

## 論文の内容の要旨

論文題目 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

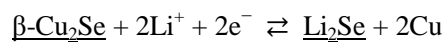
氏名 田代 勇太

### 【研究背景と目的】

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、次世代型二次電池として注目を集めている。本研究はその実用化に向けての最も大きな困難の一つである正極材料の開発を目指した。

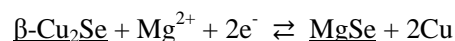
従来の正極材料の開発は挿入型において行われてきたが、今までに正極材料として報告されたものはそれほど多くない。そもそも挿入型の開発の対象となる物質は基本的に結晶構造にマグネシウムイオンが挿入脱離する大きな空隙を持つ化合物から選ばれるために今までは大きな空隙を持つ化合物においてしか開発が成されてこなかった。新規正極材料の発見のためには、空隙を持たない化合物においても開発が行えるタイプの正極材料に着目し広く物質探索を行う必要があると考えた。

本研究が着目したのはディスプレイスメント反応機構に基づいた正極材料の開発である。マグネシウム二次電池においてディスプレイスメント反応型の電極材料の報告は未だないが、リチウムイオン電池等で先行研究がありサイクル性の優れた正極材料になると言われている。ディスプレイスメント反応型正極材料の例として  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  がある<sup>[1]</sup>。この物質は充放電過程で



という可逆的な反応をするが、下線で示した  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  と  $\text{Li}_2\text{Se}$  の構造の類似性が高く、構造・体積変化が抑えられサイクル特性が向上すると言われている (図 1 参照)。

本研究はこれの類推から  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  がマグネシウム二次電池において以下のような反応をするのではないかと考え注目した。



この時、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  と  $\text{MgSe}$  の構造の類似性も高くサイクル特性の優れた正極材料が得られると考え、マグネシウム二次電池正極材料として開発を行った (図 2 参照)。同様の理由で  $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$  という物質もディスプレイスメント反応が期待できるためこの物質での開発も行

った。

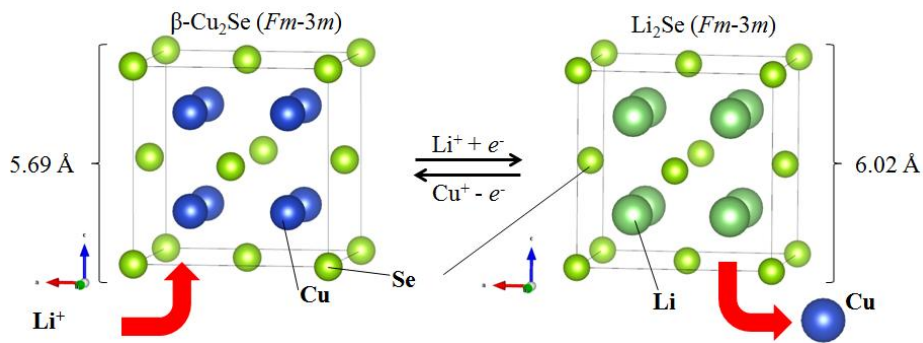


図1  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  におけるディスプレイacement反応の例  
充放電過程を通して  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  と  $\text{Li}_2\text{Se}$  が可逆的に化学変化を起こすが、 $\text{Se}^{2-}$  の f.c.c. 格子は保存され格子定数の変化も大きくないことから構造・体積変化が抑えられている。

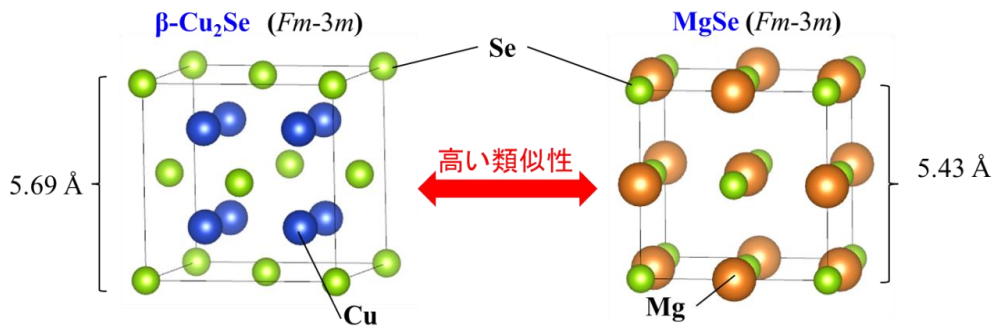


図2  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  と  $\text{MgSe}$  の結晶構造の比較  
 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  と  $\text{MgSe}$  を比較すると両物質には  $\text{Se}^{2-}$  の f.c.c. 格子が共通して存在し格子定数の差も大きくないことから優れたサイクル特性が得られると考えた。

### 【実験手法】

ソルボサーマル合成法や液相合成法により目的物質のマイクロ結晶あるいはナノ結晶を合成した。リガク Ultima IV により粉末 X 線回折測定(Cu-K $\alpha$  線)を行い、単相合成の成功を確認した。試料のおよその粒径やモルフォロジーの確認の為に走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。

そうして合成、評価された試料を正極とし、負極に Mg リボン、電解液に 0.25 mol/dm  $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$  溶液を用い、コイン電池を作製して充放電試験を行うことにより電池特性を評価した。また充放電前後の正極を X 線構造解析することにより電池動作のメカニズムを調査した。

