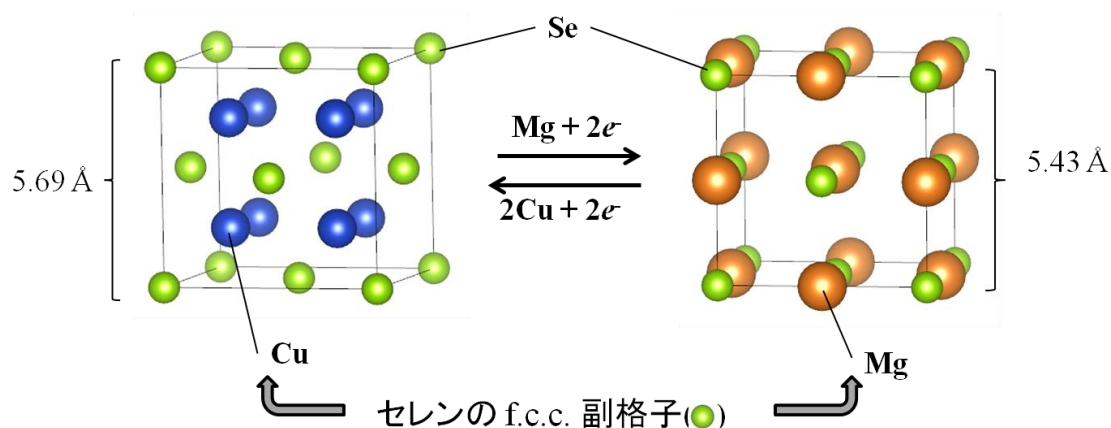


図 3-12 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ (左) と MgSe (右) の結晶構造の関係

Se の f.c.c. 格子が共通していること、格子定数が近いことから両物質間を電気化学反応が行き来するさい構造・体積変化が小さくサイクル特性が向上すると考えられる。

3-5-2 不純物がなぜ現れるのかに対する考察

前項 3-5-1 で述べたが充放電後の正極には $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, Cu_3Se_2 という 2 種類の不純物が見られた (図 3-10 参照)。これらが何故現れたのか理由は 2 つあると考えている。

まず 1 つは組成の近さによると思われる。図 3-13 に Cu-Se の二元系相図を載せる。これを見ると $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$, $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, Cu_3Se_2 の 3 物質の組成は隣り合っていることがわかる。したがって銅の濃度が多少不均一になっただけで不純物が安定になってしまうと考えられるのが、特にコンバージョン・ディスプレイスメント反応のような電流によって原子の配列を無理やり組み替えるような電気化学反応では化学平衡は達成されているとは考えづらく、銅の濃度が不均一になって不純物相が安定化してしまうと考えられる。

2 つ目の理由は正極物質 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ と不純物 $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, Cu_3Se_2 の構造類似性である。図 3-14、図 3-15 にそれぞれの $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, Cu_3Se_2 ユニットセル(1)とそこから一部を抜粋して Se がどのような副格子を組んでいるのかわかりやすく抽出した図(2)を載せた。これを見ると Se の歪んだ f.c.c. 格子を持っていることがわかる。したがってこれらの結晶構造のおおよその違いは共通した Se の f.c.c. 格子に銅がどのような結晶サイトに配置されているかだけということになる。このように正極材料 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ と $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, Cu_3Se_2 の間で構造類似性が見られるために $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, Cu_3Se_2 が不純物として析出しやすくなっていると考えられる。

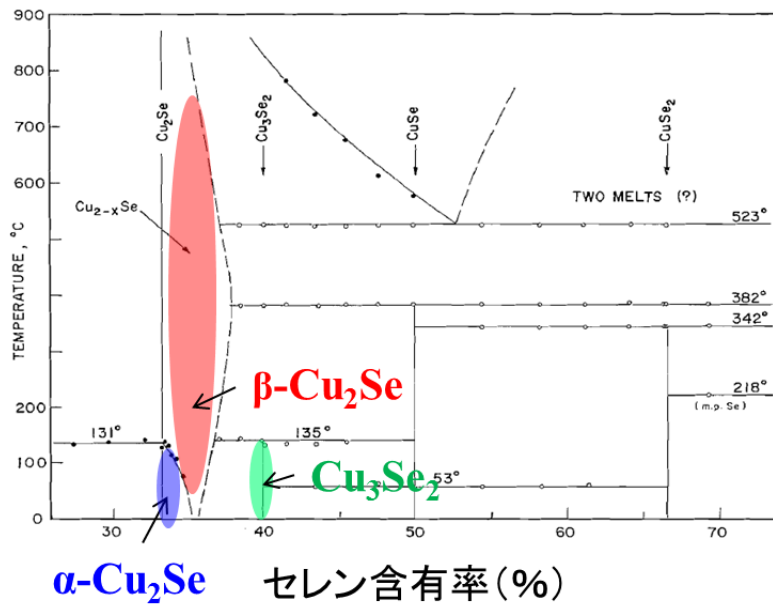


図 3-13 Cu-Se 二元系相図^[6]

β相、α相、Cu₃Se₂が安定になる領域を赤、青、緑で示す。

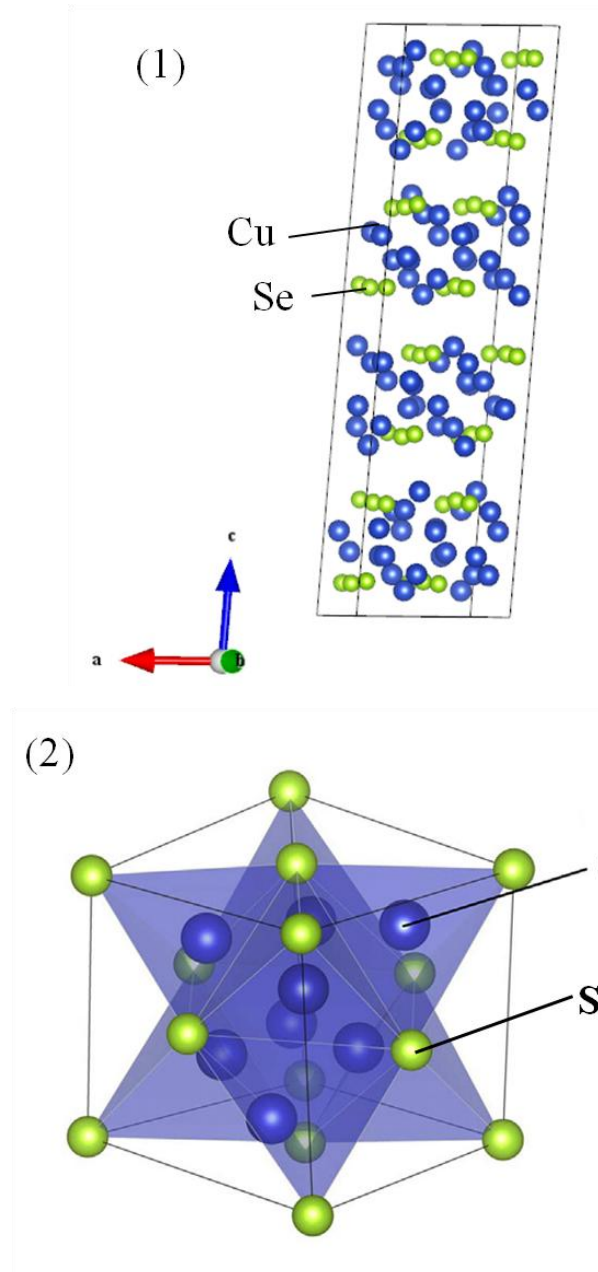


図 3-14 $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ の結晶構造

(1)は $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ のユニットセルであり、各パラメータは以下の通り。

空間群 $C2/c$, $a = 7.1379 \text{ \AA}$, $b = 12.38230 \text{ \AA}$, $c = 27.39040 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0000$, $\beta = 94.3080$, $\gamma = 90.0000$ [7]

(2)は Se の f.c.c.格子をわかりやすく抜き出したもの。

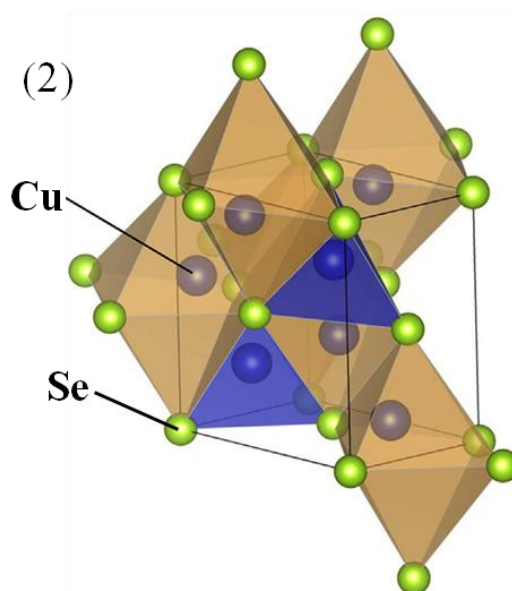
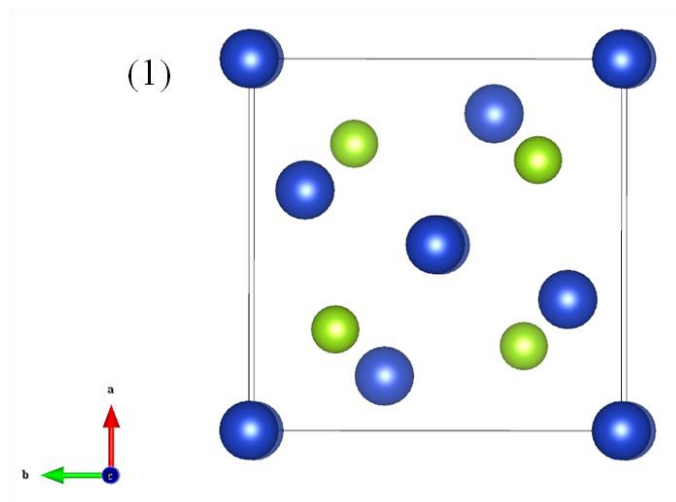


図 3-15 Cu_3Se_2 の結晶構造

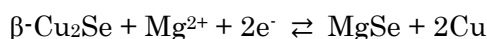
(1)は Cu_3Se_2 のユニットセルであり、各パラメータは以下の通り。

空間群 $P421m$ 、 $a = 6.38350 \text{ \AA}$ 、 $b = 6.38350 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.25960 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 90.0000$ 、 $\beta = 90.0000$ 、 $\gamma = 90.0000$ [8]

(2)は Se の f.c.c.格子をわかりやすく抜き出したもの。

3-5-3 不純物が電気容量の減衰に与える影響に対する考察

前項、前々項で α - Cu_2Se , Cu_3Se_2 という 2 種類の不純物が充放電サイクル過程で生成してしまうことがわかった。これらの物質が与える β - Cu_2Se の電気容量の減衰への影響について考えるためこれらの物質の単相のバルク試料を固相合成し、電気容量の測定を行った（合成方法、充放電測定は次項 3-5-4 で補足する。）。図 3-16 に β - Cu_2Se 及び不純物相 α - Cu_2Se , Cu_3Se_2 の電気容量のサイクル毎の推移を載せた。まず不純物 Cu_3Se_2 の電気容量であるが第 2 サイクル以降の電気容量は数 mAhg^{-1} 程度であり、 β - Cu_2Se の電気容量に比べると非常に小さいことがわかった。 Se の（歪んだ）f.c.c.格子を持つてはいるが Cu_3Se_2 の半数の Cu の価数が 2 価でありその伝導率が低いためスムーズに $\text{Cu}_3\text{Se}_2 \leftrightarrow \text{MgSe}$ の化学変化がスムーズに行えていないと考えられる。次に α - Cu_2Se の電気容量であるが、 β - Cu_2Se には及ばないが数十 mAhg^{-1} 程度の電気容量を持つことがわかった。 α 相, β 相のイオン伝導度を測定した先行研究によると室温において α 相のイオン伝導度は β 相のそれに比べておよそ 10 分の 1 程度である⁹⁾。 β - Cu_2Se は次のディスプレイスメント反応



