

たか はし ひろお

氏 名 高 橋 寛 郎

授 与 学 位 博士 (工学)

学位授与年月日 平成 24 年 3 月 27 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 4 条第 1 項

研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科(博士課程)

知能デバイス材料学専攻

学 位 論 文 題 目 遷移金属元素添加りん酸チタンマグネシウムの合成と
二次電池への応用

指 導 教 員 東北大学教授 高村 仁

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 高村 仁

副査 東北大学教授 後藤 孝 東北大学教授 山根 久典
東北大学准教授 前川 英己 東北大学准教授 雨澤 浩史

論 文 内 容 要 旨

近年、社会のあらゆるシーンにおいて電力が基盤を担っており、各所で最適な高性能二次電池が求められている。二次電池は現在、携帯電話やノート型パソコンなどの電子機器で広く用いられている。一般的には小型なものが多いが、近年は電気自動車や深夜の安価な余剰電力の蓄電用に大型・高出力化が進められている。さらに普及を進めるために、二次電池の高性能化はもちろん、コストの低減や安全性の向上が求められている。本研究では、新規二次電池、特に出力、容量は平均水準ながら資源も豊富で環境適合性が高くコスト、安全性の面で優れた二次電池の実現を目的とし、電気担体としてマグネシウムを選択した。マグネシウム電池はサイクル特性、容量、出力の間でトレードオフの関係にある。高いマグネシウムイオン伝導性、または高速かつ可逆的な充放電性を有する材料が開発できれば、マグネシウム燃料電池や全固体電池、またはマグネシウムイオン二次電池の実現が期待できる。そこで本研究では、高いカチオン不定比性、伝導性を示す NASICON 型構造に着目した。

NASICON とは NA Super Ionic CONductor の略である。一般的には $A_xM_2(XO_3)_4$ の化学式で表される。また、同組成で類似の構造に $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 型構造も存在する。図 1 に結晶構造の模式図を示す。 MO_6 八面体と XO_4 四面体が頂点を共有し、3次元のネットワーク構造と広い格子間隙を形成している。A イオンはその空隙に位置しており、それらを介したカチオン不定比性とイオン伝導性が数多く報告されている。1 価のカチオンについて数多くの報告がなされている一方で、2 価(マグネシウムイオン)についての研究例に乏しい。マグネシウムを可動イオンとした材料自体が少なく、イオン伝導性や充放電性を系統立てて議論するには不十分である。また、マグネシウムイオン伝導に関して、キャリアがマグネシウムであるという確たる論拠は挙げられていない。

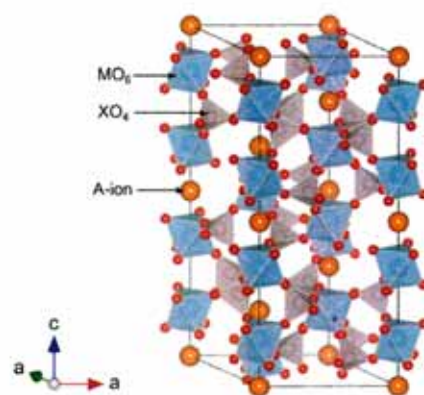


図 1. NASICON 型結晶構造

そこで本研究では、1. 新規りん酸化合物の作製、2. 結晶構造と電気伝導度の関連性の解明、3. 充放電特性の評価の3点を目的とした。具体的には、ホスト材料として $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ を選択し、Ti サイトを遷移金属 Fe、Mn、Co、Al、Nb で置換した場合の固溶限、結晶構造、緻密化手法、電気伝導性、伝導キャリア、マグネシウム脱挿入特性について調査した。また、電気伝導性とマグネシウム脱挿入特性について、結晶構造と関連付けて議論する。

実験方法を以下に示す。M(Fe、Mn、Co、Al、Nb)置換 $Mg_{0.5(1-x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ はゾルゲル法にて作製された。置換に伴う電荷補償のため、3価の Fe、Mn、Co、Al で置換した場合は Mg 量を増加し、5価の Nb の場合は Mg を減少した。作製された試料は、大気中焼成(800-1200°C)、超高压プレス法(HP)、放電プラズマ焼結法(SPS)(1150°C)、反応焼結法(RS)(600-800°C)より緻密化され、その電気伝導度が交流インピーダンス法により測定された。また、負極に金属マグネシウム、電解質に(0.4M 4-FPhMgBr + 0.2M AlBr₃)/テトラヒドロフラン(THF)溶液、正極に $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ が用いられ構成されたセルにて充放電試験が行われた。結晶構造解析には、X線回折法と Rietveld 法が用いられた。

