

MgAl₂X₈(X=Cl,Br)の合成とその構造およびマグネシウムイオン伝導

(静岡大院*、日大**) ○富田 靖正*・森下 誠*・小林 健吉郎*・山田 康治**

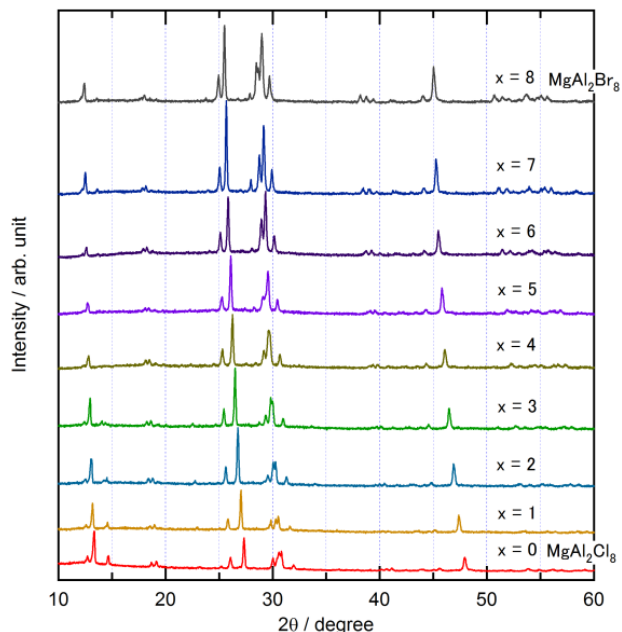
Synthesis, crystal structure and Mg ionic conductivity of MgAl₂X₈ (X=Cl, Br).

(Shizuoka Univ.*, Nihon Univ.**.) ○Yasumasa Tomita*, Makoto Morishita*, Kenkichi Kobayashi*, Koji Yamada**

【序】リチウムイオン二次電池は、高容量・高出力・優れたサイクル特性等の特長があり、携帯機器、自動車のバッテリーとして利用されている。今後、電池の大型化、需要の増大が予想されており、リチウムでは安全性、供給面で課題が残ることから、リチウムに替わる材料の研究が行われている。マグネシウムイオン二次電池は、その電荷担体であるマグネシウムが資源的に豊富であり、2電子反応による高容量が期待できることや負極に金属マグネシウムを用いることが可能であること等から、ポストリチウムイオン二次電池として期待されている。一方、二次電池の大型化を考えた場合、安全性の向上は不可欠であることから、マグネシウムイオン二次電池においても、現在のリチウムイオン二次電池と同様に、全固体二次電池の開発の必要性が生じてくるものと予想される。そこで、本研究では、そのマグネシウムイオン二次電池の全固体化を志向し、マグネシウムイオン伝導性を示す MgAl₂X₈ について、アニオン組成の変化とその結晶構造およびマグネシウムイオン伝導性について評価した。

【実験】試料は、原料に MgCl₂, AlCl₃, MgBr₂, AlBr₃ を用い、それぞれ所定の化学量論比で量りとり、混合後、試験管に封管し、300°C、24h の条件で熔融・反応させることによって合成した。原料・生成物ともに吸湿性であるため、試料はすべて、グローブボックスおよび手製のセルを用いて、アルゴン雰囲気下で取り扱った。AlCl₃ および AlBr₃ については、精製して使用した。得られた試料は、粉末 X 線回折、交流インピーダンス測定等により評価し、結晶構造は粉末 X 線回折パターンの Rietveld 解析により得た。

【結果と考察】 Fig. 1 に合成した MgAl₂Cl_{8-x}Br_x の室温における XRD パター

Fig. 1. Powder XRD patterns of MgAl₂Cl₈Br_x.