に則って可逆的に充放電しているが、この銅イオンが Se によって構成された f.c.c.格子を伝導することで起こっていると考えている。従って銅イオンの伝導度が小さい α - Cu_2Se の方がコンバージョン反応の進行は遅く、従って電気容量がより小さくなっていると解釈している。サイクル回数が進むごとに電気容量の小さい不純物相 α - Cu_2Se , Cu_3Se_2 が増えていくことで β - Cu_2Se の電気容量が減衰していくと考えられる。

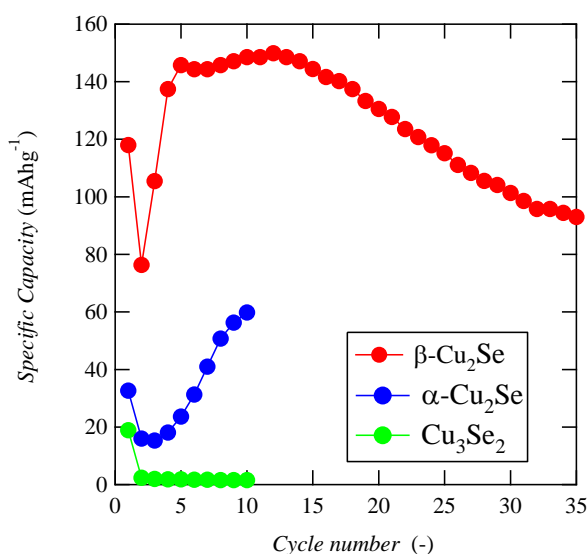


図 3-16 β - Cu_2Se 及び不純物相 α - Cu_2Se , Cu_3Se_2 の電気容量の推移

3-5-4 α -Cu₂Se 及び Cu₃Se₂ についての補足

ここでは前項で用いた α -Cu₂Se 及び Cu₃Se₂ のバルク試料の合成と充放電測定について補足する。

3-5-4-1 α -Cu₂Se の合成と充放電測定

α -Cu₂Se のバルク試料の合成は固相合成を用いて行った。Cu（和光純薬社製）及び Se 粉末（和光純薬社製）を化学量論比で混合したものをペレット化し、石英管中に真空封管した後、電気炉内で摂氏 400 度で 48 時間仮焼結した。得られた試料は X 線回折測定により単相であることが確認された（図 3-17）。

この試料を β -Cu₂Se の時と同じ条件にて充放電試験を行った。その充放電曲線を図 3-18 に載せる（第 10 サイクルのみ）が、電気容量は約 60 mAhg⁻¹ と β -Cu₂Se に比べて小さかった。

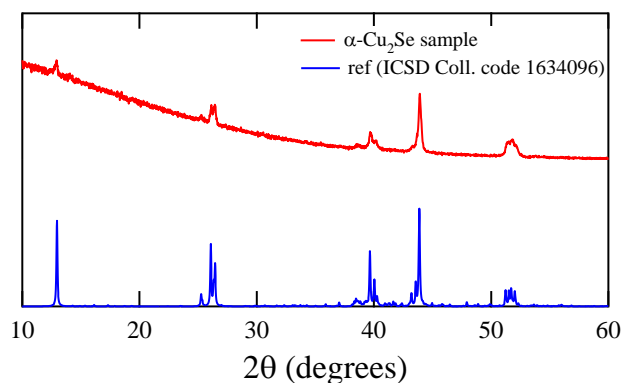


図 3-17 合成した α -Cu₂Se バルク試料の粉末 X 線回折パターン

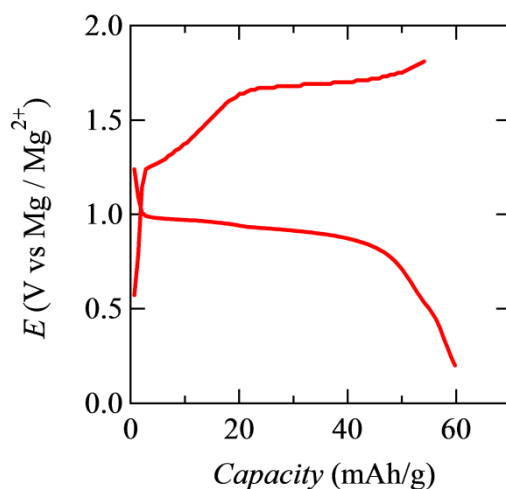


図 3-18 α - Cu_2Se バルク試料の充放電曲線 (第 10 サイクルのみ)

3-5-4-2 Cu_3Se_2 の合成と充放電測定

Cu_3Se_2 のバルク試料の合成は固相合成を用いて行った。Cu (和光純薬社製) 及び Se 粉末 (和光純薬社製) を化学量論比で混合したものをペレット化石英管中に真空封管した後、電気炉内で摂氏 140 度で 48 時間仮焼結した。その後、るつぼにて粉碎し再びペレット化した後摂氏 100 度で 48 時間焼結を行った。得られた試料は X 線回折測定により単相であることが確認された (図 3-19)。

この試料を β - Cu_2Se の時と同じ条件にて充放電試験を行った。その充放電曲線を図 3-20 に載せる (第 10 サイクルのみ) が、電気容量は約 1 mAhg^{-1} と β - Cu_2Se に比べて非常に小さかった。

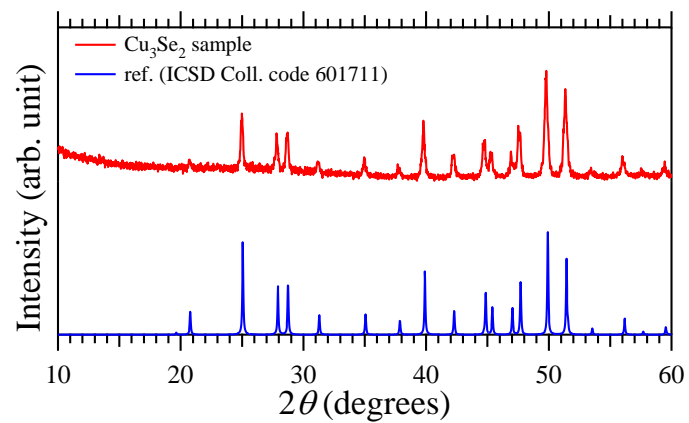


図 3-19 合成した Cu_3Se_2 バルク試料の粉末 X 線回折パターン

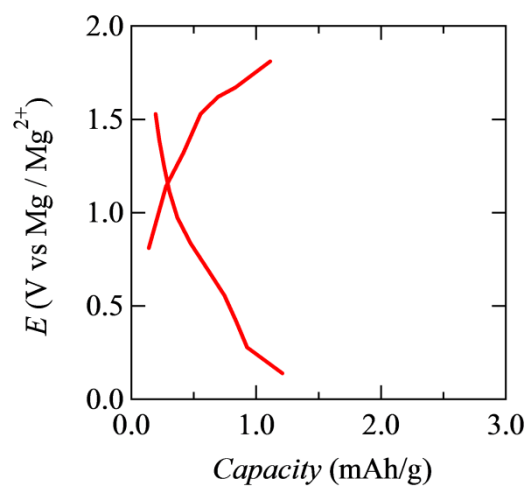
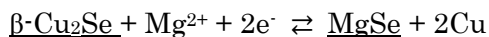


図 3-20 Cu_3Se_2 バルク試料の充放電曲線 (第 10 サイクルのみ)

3-6 第3章のまとめ

第1章で述べた理由で選定した $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ を実際に合成し、電池特性の測定等を行った結果 **$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ が新規マグネシウム二次電池正極材料であることがわかった。** **35回のサイクル**を行った結果平均の**電気容量は 117 mAhg^{-1}** とマグネシウム二次電池のプロトタイプな正極材料であるシェブレル相と同等の値が得られた。充放電前後の正極の構造解析から $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ は



という予想したとおりの反応で電池動作していることが示唆された。この反応は下線部で示した両物質の構造が類似性が高く、ディスプレイメント反応であると言える(図3-18参照)。マグネシウム二次電池では未だディスプレイメント反応の報告はなく、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ がマグネシウム二次電池正極材料において初めてのディスプレイメント反応型正極材料であることが本研究により明らかとなった。

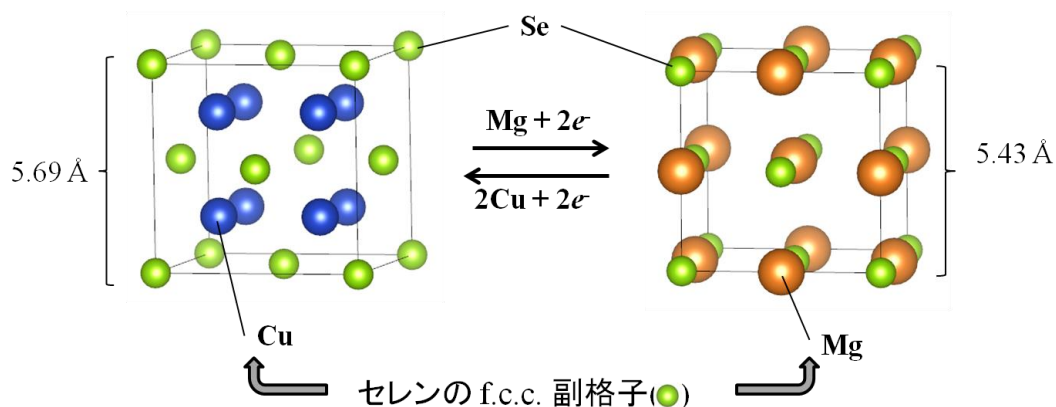


図3-18 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ (左) と MgSe (右) の結晶構造の関係

参考文献

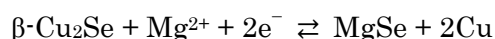
- [1] F. Jia *et al.*, *Chem. Eur. J.* **20** 15941 (2014)
- [2] K. Yamamoto *et al.*, *J. Solid State Chem.* **93** 202 (1991)
- [3] <http://www.sanai-kagaku.co.jp/service.html> 三愛科学株式会社 HP
- [4] D. Aurbach *et al.*, *Nature* **407** 724 (2000)
- [5] D. Chang *et al.*, *Chem. Mater.* **27** 7593 (2015)
- [6] T. Massalski *et al.*, Binary alloy phase diagrams, 2nd edition ASM international (1990)
- [7] L. Gulay *et al.*, *Chem. Met. Alloys* **4** 200 (2011)
- [8] J. Lima *et al.*, *Acta Crystallogr. B* **60** 282 (2004)
- [9] T. Takahashi *et al.*, *J. Sol. State Chem.* **16** 35 (1976)