作製された試料は、50 mol%Fe、25 mol%Mn、10 mol%Co、15 mol%Al まで $Mg_{0.5(1+x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 単相、20 mol%Nb まで $Mg_{0.5(1-x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 固溶体が得られた。得られた試料は、X線回折法と Rietveld 法により構造解析・精密化された。系統的な変化としては、結晶格子がアクセプター添加では c 軸方向に収縮し、ドナー添加では a、c 軸両方向に膨張した。この変化は構成元素のイオン半径より、マグネシウムイオンの量に依存している。さらに、マグネシウムイオンと最隣接の酸化物イオン間距離がマグネシウム量の増加に応じて収縮、減少に応じて伸張したことから、マグネシウムイオンと隣接する酸化物イオン(O2 サイト)間に強いクーロン引力の存在が示唆された。

電気伝導度を正確に測定するため、まず、ペレット状に成形された無添加 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ の緻密化が行われた。高温焼成(1200°C)、放電プラズマ焼結法、反応焼結法において粒成長を伴う緻密化が認められた。超高压プレス法において、最も緻密な試料が得られたが粒成長はしなかった。高温焼成、放電プラズマ焼結法では 20 vol% 程度の異相が生成した。超高压プレス法、反応焼結法でのみ単相試料が作製された。

無添加 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ の両面に Pt 電極が塗布され、交流インピーダンス法により電気伝導度が測定された。算出された伝導度を図 2 に示す。緻密化かつ粒成長した試料でのみ、交流インピーダンス法において粒内、粒界の抵抗成分が分離された。算出された粒内伝導度は、粒界伝導度よりも 1-2 桁高く、緻密化による粒界伝導の向上が全伝導度の向上に重要であることが示唆された。今回用いられた手法のうち、放電プラズマ焼結法で緻密化された試料が最も高い伝導度を示し、500°Cにおいて $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の粒内、 $1.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の粒界伝導度だった。キャリアがマグネシウムイオンか確認するため、可逆的にマグネシウムイオンの挿入脱離が可能な $Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO_4$ 、同じ構造を有するマグネシウム

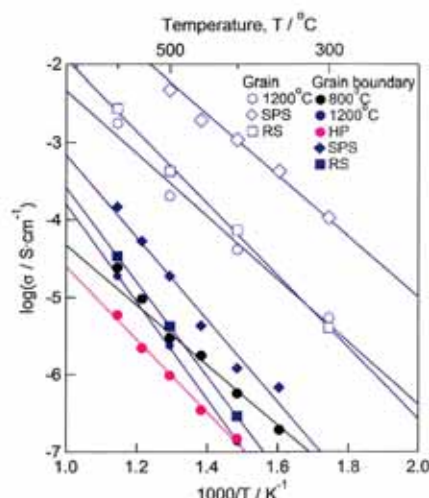


図 2. $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ のイオン伝導度

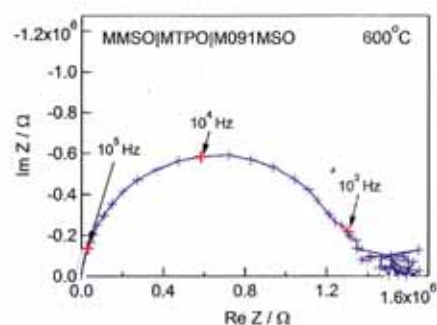


図 3. $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ | $Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO_4$ のナイキストプロット

レスの $Mg_{0.91}Mn_{0.97}SiO_4$ を Pt ペーストと混合し、それらを電極として $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ のインピーダンス測定が行われた。測定されたナイキストプロットを図 3 に示す。抵抗成分が 1 つしか観測されず、電極界面の拡散律速的挙動が見られなかったことから、 $Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO_4$ ($Mg_{0.91}Mn_{0.97}SiO_4$)-Pt 電極は可逆電極として機能していることが示唆された。この結果から $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ 中でマグネシウムが可動であると判断した。

Ti サイトの元素置換の効果を評価するため、それぞれ 10 mol% 置換された試料を大気中で焼成し、電気伝導度を測定した。図 4 にイオン伝導度と活性化エネルギーの格子体積依存性を示す。低温域におけるイオン伝導度、活性化エネルギーは Co 添加試料 (1304 \AA^3) でそれぞれ最大 ($7.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm @}400^\circ\text{C}$)、最小 (57 kJ/mol) となっており、イオン伝導に最適な結晶構造の存在が示唆された。 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ と比較した場合、マグネシウムイオンと最隣接の酸化物イオン間距離がわずかに小さいこと、かつ TiO_6 多面体を初めとしたフレームワークの歪みが小さいことが、高イオン伝導度の条件だと考えられる。

