

マグネシウムイオン2次電池用正極材料の開発

電子技術課 角田龍則 高田耕児 機械システム課 本保栄治

1. 緒言

今日、電力需要の増加および多様化が進んだことにより様々な2次電池が広く普及している。2次電池は繰り返して使用することができ、1次電池と比べると経済的であることから、今後もその市場は拡大していくと考えられる。その中でも軽量で大きな出力が求められる分野では、リチウムイオンを用いた2次電池が使用されている。リチウムイオン2次電池は、エネルギー密度が大きく軽量である。しかし、その原料となる金属リチウムは反応性が激しく資源的にも偏在していることが問題である。

そこで本研究では、体積あたりのエネルギー密度がリチウムの1.5倍であるマグネシウムを使用した2次電池の開発を行う。またマグネシウムイオンは2価であり、リチウムイオンに比べ、1原子あたり2倍の電流が得られ、エネルギー密度を向上させられる利点がある。その正極材料、電解液および負極を作製後、電池セルを試作して電池性能の評価を行う。

2. 実験内容

2.1 正極材料の検討

正極材料として、バナジウム酸マグネシウム(MgV_2O_5)、モリブデン酸マグネシウム($MgMoO_3$)の作製をおこなった。作製方法は、マグネシウムを含まないそれぞれの酸化物にマグネシウムを電気化学的に挿入する方法で実施した。

まず、酸化物粉末を遊星ミル(2mmジルコニアボール3時間)で微粉碎した。粉碎したそれぞれの酸化物とバインダおよび導電助剤カーボンを(80:10:10)の割合で混合した。得られたペーストをコーターでカーボンペーパー上に塗布し、120℃プレス乾燥をおこなって電極を作製した。電極を16mmφに打ち抜き、グローブボックス内で簡易セルを組み立てた。電解液はアセトニトリルに過酸化マグネシウムを1mol/l溶解したものを使用し、負極には金属Mgを使用した。放電電圧が0.5Vになるまで0.1Cのレートでマグネシウムを酸化物に挿入した。

図1はそれぞれの酸化物のマグネシウム挿入前後のX線回折結果を示す。バナジウム酸マグネシウム(MgV_2O_5)、モリブデン酸マグネシウムではマグネシウム挿入前後でX線回折スペクトルの違いが確認でき、マグネシウムが酸化物に挿入され、酸化物以外のものが作製できた。

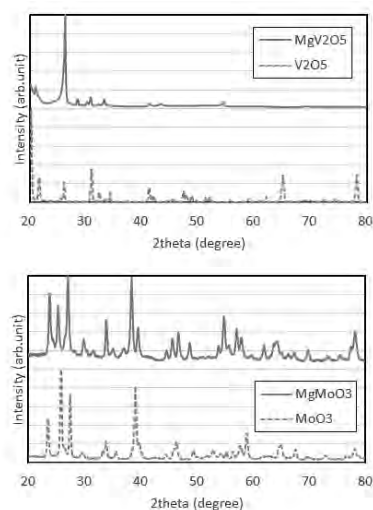


Fig.1. XRD pattern for cathode (before and after Mg-charge).

2.2 充放電特性評価

次に、得られたマグネシウム酸化物を使用して、電池セルでの充放電測定を行った。正極に酸化物、負極にマグネシウムを挿入した酸化物を使用した場合、得られた放電容量の値を表1に示す。電解液はプロピレンカーボネートに過酸化マグネシウムを0.5 mol/l溶解したものを使用した。この中で最も大きな容量を示したのは正極に五酸化バナジウム、負極にバナジウム酸マグネシウムを使用したセル(表1及び図2.a)で21mAh/gであった。

Table.1 Discharge capacity of oxide electrode with $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$ electrolyte

正極	V_2O_5	MoO_3
負極	MgV_2O_5	$MgMoO_3$
放電容量 (30 cycle)	21 (8)	15 (10)

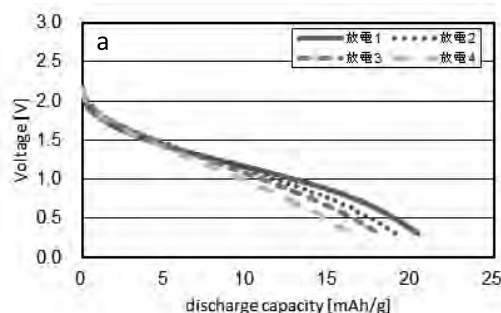


Fig.2.a. Discharge characteristic of V_2O_5 / MgV_2O_5 and with $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$ electrolyte.