第 4 章 ナノ結晶 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ の電池特性

第 3 章で $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ のマイクロ結晶 ($\beta\text{-Cu}_2\text{Se-}\mu$) の電池特性の測定を行った結果 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ はコインセルを用いた 35 回の充放電サイクルにおいて平均容量約 120 mAhg^{-1} の新規マグネシウム二次電池正極材料であることがわかった。しかし、次に述べるように $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ は完全に反応しきれていないわけではない。本章ではそれを解決しさらに大きな電気容量を得るために $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ のナノ結晶 (以下 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se-nano}$ と呼ぶ) を合成し、電池特性を評価した。電気容量は理論容量の 85 % (マイクロ結晶では 54%) である 220 mAhg^{-1} まで飛躍的に改善された。

4-1 ナノ結晶化へのモチベーション

第 3 章により $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ が次のようなディスプレイスメント反応によって電池動作することがわかった。



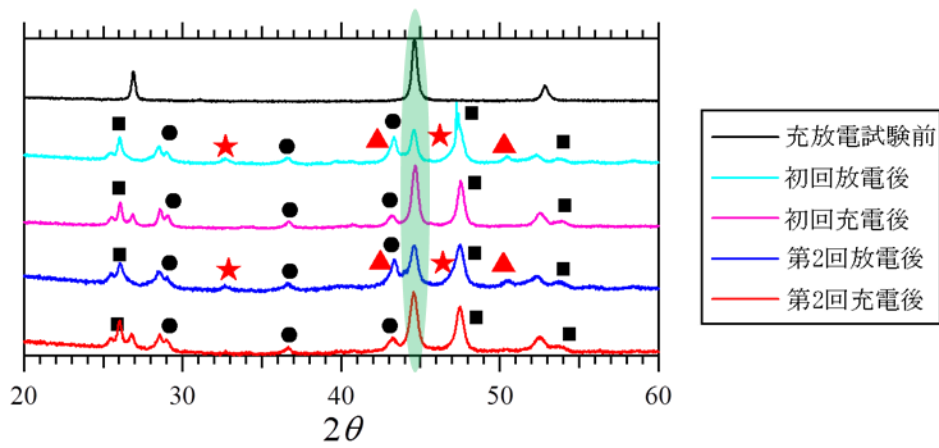
35 回の充放電サイクルにおいて平均容量が約 120 mAhg^{-1} であった。ここで正極活物質 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ が完全に MgSe 及び Cu に化学変化した時の容量はいくらになるか計算した値と比べたい。1 mol の $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ が 1 mol の Mg^{2+} と完全に反応するとした時、

$$(\text{理論容量}) = 2 \times 1000 \times 96500 \div 3600 \div (\beta\text{-Cu}_2\text{Se の分子量}) = \underline{\underline{260 \text{ mAhg}^{-1}}}$$

となる。これと実験値 117 mAhg^{-1} を比べると理論容量の 45 % 程度しか反応に関与していないことになる。

これは図 4-1 (図 3-10 の再掲) を見ても明らかである。緑で示したピークは $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ の 220 面によるピークであるが放電した後もこのピークは残っており完全には反応しきれていないということになる。

これを解決し、理論容量に近い値を得るために最も有用な手法のひとつがナノ結晶化だ。第 1 章でも述べたようにマグネシウム二次電池正極材開発の最大の問題点はマグネシウムイオンに大きなクーロン相互作用が働くことにより拡散が非常に遅くなることであった。粒径を小さくすることは即ちマグネシウムイオンの拡散距離を小さくできるということであり電気容量を更に高められると考えられる^[1] (図 4-2 に模式図を載せた)。本章では $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ のナノ結晶を合成し、電気容量の向上を試みた。



(★: MgSe, ▲: Cu, ●: α -Cu₂Se, ■: Cu₃Se₂)

図 4-1 充放電前後の正極の X 線回折パターン

緑で色付けしてあるピークは β -Cu₂Se の 220 に起因するピーク

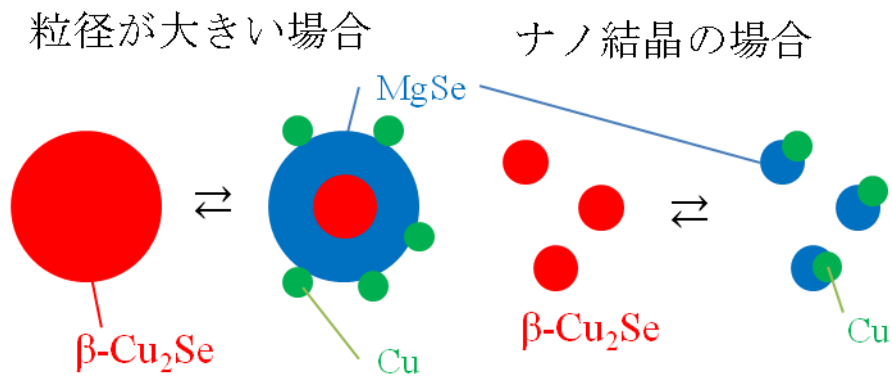


図 4-2 粒径による β -Cu₂Se の反応性の違いの模式図

粒径が大きい場合は β -Cu₂Se (赤) が反応しきれていない (左)

ナノ結晶の場合は β -Cu₂Se (赤) が全て MgSe と Cu になっている (右)

4-2 β -Cu₂Se のナノ結晶 (β -Cu₂Se-nano) の合成

β -Cu₂Se-nano の合成は先行研究による合成手法を参考にした²⁾。Se 粉末 (高純度化学社製) 150 mg、水酸化ナトリウム (和光純薬社製) 5 g を 50 ml ナスフラスコに入れ、蒸留水 20 ml に溶かした後オイルバスに浸け摂氏 90 度に保った。30 分程すると溶液の色が赤黒く変化した。そこに硝酸銅(II)三水和物 (和光純薬社製) 181 mg を蒸留水数 ml に溶かしながら加え、オイルバスの設定温度を摂氏 150 度にした後、攪拌しながら 5 時間保った。得られた粉末を沸騰しない程度に熱したエタノール、蒸留水で洗い濾過した後真空乾燥した。

下図に合成した β -Cu₂Se-nano の X 線回折パターンを載せる。これを見ると全てのピークが報告されている構造のピーク³⁾と一致しており単相であることが確認された。それぞれのピークはブロードであるが、これは粒径が小さいからであると考えられる。

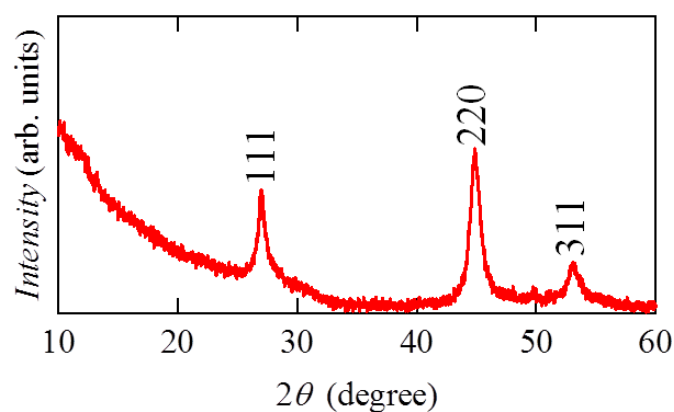
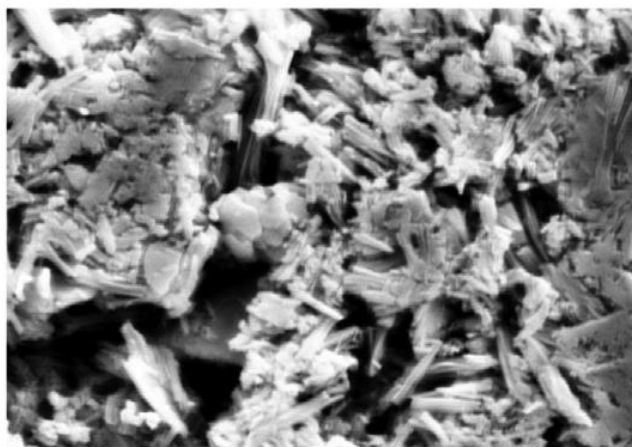


図 4-3 β -Cu₂Se-nano の X 線回折パターン

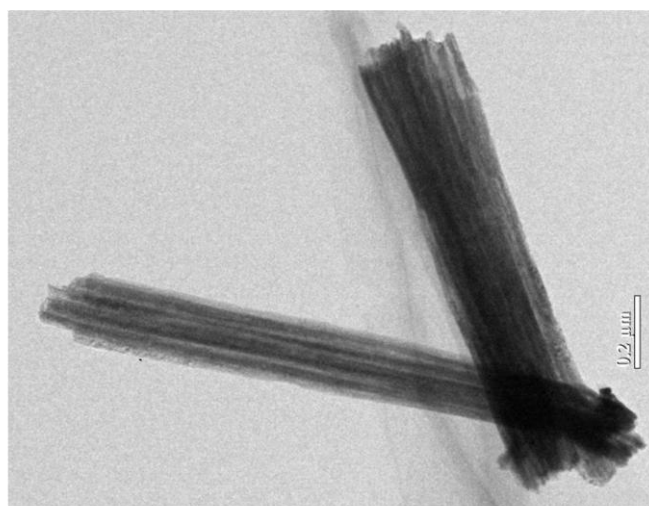
4-3 SEM、TEM による試料の粒径、形態の観察

粒径や形態の確認のため SEM および TEM により合成した β -Cu₂Se-nano 試料の観察を行った。図 4-4 が SEM による観察像、図 4-5 が TEM による観察像である。これらを見ると合成された β -Cu₂Se-nano はワイヤーのようなモルフォロジーをしており、幅は 100 ~ 200 nm、長さは約 1 ~ 2 μ m であることがわかり、ナノ結晶の合成に成功していることがわかった。



↔ 1 μ m

図 4-4 SEM による β -Cu₂Se-nano 試料の観察像



500 nm
↔

図 4-5 TEM による β -Cu₂Se-nano 試料の観察像

4-4 β -Cu₂Se-nano の電池特性

β -Cu₂Se-nano の電池特性を調べる為に第3章同様にコインセルを組み、充放電サイクルを行った。得られた充放電曲線を図4-6に載せる。途中で測定が止まってしまったため第4回までしか測れていない。第1回放電容量が 260 mAhg⁻¹ と若干大きく出たがこれは表面の再構成等の副反応であると考えている。第2回～第4回では容量は安定し、220 mAhg⁻¹ を得た。理論容量が 260 mAhg⁻¹ であるので正極にした β -Cu₂Se-nano の内 85% をディスプレイメント反応に使えているということである。 β -Cu₂Se- μ が理論値の 45% だったことを考えると 45 → 85% と大きく改善することに成功した。容量の推移のグラフも図4-7に載せたが容量の減衰は第4サイクルまででは見られていない。