## 【結果と議論】

$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  を電流密度  $5 \text{ mAg}^{-1}$  の定電流を用いて充放電サイクルさせた結果を図3に載せる。 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  は35回にわたって充放電可能であり、二次電池として動作可能であることがわかった。即ち、 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  は新規マグネシウム二次電池正極材料であることが本研究により明らかとなった。図3(a)は充放電曲線である。0.95 V 付近に放電プラトー、1.6~1.7 V 付近に充電プラトーが現れた。充放電における電気容量は  $100 \sim 150 \text{ mAhg}^{-1}$  程度であり、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の電気容量 ( $120 \text{ mAhg}^{-1}$ )と同程度であった<sup>[2]</sup>。図3(b)はサイクル回数毎の電気容量の推移である。 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  は35回のサイクルを経ておよそ  $100 \text{ mAhg}^{-1}$  程度の電気容量を保持した。

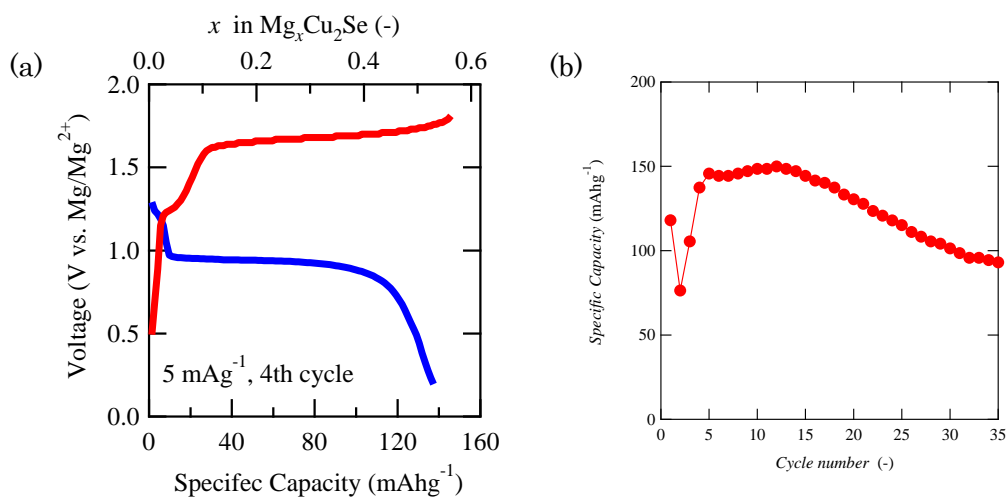
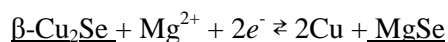


図3(a)充放電試験における充放電曲線、(b)サイクル回数毎の電気容量の推移

充放電試験前、初回放電後、初回充電後、第2回放電後、第2回充電後の正極の粉末 X 線回折測定を行った。その結果を抜粋したものを図4に載せる。充放電試験前は  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  の単相だったが、初回及び第2回放電後は  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  が減り、 $\text{MgSe}$  と  $\text{Cu}$  が現れることがわかった。また、初回及び第2回充電後には  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  のピークが復活し、 $\text{MgSe}$  と  $\text{Cu}$  は消失することがわかった。これらの結果をまとめると  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  は以下のような電気化学反応により二次電池動作していることがわかる。



これは図2に示した期待していたとおりの反応である。図2を参照すると両物質において  $\text{Se}^{2-}$  の副格子は保存され、 $\text{Cu}^+$  と  $\text{Mg}^{2+}$  が置き換わるディスプレイメント反応であることがわかった。即ち、充放電反応前後で構造・体積変化が抑えられており、このため  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  におけるサイクル性が良かったと考えられる。

この  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  はナノ結晶合成をすることでさらに性能が向上した。また、もう一つの目的物質である  $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$  でも優れた結果が得られ、X線構造解析の結果からディスプレイスメント反応が示唆された。詳しくは本文を参照されたい。

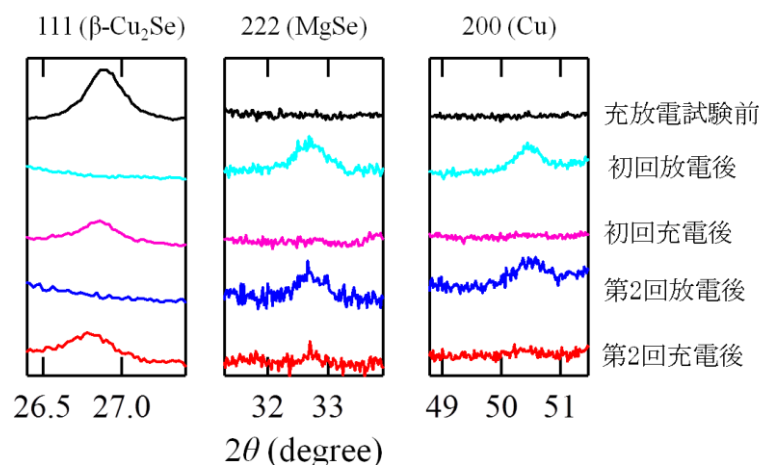


図3 充放電前、初回放電、初回充電、第2回放電、第2回充電後の正極の粉末X線の抜粋  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  の 111 ピーク、 $\text{MgSe}$  の 222 ピーク、 $\text{Cu}$  の 200 ピークに注目している。

### 【まとめ】

ディスプレイスメント反応を期待し  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{ht-Cu}_{1.8}\text{S}$  においてマグネシウム二次電池正極材料の開発を行い、ともに新規マグネシウム二次電池正極材料であることを見出した。両物質ともマグネシウム二次電池正極材料のプロトタイプと呼ばれるシェブレル相化合物と同等以上の優れた性能を示した。充放電前後の正極の粉末X線構造解析の結果により、期待通りのディスプレイスメント反応が起こっていることがわかり、マグネシウム二次電池としては初めてのディスプレイスメント反応型正極材料を発見したことが明らかとなった。

### 【参考文献】

- [1] M. Xue *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **153** A2262 (2006)
- [2] D. Aurbach *et al.*, *Nature* **407** 724 (2000)