

カーボンフェルト電極マイクロ波放電を利用した マグネシウム二次電池正極活物質の研究開発

戦略プロジェクト推進担当：栗原英紀、稲本将史

再委託機関：埼玉工業大学

<受託事業名>次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発/次世代技術開発

<委託元> NEDO

<研究期間>平成20年度～23年度

<研究概要>

1 はじめに

マグネシウム蓄電池正極活物質は、酸化物系ではマグネシウムイオンがトラップされ、硫化物系では結晶構造が不安定で吸蔵放出に伴い構造が変化するという課題がある。そこで、我々は、結晶構造が安定な酸化物に硫黄をドーピングするハイブリッド型の材料により課題解決を目指した。

2 方法

硫黄ドーピング金属酸化物はカーボンフェルト(CF)の間で発生するマイクロ波水プラズマを用いて合成した。合成は以下のように行った。金属酸化物と硫黄を混合し、CF間に挟んだ。これらをガラス容器に入れ真空にした状態でマイクロ波を照射してプラズマを発生させた。得られた物質を乾燥して活物質とした。プラズマの発光スペクトルは、OHとHに起因した(すなわち水プラズマ)。硫黄ドーピング金属酸化物

(S-V₂O₅その他)の構造は、XRD、EPMA、TEM、ラマン分光、DRS-FTIR.によって分析した。充放電試験は、3電極セルを使って行った。正極は、合成された活物質、アセチレンブラックおよびポリフッ化ビニリデンから作製した。負極はあらかじめ放電してMgを挿入した正極を、参照電極はMg金属を用いた。電解液は0.4MのMg(ClO₄)₂ + 0.1 MのNaClO₄/プロピレンカーボネート+1.8 MのH₂Oを用いた。

3 結果及び考察

XRDパターンからバルクはV₂O₅結晶構造であることが判明した。これは金属酸化物の還元が抑制されたことを示唆している。TEM等の分析

結果から、表面は、硫黄が分散したアモルファス構造であることが判明した。S-V₂O₅の構成比は、V : S : H₂O = 100 : 8 : 19であり、水を含んでいた。このことから、表面のアモルファス構造は硫黄と水を含むキセロゲルライクな構造であると推察された。

硫黄ドーピングV₂O₅の初期放電容量は350 mAh/gであり、50サイクル後の維持率は約70%であった。XPS分析の結果、V₂O₅は充電時にマグネシウムの脱離が困難となるが、S-V₂O₅はマグネシウムとの結合エネルギーがV₂O₅より低く

(S-V₂O₅=50.2 eV < V₂O₅=50.8 eV)、充電によりマグネシウムが脱離できることが判明した。硫黄のドーピング量を増やすと放電容量が増大し、この容量はV₂O₅および硫黄の理論容量から算出される値に合致することが分かった。ただし、アモルファス化が不十分であるとサイクルと共に硫黄が脱離して容量が低下した。B₂O₃等の共晶物質を添加すると、サイクル特性が向上した。これは二次粒子化が進行して粒子の脱落を抑制されたためと考えられる。共晶物質としてMnO₂を添加すると初期放電容量が増大した(420 mAh/g)。硫黄はMnO₂層に含まれやすく、ドーピング硫黄量が増大することが判明した。容量増大はこのためと推察される。したがって、アモルファス構造の酸化物はマグネシウムイオンを挿入脱離でき、アモルファス部分にドーピングされる硫黄の量を増やすことにより容量が増大すると結論付けられる。また、単セルを構成して評価するには、正負極とも充放電できる電解液の開発が必要であることが判明した。