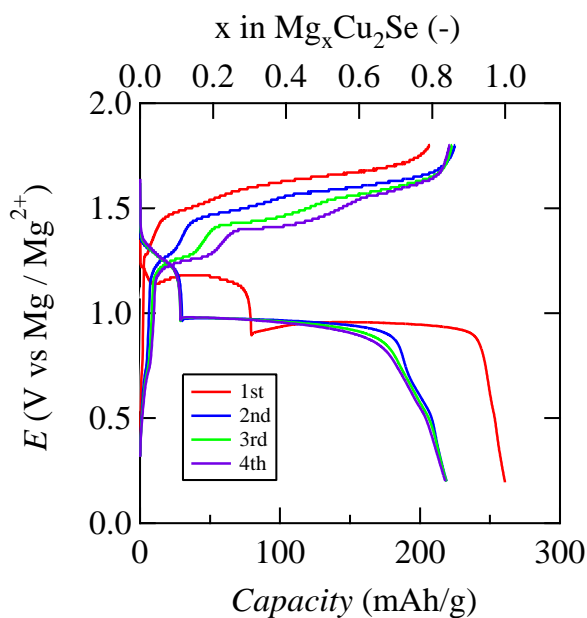


図4-6 β -Cu₂Se-nano の充放電曲線

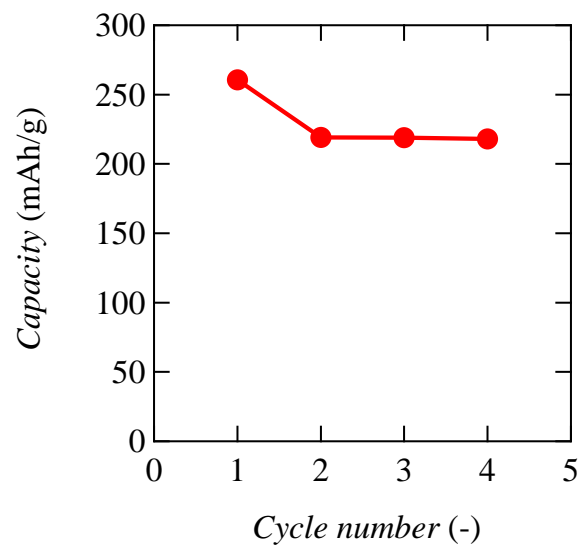


図 4-7 β -Cu₂Se-nano 電気容量の推移

4-5 第4章のまとめ

第3章で得られた $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ の平均容量が約 120 mAhg^{-1} を理論容量 260 mAhg^{-1} に近づけさらに大きな電気容量を得ることを目的とした。 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ ナノ結晶化することにより非常に拡散の遅いマグネシウムイオンの拡散距離を短くすることでより大きな容量を得ることを試みた。 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se-nano}$ の単相合成に成功し、SEM, TEM によりサイズも 100 nm のオーダーであることが確かめられた。コインセルにし充放電試験を行ったところ容量は理論容量の 85% である 220 mAhg^{-1} まで飛躍的に改善された。

参考文献

- [1] E. Levi *et al.*, *Chem. Mater.* **22** 860 (2010)
- [2] J. Xu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **19** 1759 (2009)
- [3] K. Yamamoto *et al.*, *J. Solid State Chem.* **93** 202 (1991)

第5章 ht-Cu_{1.8}S の電池特性

第3, 4章にて β -Cu₂Se は新規マグネシウム二次電池正極材料であること、マグネシウム二次電池正極材料として最初のディスプレイメント反応型正極材料であることがわかった。本章では次なる新規マグネシウム二次電池正極材料を見つけるべく ht-Cu_{1.8}S にて開発を行った。ht-Cu_{1.8}S は β -Cu₂Se と比較すると Se のような有毒元素を含んでおらずより応用に適していると言える。ht-Cu_{1.8}S のナノ結晶を合成し電池特性を調査した。その結果、ht-Cu_{1.8}S も新規マグネシウム二次電池正極材料であることがわかった。

充放電前後の正極材料の粉末 X 線回折測定から ht-Cu₂S もディスプレイメント反応に則って二次電池動作していることが示唆された。また、ht-Cu₂S という超イオン伝導体でかつ軟らかい塩基 S を含んでいるが S は f.c.c. 格子を組んでいない物質の電池特性と ht-Cu_{1.8}S の電池特性を比較することにより S が f.c.c. 格子を組んでいること (ディスプレイメント反応を起さること) が可逆的充放電を可能にする鍵となるファクターであることがわかった。

5-1 ht-Cu_{1.8}S ナノ結晶の合成

ここでは目的物質のナノ結晶合成について述べる。2種類のナノ結晶合成に成功した。一方は直径数百ナノメートル球状でありこれを ht-Cu_{1.8}S-ns (nano sphere の略)もう片方は第4章で見たものと同じようなワイヤー状の形態でありこれを ht-Cu_{1.8}S-nw (nano wire)と呼ぶ。

5-1-1 ht-Cu_{1.8}S-ns の合成と同定

ht-Cu_{1.8}S-ns の合成にあたっては先行研究のソルボサーマル法による合成例を参考にした^[1]。酢酸銅(I)一水和物 (和光純薬社製) 119.8 mg、チオ尿素 (和光純薬社製) 91.3 mg、ピリジン (和光純薬社製) 56 ml、蒸留水 4.8 ml を攪拌子と共にテフロン加工されたステンレス製高圧合成用容器に入れ、オイルバスに浸け摂氏 120 度で 20 時間保った。黒色の粉末を遠心分離機 (4000 rpm、5 分) で回収し蒸留水、エタノールで洗浄した。ガラスオーブンで真空引きしながら摂氏 80 度に保って一晚乾燥させた。その後、得られた粉末とエチレングリコール (和光純薬社製) 60 ml と共に先程の高圧合成用容器に入れ、オイルバスに浸け摂氏 200 度で 60 時間保った。遠心分離機 (4000 rpm、5 分) で回収しメタノールで洗浄し、室温にて真空乾燥を行った。

合成した ht-Cu_{1.8}S-ns の X 線回折パターンを図 5-2 に載せる。これを見ると全てのピークが報告されている構造のピーク^[3]と一致しており単相であることが確認された。それぞれのピークはブロードであるが、これは粒径が小さいからであると考えられる。

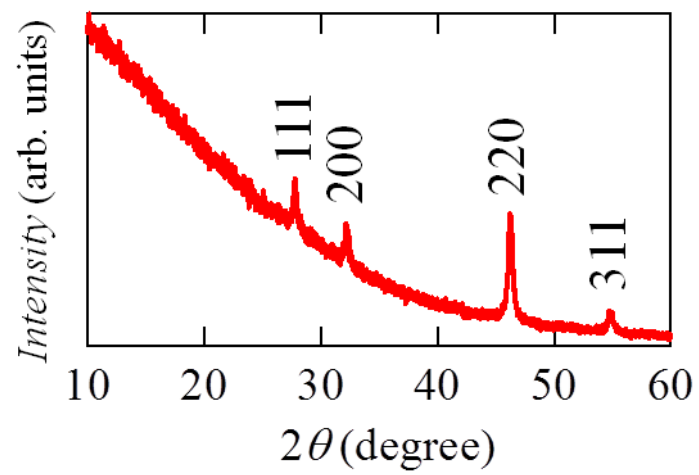


図 5-2 ht-Cu_{1.8}S-ni の X 線回折パターン

5-1-2 ht-Cu_{1.8}S-nw の合成と同定

ht-Cu_{1.8}S-nw の合成は先行研究にある液相合成による合成例^[2]を参考にした。50 ml ナスフラスコに硫黄粉末（高純度社製）64.2 mg、水酸化ナトリウム（和光純薬社製）4 g、蒸留水 25 ml を攪拌子と共に入れオイルバスに浸け摂氏 100 度で 30 分程度攪拌を行った。液体の色が黄色く変化したところで硝酸銅(II)三水和物（和光純薬社製）181 mg を蒸留水数 ml に溶いてナスフラスコに投入した。その後オイルバスの温度を摂氏 190 度に 6 時間保った。得られた固体を蒸留水、エタノール、希塩酸で洗浄し一晩真空乾燥を行った。

合成した ht-Cu_{1.8}S-nw の X 線回折パターンを図 5-3 に載せる。これを見ると全てのピークが報告されている構造のピーク^[4]と一致しており単相であることが確認された。それぞれのピークはブロードであるが、これは粒径が小さいからであると考えられる。

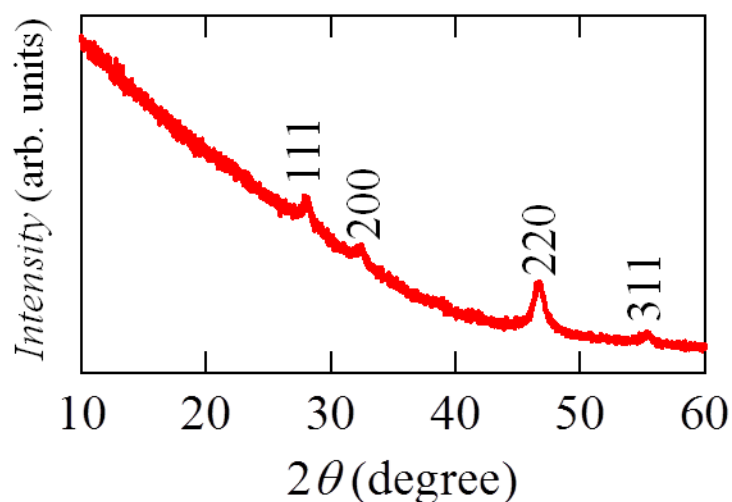


図 5-3 ht-Cu_{1.8}S-nw の X 線回折パターン

5-2 SEM、TEMによる観察

合成した試料の粒径やモルフォロジーを調査するために SEM、TEM を用いて試料の観察を行った。

5-2-1 ht-Cu_{1.8}S-ns の観察

図 5-4 に ht-Cu_{1.8}S-ns の SEM 像(1)、TEM 像(2)を載せる。これらの観察像から微細な結晶が集まって直径 500 nm 程度の球状のモルフォロジーを取っていることがわかった。

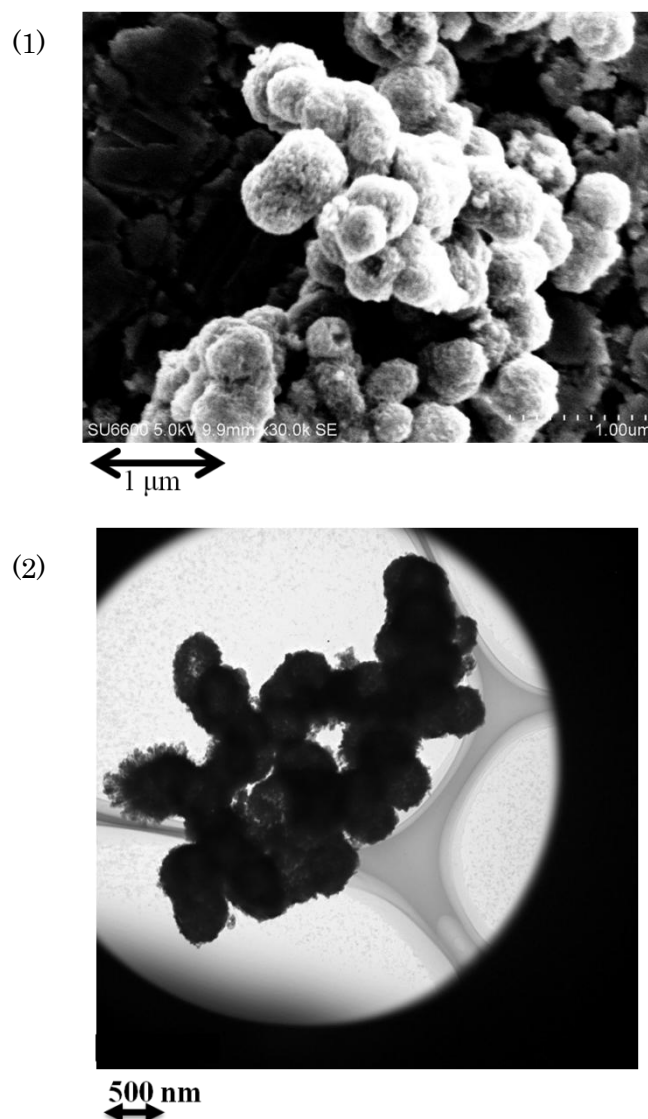


図 5-4 ht-Cu_{1.8}S-ns の SEM 像(1)、TEM 像(2)による観察像

5-2-2 ht-Cu_{1.8}S-nw の観察

図 5-5 に ht-Cu_{1.8}S-nw の SEM 像(1)、TEM 像(3)を載せる。これらの観察像から幅約 200 nm、長さ数 μm のワイヤー状のモルフォロジーを取っていることがわかった。また(2), (4)に載せた $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ の観察像と比べるとほとんど同じ粒径、モルフォロジーであった。第 2 章、第 3 章で見たように電気容量は粒径により大きく変わるが、このようにほぼ同じ粒径、モルフォロジーなら ht-Cu_{1.8}S と $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ の物質固有な電気容量の比較が行えると考え、次節で比較を行った。