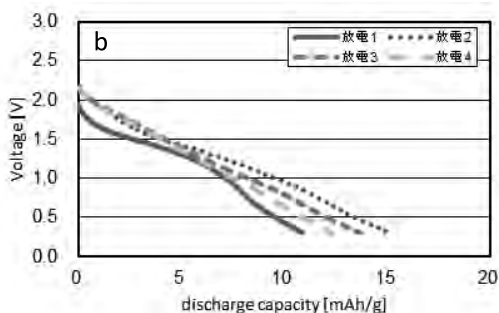


Fig.2.b. Discharge characteristic of MoO₃ / MgMoO₃ with Mg[N(SO₂CF₃)₂]₂ electrolyte.

これまで電解質として使用していた過酸化マグネシウムよりイオン電導性が高く、高密度の電気伝導が可能であるマグネシウム金属錯体マグネシウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド Mg[N(SO₂CF₃)₂]₂ を電解質としてプロピレンカーボネートに 0.1M 添加して、充放電測定を行った。酸化バナジウム、酸化モリブデンともに出力電圧、放電容量および容量維持率の改善が見られた（表 1 及び図 2.b）。

2.3 金属マグネシウム負極と電解液の検討

正極に酸化物マグネシウムおよび酸化物、負極に金属マグネシウムを使用し、電解液を変更してセルを作製し充放電試験をおこなった。表 2 は使用した正極、負極、電解液、電解質の組み合わせとその放電充電の結果である。

Table.2 Discharge capacity of V₂O₅ and MoO₃ oxide electrode with Mg[N(SO₂CF₃)₂]₂ electrolyte

正極	MgV ₂ O ₅	MgV ₂ O ₅	MgV ₂ O ₅	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
負極	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
電解液	2-Me THF	トリゲラム	スルホラン	アセトニトリル	PC
電解質	Mg(ClO ₄) ₂ or Mg[N(SO ₂ CF ₃) ₂] ₂				
放電	×	×	×	○	○
充電	×	×	×	×	×

正極	MgMoO ₃	MgMoO ₃	MgMoO ₃	MoO ₃
負極	Mg	Mg	Mg	Mg
電解液	2-Me THF	トリゲラム	スルホラン	PC
電解質	Mg(ClO ₄) ₂ or Mg[N(SO ₂ CF ₃) ₂] ₂			
放電	×	×	×	○
充電	×	×	×	×

負極に金属マグネシウムを使用した場合、放電をする組み合わせはあるが、充放電を繰り返す組み合わせはなく 2 次電池として機能するセルは作製できなかった。

3. 結言

MgV₂O₅ および MgMoO₃ 活物質を作製し、電池容量を評価した。負極にはそれぞれの酸化物を使用し、充放電特性を確認した結果、その放電容量は MgV₂O₅ を用いたときが最大で、21 mAh/g であった。しかし、30 サイクル後に容量は 40% まで減少した。

マグネシウムを負極に使用した場合、放電はほぼ理論容量(150~200mAh/g)まで可能であったが、充放電可能な材料の組み合わせは確認できなかった。

キーワード：マグネシウム 2 次電池 酸化物

Development of the magnesium-ion secondary battery cathode

Tatsunori KAKUDA, Kouji TAKATA, Eiji HONBO

As active material of the Mg²⁺ rechargeable battery, we prepared the oxide such as vanadium pentoxide, iron phosphate, and molybdenum trioxide. We used propylene carbonate solvent including the Mg²⁺ for a compound, the electrolyte which introduced magnesium into each oxide to cathode. We measured charge-discharge properties by each combination. The discharge capacity was 21mAh/g at the maximum. The capacity showed a decrease of 40% after 30 cycles.