ンを示す。MgAl₂Cl₈のパターンは以前の報告と一致しており、原料や不純物のピークは見られず、単相の目的化合物が得られていることがわかった。Cl⁻をBr⁻に置換した試料では、Br⁻の割合が増えると共に、回折ピークが低角シフトしており、結晶格子が大きくなっていることが明らかとなったとともに、不純物等のピークもなく、それぞれ単相の化合物が得られていることが分かった。

MgAl₂Cl_{8-x}Br_x (x = 0~8)の交流伝導度の温度依存性を Fig. 2 に示す。x = 0の組成であるMgAl₂Cl₈は他の組成に比べ導電率が低く、400 K 超の温度で 10⁻⁷ S/cm 程度の値であったが、Br⁻置換することで、導電率が増加する傾向があることが分かった。導電率が最も高いのは、x = 6 の組成であり、400 K において、1.3 × 10⁻⁶ S/cm の値を示すことが明らかとなった。温度変化から求めた活性化エネルギーは、x = 6 が最も低く、約 50 kJ/mol であった。そのMgAl₂Cl₂Br₈のペレットを作製し、100 °Cにて、1 Vの直流電圧を2時間印加した後、ペレット断面の元素分析を行ったところ、カソード側のMg²⁺イオン濃度がアノード側に比べて高くなっており、Mg²⁺イオンが電荷担体であることが示された。

Fig. 1のXRDパターンをRietveld解析したところ、すべて同じ結晶構造であるという結果が得られた。また、その格子体積の変化が一様であることから、全率固溶体を形成していることが明らかとなった。その結晶構造をFig. 3に示す。ハロゲン元素の占有サイトは4種類あり、3つはMgとAlを架橋する形で結合し、残り1つはAlのみと結合している。各サイトにおけるClとBrの割合の大きな偏りは観測されていないが、x = 5 - 7の組成において、Brの占有率が他に比べてやや低いサイトがあった。Mgイオン伝導度の極大は、x = 6の組成であり、このハロゲン元素の占有率と伝導度に相関があることが示唆される。

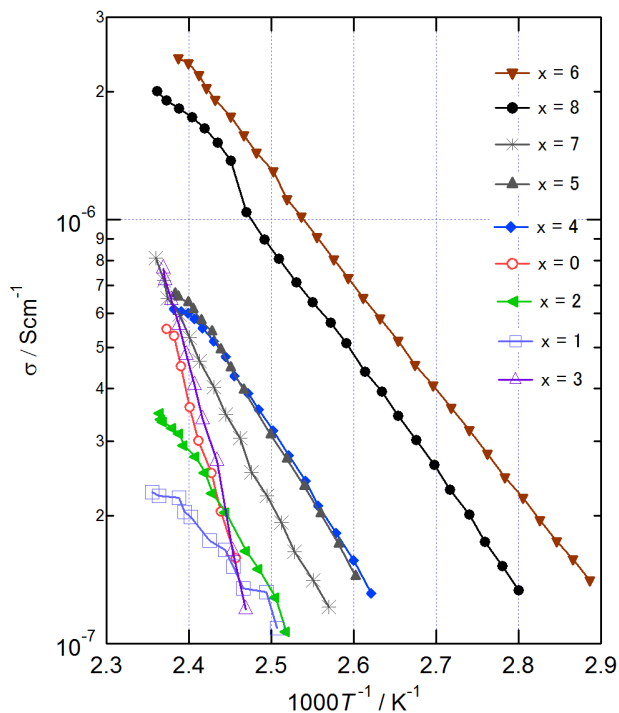


Fig. 2. Temperature dependence of AC conductivity for MgAl₂Cl_{8-x}Br_x

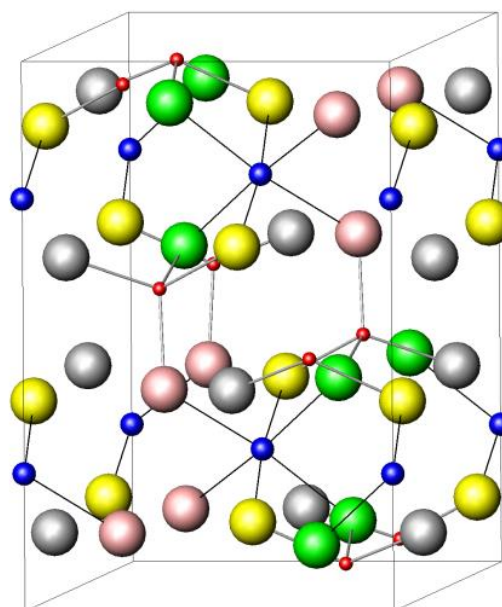


Fig. 3. Crystal structure of MgAl₂Cl_{8-x}Br_x.