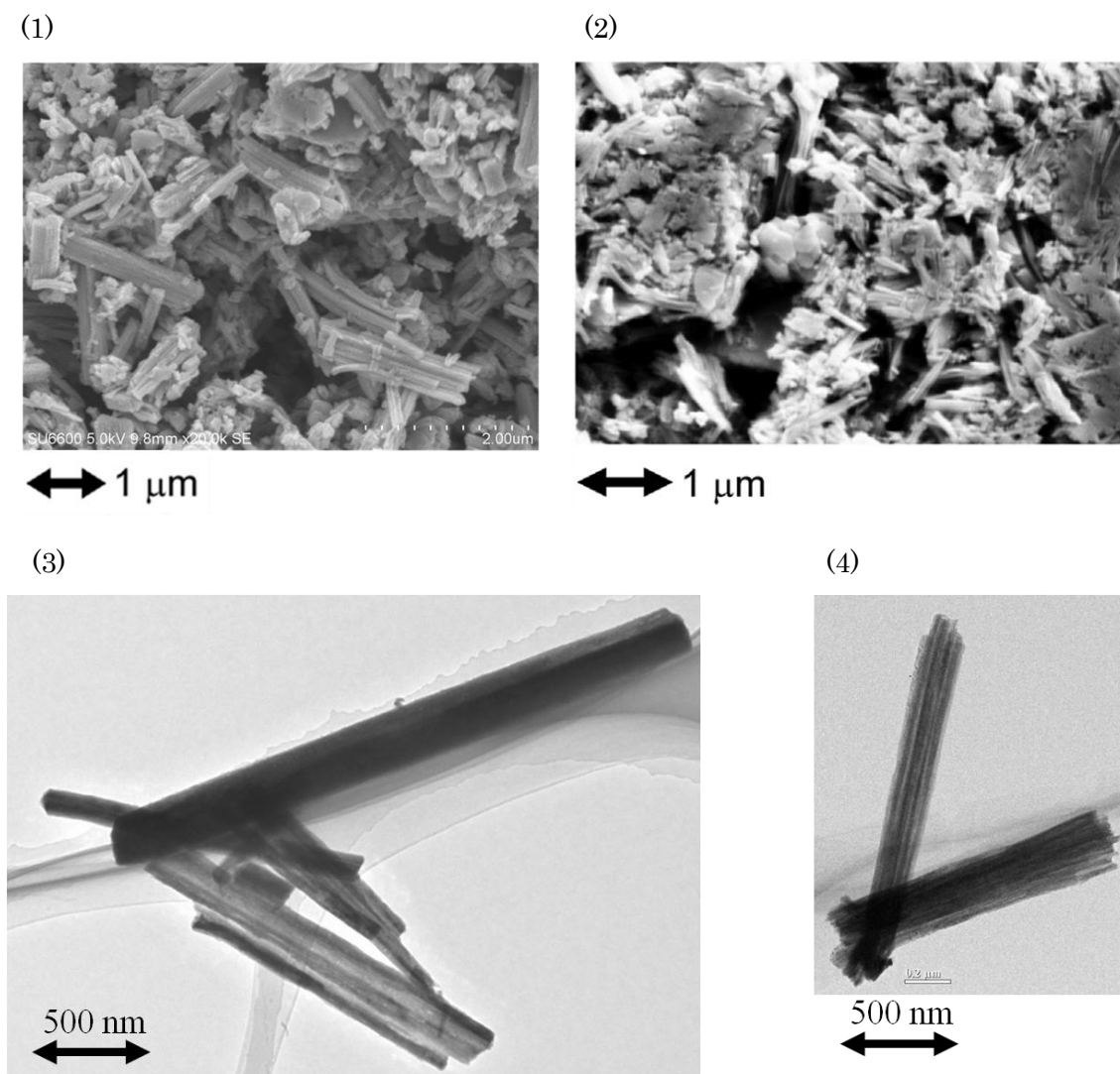


図 5-5 ht-Cu_{1.8}S-nw、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ -nano の SEM、TEM による観察像

(1), (3)はそれぞれ ht-Cu_{1.8}S-nw の SEM, TEM 像、(2), (4)はそれぞれ $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ -nano の SEM, TEM 像である。粒径、モルフォロジー共にほとんど同じであることがわかる。

5-3 サイクリックボルタンメトリー測定

ht-Cu_{1.8}S が可逆的な酸化還元反応を示すかどうか調べるためにサイクリックボルタンメトリー測定を行った。正極は AB、PTFE と混合した ht-Cu_{1.8}S-nw を W メッシュに圧着したものを、0.25 mol dm⁻³ Mg(AlCl₂EtBu)₂/THF 電解液の中で電位掃引速度 0.5 mV/sec でそれぞれまたは -1.6 ~ -0.3 V の範囲で 5 サイクルさせた。得られたサイクリックボルタモグラムを図 5-6 に載せる。-1.3 V 付近に還元ピークが -0.6 V、-0.8 V 付近に酸化ピークが現れていることがわかる。この結果から ht-Cu_{1.8}S は可逆的酸化還元が可能であることが確認された。

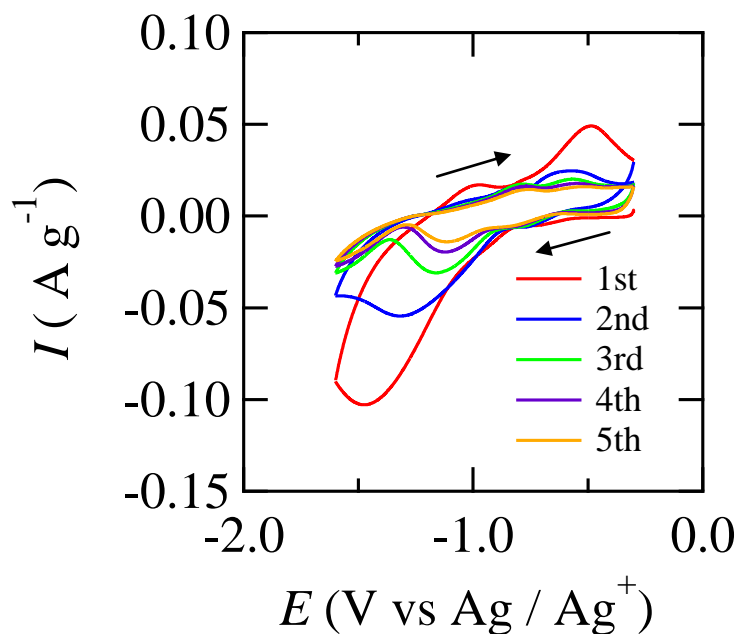


図 5-6 ht-Cu_{1.8}S の Mg(AlCl₂EtBu)₂/THF 電解液中での CV 測定の結果
-1.3 V 付近に還元ピークが -0.6 V、-0.8 V 付近に酸化ピークが見られた。

5-4 充放電測定による電池特性の評価

ht-Cu_{1.8}S-ns 及び ht-Cu_{1.8}S-nw の電池特性を調べるために 2032 型コインセルを組み充放電測定を行った。実験条件は第 3,4 章とほぼ変わらないが集電体を SUS304 から W に代えた。理由は集電体が溶解しないように SUS304 は 1.8 V までしか使用していなかったのだが、Cu_{1.8}S ではカットオフ電位を 1.8 V にすると十分な容量が得られなかった。そこで 2.0 V まで電気化学的に安定している W に変更した。また用いた電流密度は第 3,4 章で用いた 5 mA g⁻¹ よりも大きい 10 mA g⁻¹ であった。一般に電流密度が大きいほどマグネシウムイオンの拡散が追従できず電気容量は小さくなる (第 3 章、図 3-9 参照)。

充放電試験を行った結果 ht-Cu_{1.8}S-ns 及び ht-Cu_{1.8}S-nw も可逆的に充放電可能であることがわかった。放電過程での電位はおよそ 1.1 V、充電過程の電位は 1.6 ~ 2.0 V であることがわかった。ht-Cu_{1.8}S-ns については第 13 サイクルまで、ht-Cu_{1.8}S-nw については第 15 サイクルまで充放電を繰り返すことに成功した。図 5-7 にそれぞれ第 10 サイクルの ht-Cu_{1.8}S-ns 及び ht-Cu_{1.8}S-nw の充放電曲線を、図 5-8 にそれぞれの放電過程の電気容量の推移を載せる。これを見ると ht-Cu_{1.8}S-nw が約 130 mAhg⁻¹、ht-Cu_{1.8}S-ns が約 160 mAhg⁻¹ という容量を持つことがわかった。この値はマグネシウム二次電池のプロトタイプ正極材料 Mo₆Q₈ (Q = S or Se) の容量 100 ~ 110 mAhg⁻¹ と比べると十分に大きいことがわかる。この実験から ht-Cu_{1.8}S-ns 及び ht-Cu_{1.8}S-nw がプロトタイプ正極材料 Mo₆Q₈ 以上の電気容量を持つ新規マグネシウム二次電池正極材料であることがわかった。

また、ht-Cu_{1.8}S-nw と同条件の電流密度 10 mA g⁻¹ で β-Cu₂Se-nano を充放電サイクルさせその電気容量の比較を行った。図 5-8 を見ると第 15 サイクルでの放電容量が ht-Cu_{1.8}S-nw では約 130 mAhg⁻¹、β-Cu₂Se-nano では約 60 mAhg⁻¹ であった。前節で述べたように両者の粒径はほとんど等しくこれらの電気容量の比較することは ht-Cu_{1.8}S、β-Cu₂Se という物質の固有な電気容量を比較することに等しいと考えられる。これにより、ht-Cu_{1.8}S は β-Cu₂Se より大きな電気容量を持つと言える。それぞれの物質が 100 % 反応仕切った時の g あたりの電気容量の理論値は次の式

$$(\text{理論容量}) = 2 \times 1000 \times 96500 \div 3600 \div (\text{分子量})$$

と表せる。つまり、分子量が小さいほど理論容量は大きくなる。実際に分子量を入れて計算を行うと ht-Cu_{1.8}S、β-Cu₂Se の理論容量はそれぞれ 260 mAhg⁻¹、366 mAhg⁻¹ である。従って、分子量のより小さい ht-Cu_{1.8}S の電気容量が大きかったと考えられる。

