

論文の内容の要旨

論文題目 非晶質酸化バナジウムのマグネシウムインターカレーション特性に関する研究

氏名 今村 大地

マグネシウムは、安価で環境負荷が小さく、卑な標準電極電位を持つことから、二次電池の負極材料として優れた資質を持つが、一般的な有機電解液中での溶解/析出の可逆性が低く、これまでマグネシウム二次電池に対する注目度は低かった。しかし近年可逆なマグネシウムの溶解/析出が可能な電解液が報告され、リチウム二次電池に比べてより安価で安全な二次電池として、マグネシウム二次電池への期待が大きく高まっている。一方、二価イオンとなるマグネシウムは結晶中へのインターカレーションが困難であり、正極材料の選択はリチウム二次電池に比べて大きく制限される。これまでに種々の酸化物・硫化物が検討されているが、酸化バナジウム(V_2O_5)は有望な正極材料の一つであり、可逆な Mg^{2+} の挿入脱離が報告されている。

V_2O_5 はリチウムイオン電池の正極材料として多くの研究例がある。カーボンと非晶質酸化バナジウムを複合化した電極は、高電流密度での充放電に於いても容量の低下が少なく、高い容量を保持する事が報告されている。高電流密度で大容量のエネルギーを供給/貯蔵できるエネルギーデバイスは、ハイブリッド電気自動車用の補助電源として有望視されている。

本研究では、マグネシウム二次電池の高出力大容量化を目指し、界面活性剤を用いた非晶質 V_2O_5 とカーボンの複合化を行い、高電流密度におけるマグネシウム挿入脱離特性の評価を行った。また、 V_2O_5 ゲルへの Mg^{2+} 挿入脱離機構及び Mg^{2+} 挿入脱離時の V_2O_5 構造変化を調べ、Mg二次電池用正極としての可能性を評価した。

第一章は序論であり、二次電池及びその他のエネルギーデバイスに関する研究状況を要約し、本研究の意義及び位置づけを明らかにした。

第二章では、本研究で用いた酸化バナジウムゲル/カーボン複合体の合成法及び得られた複合体のキャラクタリゼーション結果について述べ、従来の方法との比較を行った。二次電池の正極材料は一般に電子伝導性が不十分なものが多く、導電助剤として数~10 wt%程度のカーボン

が混合される。本研究では、 V_2O_5 に対して130~400 wt%に相当するカーボン微粉末と V_2O_5 ゾルを、界面活性剤として作用するアセトンと共に混合して均一な懸濁液とし、集電体に塗布し乾燥させることで、酸化バナジウムゲル/カーボン複合電極を合成した。この複合体は、導電性カーボン微粒子上に非晶質 V_2O_5 が薄く担持され、均質且つ多孔質な電極構造を構成している。それにより電極抵抗の減少と電極表面積の増加、及び挿入イオンの拡散距離の短縮がもたらされ、高速充放電に適した構造となっていると考えられる。

第三章では、発泡ニッケルを集電体に用いた場合の V_2O_5 /Carbon複合電極について、 Mg^{2+} インターカレーション特性を評価した。発泡金属は通常集電体として用いられる金属シート等と比べて比表面積が大きく、高出力充放電に適している。本研究ではリチウム系での高出力特性評価に用いられた発泡ニッケルを集電体に用い、 Mg^{2+} のインターカレーション特性を評価した。本実験で用いた電解液(1 mol/l $Mg(ClO_4)_2$ /acetonitrile)では発泡ニッケルの電位窓が狭いため、最初に挿入された Mg^{2+} を充電過程で十分に引き抜けず、2サイクル目以降は容量が大きく減少したが、充電過程と放電過程の容量がほぼ等しい可逆な曲線が観察された。

カーボン混合比の増加に伴い充放電特性は向上し、 V_2O_5 : carbon = 1 : 3 以上ではほぼ一定値となった。カーボンまで含めた正極重量あたりの容量では、 V_2O_5 : carbon = 1 : 3のものが最も優れており、20 A(g- V_2O_5)⁻¹という高電流密度においても120 mAh (g- V_2O_5)⁻¹ ($Mg_{0.4}V_2O_5$ 相当)の容量を保持した。

第四章では、高電位側の電位窓が広い集電体としてITOコートガラスを用い、特性評価を行った。 Mg^{2+} 挿入脱離時のサイクリックボルタモグラムでは、還元(Mg 挿入)過程・酸化(Mg 脱離)過程共に複数のピークが観察された。特に挿入過程に於いてLiの場合と良く似ており、主に二つのブロードなピークが観察された。この結果から両者で同様の挿入機構が示唆されるが、この点については第五章で詳しく考察した。また、高電位まで掃引する事で十分な Mg^{2+} の脱離が可能となり、2サイクル目以降の大きな容量変化は見られなかった。ICP発光分析による Mg 定量の結果、最初の Mg 挿入過程後(0.1mV/s, -950 mV vs. Ag/Ag^+)では、 V_2O_5 1 モルに対して1.84モルの Mg が確認された。これは、 V_2O_5 多結晶体での報告値 ($Mg/V_2O_5=0.58$)の約3倍の挿入量であり、容量は540 mAh(g- V_2O_5)⁻¹に相当する。その後の脱離過程後(550 mV vs. Ag/Ag^+)では、 $Mg/V_2O_5=0.22$ に減少し、 Mg^{2+} の挿入/脱離がほぼ可逆に行われていることが確認された。