さらに、 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ の充放電特性を評価した。Mo, または $Mg | (0.4M \text{ 4-FPhMgBr} + 0.2M \text{ AlBr}_3) / THF | Mo$, または Mg セルについて、金属マグネシウムの電解析出試験、交流インピーダンス測定が行われた。Mo-Mo、Mo-Mg 電極を用いた試験から、 $(0.4M \text{ 4-FPhMgBr} + 0.2M \text{ AlBr}_3) / THF$ 溶液が金属マグネシウムの電解析出能、マグネシウムイオンの輸送特性を有していることがわかった。溶液の電位窓、イオン伝導度はそれぞれ 2.6 V 、 $6.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ だった。 $Mg | (0.4M \text{ 4-FPhMgBr} + 0.2M \text{ AlBr}_3) / THF | 70wt\%Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3 + 25wt\%ACB + 5wt\%PTFE$ セルを用いて、 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ の放電試験が行われ、図 5 のように放電・充電サイクルが 4 回繰り返された。初期の開回路起電圧は $1.7\text{-}1.9 \text{ V}$ であった。約 10.1% のマグネシウムが挿入され、使用された電気量は 13.8 mAh/g と算出された。表 1 に測定前後の結晶構造の解析結果を示す。測定後の試料において、格子定数、及び格子体積にほとんど変化は見られなかった。一方で、Mg-O2 間距離は減少し、Ti-O2 間距離は増加しているため、マグネシウムが格子間サイトへ挿入されたことが示唆された。

以上の結果から得られた知見を以下のように総括する。

1. 新規材料として、50 mol%Fe、25% mol%Mn、10 mol%Co、15 mol%Al 置換 $Mg_{0.5(1-x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 単相、20 mol%Nb 置換 $Mg_{0.5(1-x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 固溶体得られた。結晶構造の変化は添加元素のイオン半径ではなく、Mg 量に依存した。Mg 量が増加すると格子収縮し、逆に減少すると膨張した。
2. よく緻密化かつ粒成長した試料では、粒内・粒界伝導度が分離できた。放電プラズマ焼結法にて緻密化された試料で、 500°C で最大 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の粒内、 $1.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の粒界伝導度を示した。

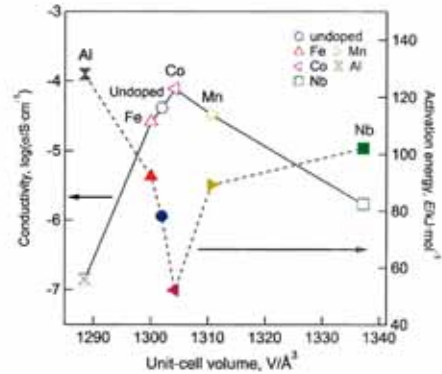


図 4. 10 mol%M 置換 $Mg_{0.5(1-x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ のイオン伝導性と格子体積

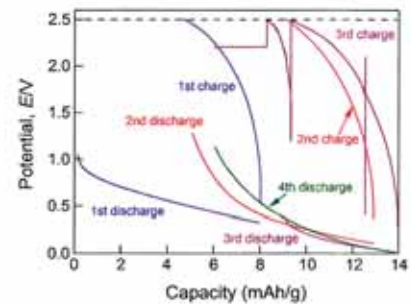


図 5. $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ の充放電試験

表 1. 充放電試験前後の結晶構造

	Before	After
a(Å)	8.505	8.503
b(Å)	20.808	20.805
V(Å ³)	1303.85	1301.92
Mg-O2	2.301	2.184
Ti-O2	1.929	2.139

3. $\text{Mg}_{1.03}\text{Mn}_{0.97}\text{SiO}_4$ 及び $\text{Mg}_{0.91}\text{Mn}_{0.97}\text{SiO}_4$ と Pt の混合体を電極に用いた場合、電極との界面抵抗成分が検出なかったことから、伝導キャリアはマグネシウムであることが示された。
4. Ti サイトを金属元素 Fe、Mn、Co、Al、Nb で置換した場合、10 mol%Co 置換試料で低温域において伝導度の向上($7.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm @400}^\circ\text{C}$)と活性化エネルギーの低下(57 kJ/mol)がみられ、伝導に最適な構造の存在が示された。
5. $\text{Mg} \mid (0.4\text{M } 4\text{-FPhMgBr} + 0.2\text{M AlBr}_3) / \text{THF} \mid 70\text{wt}\%\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 + 25\text{wt}\%\text{ACB} + 5\text{wt}\%\text{PTFE}$ セルにて充放電試験が行われた。初期の開回路起電圧は 1.7-1.9 V であった。10.1%の放電後、マグネシウムと最隣接酸化物イオンのボンド長が減少しており、マグネシウムイオンの挿入が示唆された。