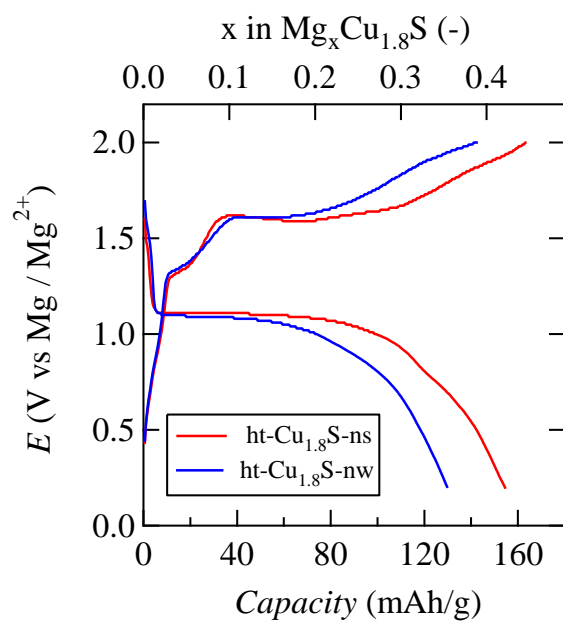


図 5-7 ht-Cu_{1.8}S-ns 及び ht-Cu_{1.8}S-nw の充放電曲線

赤線が ht-Cu_{1.8}S-ns で青線が ht-Cu_{1.8}S-nw のものである。共に第 10 サイクル目のものを載せた。

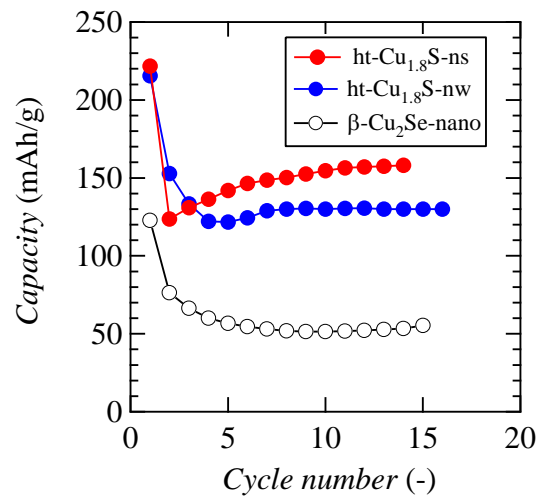
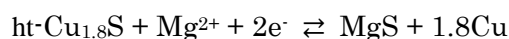


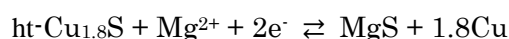
図 5-8 ht-Cu_{1.8}S-ns、ht-Cu_{1.8}S-nw 及び β-Cu₂Se-nano のサイクル毎の放電容量の推移
 初回の容量が大きいのは試料の表面反応などの副反応と考えられる。十数サイクルした後
 ht-Cu_{1.8}S-ns は約 160 mAhg⁻¹、ht-Cu_{1.8}S-nw は約 130 mAhg⁻¹であった。ht-Cu_{1.8}S-nw と
 β-Cu₂Se-nano を比較すると ht-Cu_{1.8}S-nw の方が大きかった。

5-5 充放電前後の正極の X 線構造解析

ここでは新規マグネシウム二次電池正極材料 ht-Cu_{1.8}S が二次電池として動作するメカニズムを調べる。想定しているディスプレイメント反応



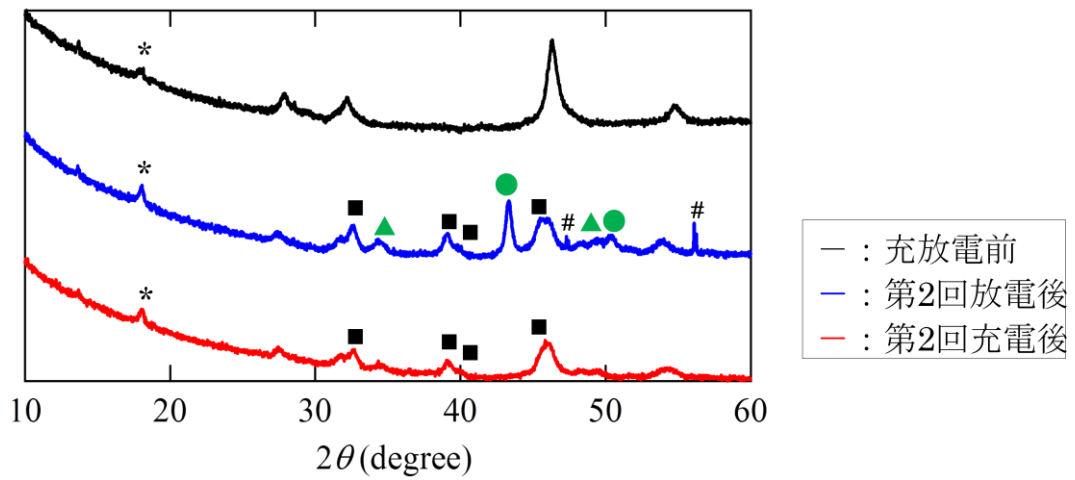
が実際に起こっているのかを 3-5-1 項と同様の手法で調べていく。用いた試料は ht-Cu_{1.8}S-ns である。充放電前、第 2 回放電後、第 2 回充電後の正極の X 線回折測定を行い比較した。結果を図 5-9 に載せる。まず充放電前の正極（黒線）の X 線回折パターンは 18 度付近の結着剤として混ぜ込んである PTFE 以外全て ht-Cu_{1.8}S に起因するものだった。次に放電後の回折パターンを見るとまず、想定どおりに Cu 及び MgS のものが見られた。Cu 及び MgS の回折ピークは充電後（赤線）では消えており予想しているディスプレイメント反応



が起こっていることが示唆される。

ただ、第 3 章の場合と異なり充電後の回折パターンでは正極材料 ht-Cu_{1.8}S のパターンが復活しているようには見えない。これはリチウムイオン電池のコンバージョン反応型正極材料 CoO^[5]やマグネシウム二次電池のコンバージョン反応型正極材料 CoS^[6]に関する先行研究で類似の現象が見られており、充電過程で再び現れるはずのピークが現れないのはアモルファスとして生成しているからだと説明されている。本実験でも ht-Cu_{1.8}S はアモルファスとして生成しており、ディスプレイメント反応が起こっていると考えている。

次に不純物についての説明であるが ■ で示したのは Cu₂S-tetragonal^[7] という相であることがわかっている。ht-Cu_{1.8}S と Cu₂S-tetragonal の結晶構造を図 5-10 に載せる。これを見ると両物質ともに硫黄の f.c.c. 格子をもっており、3-5-2 項で述べたように構造の類似性から不純物 Cu₂S-tetragonal が生成しやすいのだと考えている。また # で示したマグネシウムは、この充放電試験のみ誤って電位の下限を 0 V（デフォルトは 0.2 V）と設定してしまったため 0 V 付近でマグネシウムが析出してしまったためである。



●: Cu, ▲: MgS (不純物 : *: PTFE, #: Mg, ■: Cu₂S-tetragonal)

図 5-9 ht-Cu_{1.8}S-ns の充放電前後の正極の X 線回折パターン
黒線が充放電試験前、青線が第 2 回放電後、赤線が第 2 回充電後のものである。

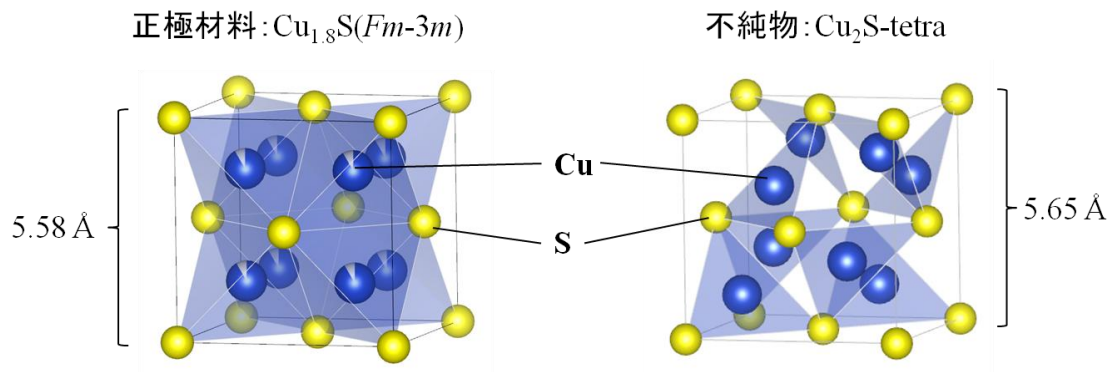


図 5-10 正極材料 ht-Cu_{1.8}S と不純物 Cu₂S-tetragonal の構造の比較
両物質共に (歪んだ) 硫黄の f.c.c. 格子を共通して持っている[7]。

5-6 ht-Cu₂S との比較

本研究はディスプレイメント反応に着目し正極材料の開発を行ってきたが、この節ではその方針が妥当であったかどうか評価したい。 β -Cu₂Se や ht-Cu_{1.8}S を開発する際、①カルコゲン元素が f.c.c.格子を組んでいることによりディスプレイメント反応が期待できること、②イオン伝導性が高いこと、③軟らかい塩基を含んでいることからこれらの物質を選定した。ここでは f.c.c.格子はないが、イオン伝導性が高く軟らかい塩基を含む ht-Cu₂S という化合物の電池特性を調べ f.c.c.格子の有無即ちディスプレイメント反応を行うかどうか電池特性にどのような影響を与えるか調査したい。