高出力特性評価のために定電流充放電測定を行った。 Mg^{2+} 挿入量及び容量については電気量から求めた。 V_2O_5 キセロゲル粉末と、carbon粉末とを直接混合して作成した電極では、電流密度が1 A(g- V_2O_5)⁻¹から20 A(g- V_2O_5)⁻¹に増加するに伴い、容量が150 mAh (g- V_2O_5)⁻¹ から10mAh (g- V_2O_5)⁻¹以下へと大きく減少したのに対し、 V_2O_5 ゲル/carbon 複合電極では、低電流密度での放電容量が600mAh (g- V_2O_5)⁻¹と非常に大きく、また電流密度の増加に伴う容量減少も抑制され、20 A g⁻¹という高電流密度に於いても約300 mAh (g- V_2O_5)⁻¹の容量を保持した。 V_2O_5 ゲルとカーボンの均一な複合化により、拡散距離の短縮や電極抵抗の低減で Mg^{2+} 挿入脱離時の分極が抑制

され、活物質を有効利用できているためであると考えられる。

第五章では、 V_2O_5 ゲルへの Mg^{2+} 挿入脱離機構及び Mg^{2+} 挿入脱離時の V_2O_5 構造変化をについて考察を行った。 Mg^{2+} 及び Li^+ 挿入脱離時の複合体のIRスペクトル変化を比較することにより、サイクリックボルタモグラムでの二つのピークに対する挿入サイトについて考察した。これまでの研究より、本研究で用いた V_2O_5 ゲルは、 $\delta-Ag_xV_2O_5$ やアルカリ金属が挿入されたバナジウムブロンズと同様に、酸化バナジウム層二つが向き合ってペアとなった層を基本とする層状構造であることがわかっている。さらに、リチウム挿入サイトとしては、層内の酸素を平面四配位とする位置及び層間の二重結合酸素付近の位置の二つ提案されている。サイクリックボルタモグラムでの最初(高電位側)の挿入ピーク後では、 $V=O$ 伸縮ピーク(1000 cm^{-1} 付近)の分裂が Mg^{2+} と Li^+ でほぼ一致する事がわかった。この段階では $V=O$ の状態に差が現れない層内のサイトに挿入されていることが示唆される。その後の電位では、 $V=O$ ピークの分裂状態に Mg^{2+} と Li^+ とで明白な差が生じていることから、二重結合酸素付近のサイトにそれぞれ挿入されていると考えられる。また Mg^{2+} の挿入の場合、 1150 cm^{-1} 付近に ClO_4^- によるピークが現れ、電解質の陰イオンが共にインターカレーションされていることがわかった。 Mg^{2+} 脱離後のIRスペクトルは測定前の状態に戻り、 ClO_4^- のピークも消失した。 Mg^{2+} 挿入脱離時におけるXRD測定に於いても、サイクリックボルタモグラムでの二つの挿入ピークに対応する可逆な構造変化が観察された。

従来の混合方法で作成したキセロゲル電極のボルタモグラムは、やはり複数のピークが観察されるものの、複合電極の場合とと比較すると、低電位側つまり層間サイトへの挿入過程で大きな差が生じていることがわかった。 V_2O_5 ゲルへの Li 挿入では、低電位側の層間サイト方が高電位側の層内サイトに対して拡散係数が小さい事が報告されている。挿入機構の類似性から、 Mg の場合でも、同様の事が予想される。サイクリックボルタメトリーでのピーク電流と掃引速度の関係から、二つの Mg^{2+} 挿入ピークでの拡散係数の比を大まかに見積もった結果、層間サイトでは層内サイトの約1/6の値となった。この結果から、酸化バナジウムとカーボンとの均一な複合化により、拡散の遅い層間サイトを有効に利用でき、大きな容量が得られたと考えられる。

第六章では、本研究で得られた成果を総括した。 V_2O_5 /カーボン複合電極は、可逆な Mg の挿入脱離が可能であった。低掃引速度でのボルタメトリーでは、 V_2O_5 多結晶体での報告を大きく上回る Mg 挿入量が観察された。また、従来の粉末同士での混合に比べて高出力特性が大きく向上した。 V_2O_5 ゲルには二つの Mg 挿入サイトがあり、高電位側で拡散の速い層内サイト、低電位側で拡散の遅い層間サイトに挿入されると考えられる。界面活性剤を用いた V_2O_5 ゾルとカーボンとの均一な複合化による拡散距離の短縮、電極抵抗の低減により、拡散の遅い層間サイトの有効利用が可能となり、大きな容量が得られたと考えられる。以上の結果より、正極材料のみの評価ではあるが、高出力大容量マグネシウム二次電池の実現の可能性が示された。