また今後の課題として、以下の点が挙げられる。

1. 材料中の添加元素(Fe, Mn, Co, Nb)、または構成元素(Ti) の価数、及び構成割合が明確でないため、その特定と結晶構造、伝導性、充放電性との関連性を調査する。特に、充放電試験後の関連性を明らかにすることで、マグネシウムの脱挿入が直接的に評価できる。
2. 伝導キャリアを直接的な方法で評価する。300°C で 10^{-3} S/cm 程度の伝導度が達成できれば、金属マグネシウムを電極として、直流で伝導させることにより重量変化の測定が可能になる。また、さらに高温の場合は、熔融塩やマグネシウム合金を電極として適用することも案として挙げられる。
3. 一般的には、カチオンの挿入より脱離が容易であると言われているが、本系では逆に脱離の方が困難である傾向がある。充放電時の挙動について、充放電量と構造変化を詳細に評価する必要がある。

論文審査結果の要旨

本論文は、新たな二次電池としてマグネシウム電池に着目し、その正極材料に適用可能な遷移金属添加りん酸チタンマグネシウムを合成し、結晶構造と電気伝導性評価、さらに電池特性として充放電特性を評価したものである。

現在、マグネシウム電池はサイクル特性、容量、出力の間でトレードオフの関係にある。高いマグネシウムイオン伝導性、または高速かつ可逆的な充放電性を有する材料が開発できれば、マグネシウムイオン二次電池の実現が期待できる。そこで本研究では、高いカチオン不定比性、伝導性を示す NASICON 型構造 (NA Super Ionic CONductor) を有するりん酸チタンマグネシウム $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ に着目し、遷移金属ドーピングの可否、結晶構造と電気伝導度の関連性、充放電特性の評価を目的とした。添加元素としては、Fe、Mn、Co、Al、Nb が選択された。

合成に関しては、50 mol%Fe、25 mol%Mn、10 mol%Co、15 mol%Al まで $Mg_{0.5(1-x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 単相、20 mol%Nb まで $Mg_{0.5(1-x)}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 固溶体を得られることを初めて明らかとした。得られた試料は、X線回折法と Rietveld 法により構造解析・精密化された。系統的な変化としては、結晶格子がアクセプター添加では c 軸方向に収縮し、ドナー添加では a、c 軸両方向に膨張した。この変化は構成元素のイオン半径より、マグネシウムイオンの量に依存している。さらに、マグネシウムイオンと再隣接の酸化物イオン間ボンド長がマグネシウム量の増加に応じて収縮、減少に応じて拡大したことから、マグネシウムイオンと隣接する酸化物イオン(O2)間に強いクーロン引力の存在が示された。また、放電プラズマ焼結法や反応焼結法により伝導度評価に供しうる緻密体の作製に成功した。

電気伝導性は交流インピーダンス法により評価された。無添加 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ の電気伝導度は 500°C において 1.3×10^{-3} S/cm の粒内、 1.9×10^{-3} S/cm の粒界伝導度だった。伝導キャリアがマグネシウムイオンかを確認するため、可逆的にマグネシウムイオンの挿入脱離が可能な $Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO_4$ 、同じ構造を有するマグネシウムレスの $Mg_{0.91}Mn_{0.97}SiO_4$ を Pt ペーストと混合し、それら電極としてインピーダンス測定が行われた。ナイキストプロットには抵抗成分が 1 つのみ観測され、電極界面の拡散律速的挙動が見られなかったことから、 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ 中でマグネシウムが可動であると判断された。Ti サイトの置換効果を評価するため、それぞれ 10 mol%置換された試料の電気伝導度が測定され、そのイオン伝導度と活性化エネルギーの格子体積依存性から、それらは Co 添加試料(1304 \AA^3) で各々最大(7.8×10^{-5} S/cm @400°C)、最小(57 kJ/mol)となり、イオン伝導に最適な結晶構造の存在が示された。 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ と比較した場合、マグネシウムイオンと最隣接酸化物イオン間距離がわずかに小さいこと、かつ TiO_6 多面体のフレームワークの歪みが小さいことが、高イオン伝導度の条件であることを本論文では提唱した。

さらに、 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ の充放電特性が評価された。Mg | (0.4M 4-FPhMgBr + 0.2M AlBr₃) / THF | 70wt%Mg_{0.5}Ti₂(PO₄)₃ + 25wt%ACB + 5wt%PTFE セルを用いて、 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ の放電試験が行われ、放電・充電サイクルが 4 回繰り返された。開回路起電圧は 1.7-1.9 V であった。約 10.1% のマグネシウムが挿入され、使用された電気量は 13.8 mAh/g と算出された。測定前後の X 線回折から、格子定数に変化は認められなかった。一方で、Mg-O2 間距離は減少し、Ti-O2 間距離は増加したため、マグネシウムが格子間サイトへ挿入されたことが示唆された。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。