5-6-1 ht-Cu₂S の性質、結晶構造

ht-Cu₂S の結晶構造を図 5-11 に載せる。銅のサイトは図 5-11 (2)に載せた四面体サイトと図 5-11 (3)に載せた三角形サイトの 2 種類である。ht-Cu₂S における硫黄は f.c.c.格子ではなく六方最密充填構造と取っている。また、この物質は超イオン伝導体としても報告されている^[8]。

ht-Cu_{1.8}S との性質の違いを表 5-1 にまとめた。両物質の主な違いは f.c.c.格子の有無であり、両物質の電池特性を評価することで f.c.c.格子の有無がどのような影響を与えるのか評価できると考えられる。

	f.c.c.格子	超イオン伝導体	軟らかい塩基
ht-Cu _{1.8} S	○	○	○
ht-Cu ₂ S	×	○	○

表 5-1 ht-Cu_{1.8}S と ht-Cu₂S の性質の比較

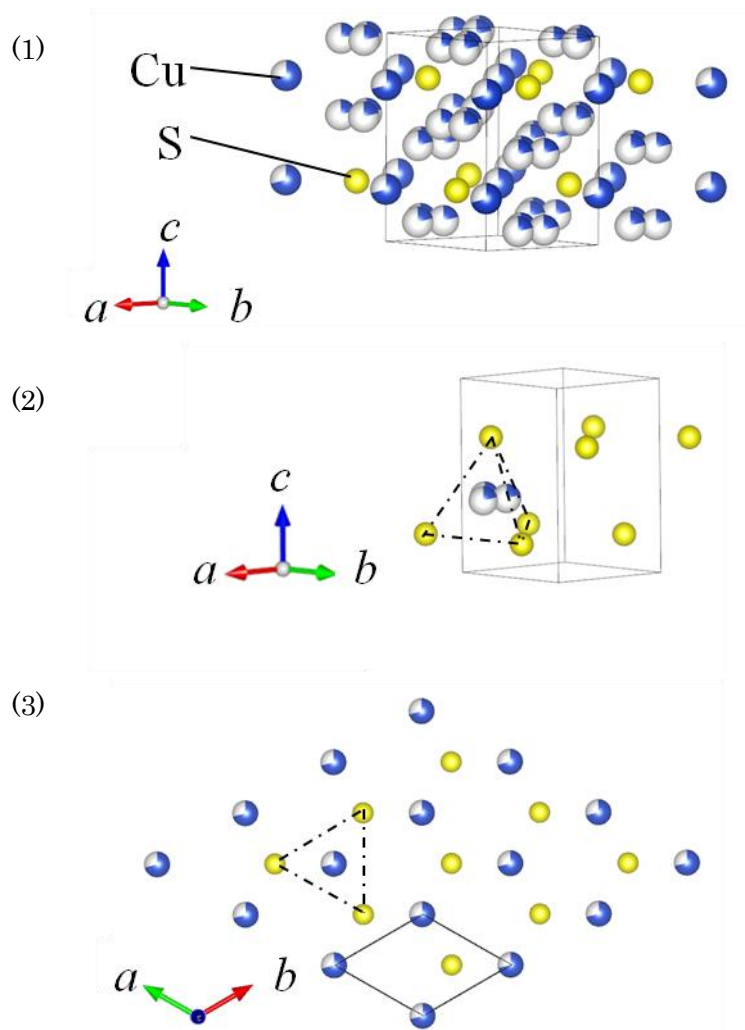


図 5-11 ht-Cu₂S の結晶構造

(1)は全体の結晶構造であり、(2), (3)はそこからそれぞれ銅の四面体サイト及び三角形サイトをわかりやすく抽出した模式図である。空間群は $P63/mmc$ であり、格子定数は $a = b = 3.959 \text{ \AA}$, $c = 6.784 \text{ \AA}$ 。硫黄は六法最密格子を組んでいる^[8]。

5-6-2 ht-Cu₂S の合成、評価

ht-Cu₂S の合成を液相合成により行った。無水酢酸銅(II) (和光純薬社製) 1.6 mmol、トリ-n-オクチルフォスフィン (関東化学社製) 10 mmol、1-オクタデセン (関東化学社製) 80 ml を 3 又フラスコに入れ窒素雰囲気にした後、オイルバスに浸け摂氏 100 度で 1 時間加熱した。その後摂氏 175 度に温度を上げ、シリンジを用いてドデカンチオール 1-ドデカンチオール (関東化学社製) 16 mmol を投入、さらに 10 分後にオイルバスを摂氏 230 度にし 1 時間保った。沈殿物をエタノール、トルエンを 1:1 で混合した液体を用いて遠心分離(4000 rpm, 5min) にて回収した。

得られた試料の粉末 X 線回折測定を行い、合成の成功を確認した (図 5-12)。また、TEM を用いて粒径、モルフォロジーを評価した結果合成した試料は六角形のプレート状であり、粒径は数十 nm から 100 nm 程度であることがわかった (図 5-13 参照)。これは 5-2-2 に載せている ht-Cu_{1.8}S-nw の粒径以下である。正極材料の粒径が小さいほど Mg イオンの拡散距離は短くなるので大きな電気容量を得るのに有利である。従って、粒径の小さな ht-Cu₂S の方が大きな電気容量を得るのに有利であると言える。

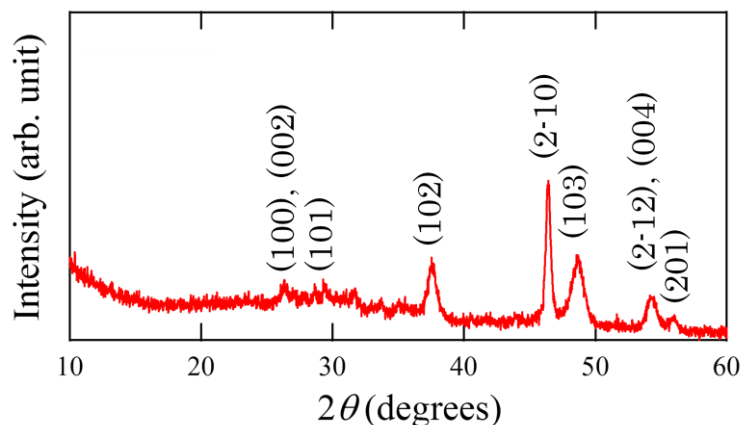


図 5-12 ht-Cu₂S の粉末 X 線回折パターンと指数付け

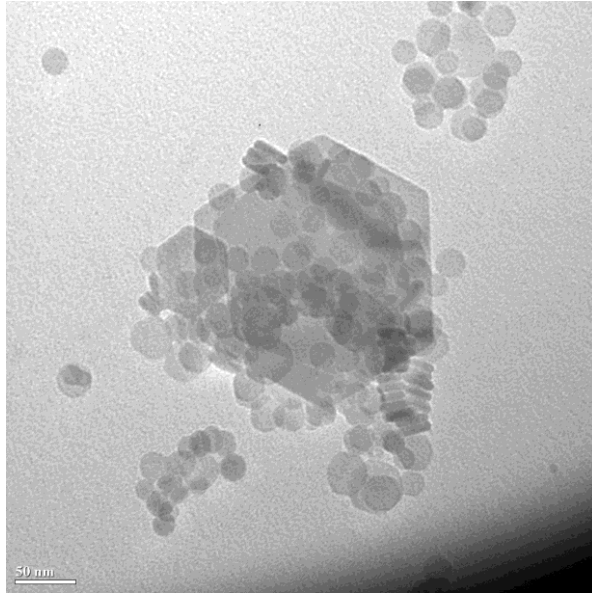


図 5-13 ht-Cu₂S の TEM 像

5-6-3 ht-Cu₂S の電池特性

得られた試料の充放電試験を ht-Cu_{1.8}S と同条件で行った。電気容量のサイクル毎の推移を図 5-14 に載せる。これを見ると ht-Cu₂S の電気容量は非常に小さいことがわかる。第 10 サイクルの電気容量はおよそ 1 mAhg⁻¹ であり、ほとんど可逆的に充放電しないことがわかった。ht-Cu₂S と ht-Cu_{1.8}S の性質の主な違いは f.c.c. 格子の有無であり、f.c.c. 格子があること（ディスプレイスメント反応が起こりやすいこと）が可逆的に充放電する鍵になっているのではないかと考えられる。

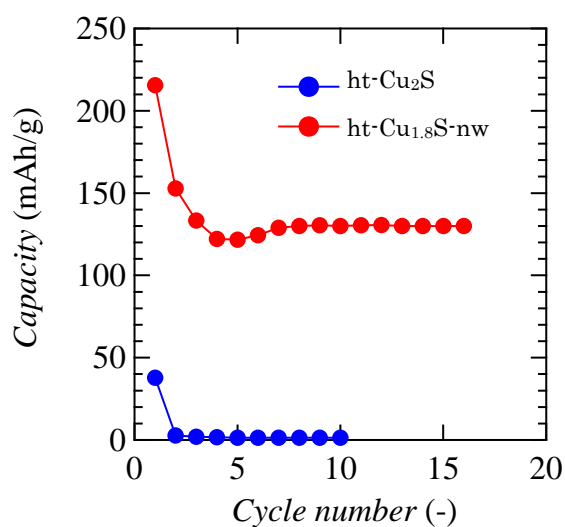
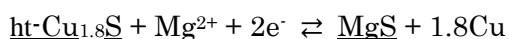


図 5-14 ht-Cu₂S と ht-Cu_{1.8}S-nw の電気容量の比較

5-7 第5章のまとめ

第3、4章で開発を行った $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ は実際の応用を考えると毒性元素である Se を含んでいるのがネックである。そこで毒性の少なく、かつディスプレイメント反応が期待できる $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ においてマグネシウム二次電池正極材料の開発を行った。 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S-ns}$ 及び $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S-nw}$ という2種類のナノ結晶を作り電池特性を評価した。それぞれ二次電池動作が可能であり、電気容量は 160 mAhg^{-1} あるいは 130 mAhg^{-1} とプロトタイプ正極材料 Mo_6Q_8 以上の電気容量を持つ新規マグネシウム二次電池正極材料であることがわかった。

粒径、モルフォロジーのほぼ等しい $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S-nw}$ と $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ (10 mAhg^{-1} 時) のグラムあたりの電気容量を比較し、 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ は $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ より大きな電気容量を持つことがわかった。充放電前後の正極の X 線構造回折実験から



というディスプレイメント反応が起きていると考えている。図5-15に示したように $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ と MgS の構造類似性から構造・体積変化が抑えられサイクル性が向上していると考えている。

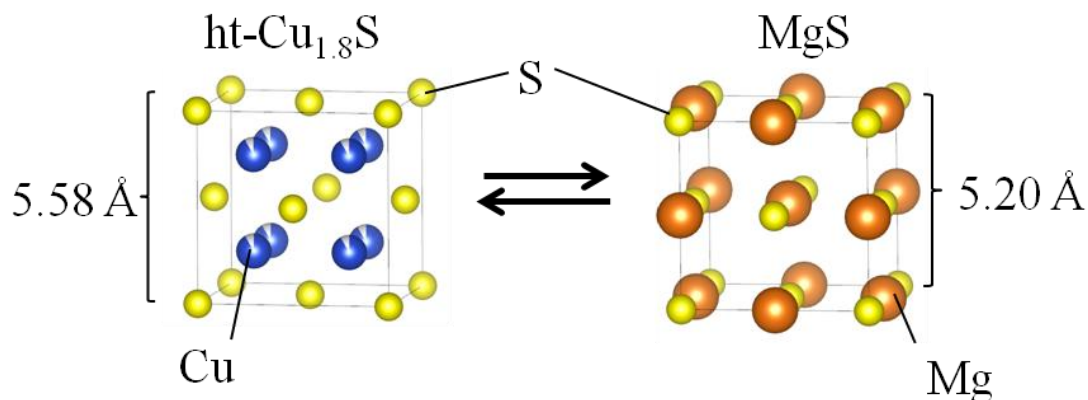


図5-15 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ の電池動作において想定しているディスプレイメント反応両物質共に硫黄の f.c.c.副格子を共通して持っている。

参考文献

- [1] L. Fan *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** 1015 (2009)
- [2] J. Xu *et al.*, *adv. funct. mater.* **20** 4190 (2010)
- [3] K. Yamamoto *et al.*, *J. Sol. State Chem.* **93** 202 (1991)
- [4] D. Aurbach *et al.*, *Nature* **407** 724 (2000)
- [5] P. Poizot *et al.*, *Nature* **407** 496 (2000)
- [6] D. He *et al.*, *J Power Sou.* **294** 643 (2015)
- [7] A. Janosi *et al.*, *Acta Cryst.* **17** 311 (1964)
- [8] R. cava *et al.*, *Sol. State Ion.* **5** 501 (1981)

第6章 本研究のまとめ

本研究は現行のリチウムイオン電池に比べ、より安価で安全、高容量が期待される次世代二次電池、マグネシウム二次電池の正極材料開発に取り組んだ。より広い範囲で物質探索を行うため従来の挿入型における開発を離れ、コンバージョン反応・ディスプレイメント反応型における開発に着目した。ディスプレイメント反応に期待できること、イオン伝導度が高いこと、軟らかい塩基を持つことから $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ と $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ を合成し、電池特性を評価した。その結果これらの物質が新規マグネシウム二次電池正極材料であるということを見出した。これらの正極材料の二次電池動作機構はディスプレイメント反応という構造・体積変化の抑えられる反応であり、これによりサイクル性が向上していると考えている。本研究はディスプレイメント反応により動作する正極材料をマグネシウム二次電池で初めて発見した。

本研究において開発した正極材料の電池特性とリチウムイオン電池 (LIB)、ナトリウムイオン電池 (SIB)、マグネシウム二次電池 (MB) 先行研究において報告されている電池特性を図 6-1 にまとめた。リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池と比べ電気容量の観点では同等以上の値を得たが電位の観点では大きく劣った。マグネシウム二次電池正極材料の中では比較的優れている性能を示したが最も容量が大きいものの一つである酸化バナジウムキセロゲル ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) には容量、電位共に及ばなかった。また本研究で充放電試験を行う際に用いた電流密度は実用化の観点では非常に小さい。例えば第 5 章で述べた $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ は本研究の条件で充電すると約 13 時間もかかってしまう。実用化を考えるとより大きな電流密度下でも動作できることが望ましい。以下に残された課題とその解決指針を述べる。

電気容量を大きくする (理論容量に近づける)、充電時間を減らす—例えば第 5 章で述べた $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ -ns では得られた電気容量は理論容量の 45% に留まった。理論値は 366.3 mAhg 電気容量でありまだ大きくできる余地はある。電気容量を大きくするためのアプローチとして最も有力であるのは粒径を小さくすることである。本研究の 3 章、4 章で得られた容量を比較すると粒径を小さくすることのインパクトが大きいことはわかる。先行研究によると $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ では粒径 20 nm 程度のものが合成可能である^[7]。また、類縁化合物 Ag_2Se においては合成方法を工夫することで粒径を 2nm 程度まで落とすことも可能であると報告されている^[8]。 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ もこのような先行研究の合成条件を参考にし工夫すれば、さらに粒径の小さな結晶の合成が可能となりより大きな電気容量が得られると考える。また粒径を小さくすることは充電時間を減らす観点でも有用である。このようなアプローチを用いることで本研究で得られた結果は本質的に改良していけると考えられる。

また本質とは外れるが電解液の電位窓を広げることも電気容量を増やす要因となる。本研究では充電電位の上限を 2 V としたが、上限がより大きな電荷を充電できるため電位窓の上限がより高い電解液を用いればさらに大きな電気容量が得られると考えられる。

過電圧を小さくする—過電圧（充電曲線と放電曲線の電位差）が大きいと充電に必要な電力と放電できる電力にギャップが生じ、エネルギー効率の観点から不利である。これも粒径を小さくすることで解決していけると考えられる。大きな過電圧が生じる理由としてはマグネシウムイオンの拡散が遅いため、印加された電流の電子の速さに追従できていないからであるが正極材料の粒径を小さくし、マグネシウムイオンの拡散距離を短くすることで過電圧は小さくなると考えられる。実際第 3 章、第 4 章の充放電曲線を比べるとその傾向が見られており、この方向である程度改良できると考えられる。

電位を高くする—電位は粒径やモルフォロジーというより物質に依るところが大きい。本研究で得られた性能を電位の観点で改善していくことは難しいと思われる。ではより電位の大きな正極材料を得るためにどのような物質をターゲットにしていけばよいかというと電子の化学ポテンシャルの低い（負極との化学ポテンシャル差が大きい）酸化物である。しかし、第 1 章で述べた通り、**HSAB** 則の観点から見ると酸素は硬い塩基であり硬い酸であるマグネシウムと強い結合を形成しやすく不利になってしまう。このような効果を緩和させられると考えられるアプローチとして $d-p$ 混成に着目したものがある。一般に電子軌道のエネルギーが近いほど強く混成し、混成軌道を形成する。従って、正極材料を構成する遷移金属とアニオンの d , p 軌道の準位に近いものを選ぶとより強く混成し遷移金属とアニオン全体に広がった軌道が形成されるため、電子が非局在化するとされている⁹⁾。図 6-2 に遷移金属及びアニオンの軌道準位を載せたが、これによると酸素の軌道準位と近い軌道準位を持つマンガ、鉄、コバルトの酸化物が有効なターゲット物質となると考えられる。

コンバージョン反応・ディスプレイスメント反応を用いた開発において有効なターゲットは数多く存在する。従ってこのような開発方針により今後さらなる高性能な正極材料の発見されていくのではないかと考えている。

本研究の成果は学術雑誌 *Electrochimica Acta* に投稿し掲載されている (Y. Tashiro *et al.*, *Electrochimica Acta* **210** 655 (2016))。

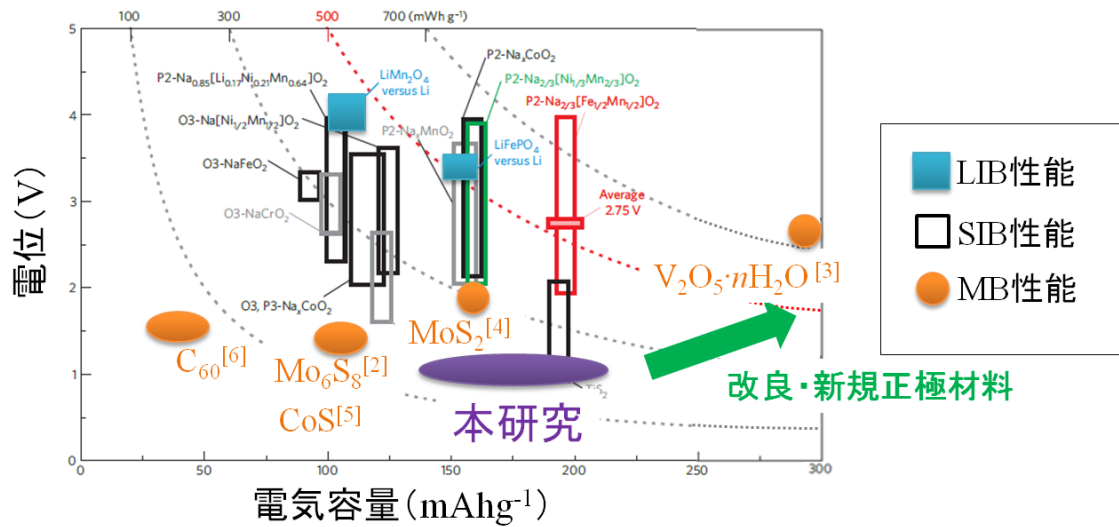


図 6-1 本研究で開発を行った正極材料 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$ の電池特性とリチウムイオン電池 (LIB)、ナトリウムイオン電池 (SIB)、マグネシウム二次電池 (MB) 先行研究において報告されている電池特性の比較^[1-6]

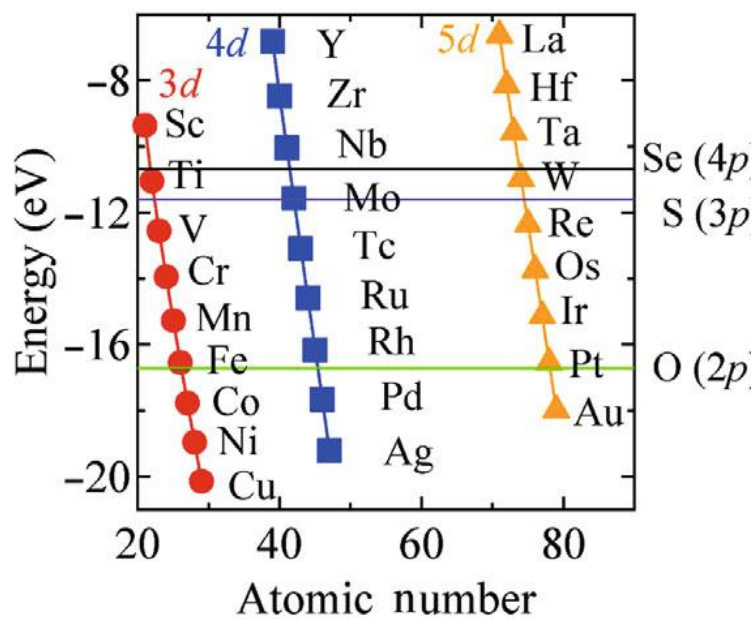


図 6-2 Hartree-Fock 法により計算された各遷移金属、アニオンの HOMO の軌道準位^{[9], [10]}

参考文献

- [1] N. Yabuuchi *et al.*, *Nature Materials* **11** 512 (2012)
- [2] D. Aurbach *et al.*, *Nature* **407** 724 (2000)
- [3] D. Imamura *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **150** A753 (2003)
- [4] Y. Liang *et al.*, *Adv. mater.* **23** 640 (2011)
- [5] D. He *et al.*, *J Power Sou.* **294** 643 (2015)
- [6] R. Zhang *et al.*, *Chem. Commun.* **51** 1108 (2015)
- [7] P. Leidinger *et al.*, *Nanoscale* **3** 2544 (2011)
- [8] T. Hu *et al.*, *Nanotechnology* **15** 415705 (2011)
- [9] Y. Gu *et al.*, *Sci. Rep.* **5** 12486 (2015)
- [10] W. Harrison, *Electronic structure and the properties of solid* [Dover (ed.)] (Dover Publications, 1989)

謝辞

本論文を作成するにあたり多くの方に助けて頂きました。

指導教官である高木教授には学部学生の時から今まで七年間指導して頂きました。高木教授の新奇な物理現象を発見し、学問として構築するために自他共に厳しく、研鑽し合おうとする研究姿勢に多くの事を学ばせて頂いたと思います。厚く感謝申し上げます。

東北大学にてご指導頂いた宮坂研究室の方々には研究だけでなく社会生活についてもたくさんアドバイスを頂きました。宮坂教授には所属の違う私に、宮坂研究室の学生方と分け隔てない熱い指導を頂きました。特に、雑多とも思える研究データの中から何が面白いかを如何に抽出し、シンプルな形にして人に伝えるかを学びました。また素晴らしい実験環境を与えて頂きました。厚く感謝申し上げます。

谷口准教授には実験に関する様々な手法、研究に取り組む姿勢に関するアドバイスやアイデアを頂きました。本研究の遂行へ多大なる尽力をしてくださいました。厚く感謝申し上げます。

高坂助教、関根助教には実験で困った時よく頼らせていただきました。慣れない装置ばかりの研究室でなんとかやってこられたのはお二方のおかげでございます。厚く感謝申し上げます。

秘書の佐藤さんには提出物などでご迷惑をおかけしてしまいました。申し訳ありません。たくさんの就活や生活態度などのアドバイスを頂きました。ありがとうございます。

学生の皆さんにも実験をよく手伝って頂きました。とりわけ福永君には様々な実験でアドバイスを頂きました。またよく話し相手になってくれて、孤独感をあまり感じなくてすみました。ありがとう。

MERITにて共同研究をした井上伊知郎君には本研究のことで重要なアイデアを頂きました。ありがとうございます。

最後に経済的・精神的に支えてくれた家族に感謝します。ありがとうございます。