

1P056

MgM<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>(M=Al,Ga)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・永田 彩香・森下 誠・小林 健吉郎・山田 康治\*

Synthesis, crystal structure and Mg ionic conductivity of  
MgM<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (M = Al, Ga).

(Shizuoka Univ., Nihon Univ\*.) ○Yasumasa Tomita, Ayaka Nagata, Makoto Morishita,  
Kenkichiro 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などの特長から、携帯電話やノートパソコン等の小型電子機器の小型バッテリーや電気自動車用の大型バッテリーなどに幅広く用いられている。しかし、電解質に発火の可能性があることやリチウムが偏在していることなどのため、安全性や供給面で課題があり、ポストリチウムイオン二次電池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、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り、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。これまでに我々が報告したMgAl<sub>2</sub>X<sub>8</sub>(X=Cl, Br)は、マグネシウムイオン伝導性を示す固体であり、その伝導度は、Xの組成によって変化する。最も伝導性の高い化合物(MgAl<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>)では、400 Kにて1.3 × 10<sup>-6</sup> S/cm の値を示すことが明らかとなっている。この値はマグネシウムイオン伝導体としては非常に高い値であるが、全固体二次電池の電解質として応用するには不十分であり、イオン伝導性の向上が望まれる。MgAl<sub>2</sub>X<sub>8</sub>では、陰イオンであるAlX<sub>8</sub>のサイズが大きくなった場合にイオン伝導性の向上が確認されており、同様に、中心金属のAlをGa置換することによってイオン伝導性の向上が期待できる。そこで、本研究では、マグネシウムイオン二次電池の全固体化を志向し、塩化マグネシウムと塩化ガリウムの錯塩の合成を試み、新たな化合物の確認とその結晶構造およびマグネシウムイオン伝導性との関連について評価した。

【実験】試料は、MgCl<sub>2</sub>, GaCl<sub>3</sub>を原料として用い、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、300~350°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。得られた試料は、粉末X線回折、交流インピーダンス測定、サイクリックボルタンメトリー等により評価し、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  $\text{MgCl}_2\text{-GaCl}_3$  系化合物の室温における XRD パターンを示す。  $\text{MgCl}_2 : \text{GaCl}_3 = 1 : 2$  のパターンでは、原料のピークはほとんどなく、新たなピークのみが確認された。 1:1 および 1:3 のパターンにおいては、1:2 のパターンに加え、  $\text{MgCl}_2$  および  $\text{GaCl}_3$  のピークが観測されたことから、合成した組成の中では、1:2 ( $\text{MgGa}_2\text{Cl}_8$ ) が結晶相として存在することが分かった。 2:1 のパターンには、  $\text{MgCl}_2$  と 1:2 のピークが大部分であるが、未帰属の新たなピークが観測された。  $\text{MgGa}_2\text{Cl}_8$  のパターンを  $\text{MgAl}_2\text{Cl}_8$  と比較すると、  $\text{MgGa}_2\text{Cl}_8$  は僅かに高角度側にシフトしたピークもあったが、全体的にピークシフトが見られず、Ga に置換したものの、結晶格子の大きさがほとんど変化していないことが明らかとなった。イオン半径は Al より Ga の方が大きく、格子体積の変化がない要因は不明であるが、  $\text{MgAl}_2\text{Cl}_{8-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0 \sim 8$ ) では、イオン半径からの予想通り、Br 量とともに明確に格子が大きくなっていることから、Al から Ga への置換では、Cl との結合に変化が生じているものと考えられる。

合成した  $\text{MgCl}_2\text{-GaCl}_3$  系化合物の交流伝導度の温度依存性を Fig. 2 に示す。合成した組成の中では、1:2 の試料が最も伝導度が高く、室温付近で  $10^{-6} \text{ S/cm}$ 、150 K において、  $10^{-4} \text{ S/cm}$  を超える値を得た。通常、格子体積が大きくなると伝導度も大きくなる傾向があるが、  $\text{MgGa}_2\text{Cl}_8$  は、  $\text{MgAl}_2\text{Cl}_8$  とほぼ同じ格子体積であるにもかかわらず、伝導度が 2 桁以上増加しており、  $\text{GaCl}_4$  アニオンの大きさや、Ga-Cl 結合、Mg-Cl 結合などの相関があると考えられる。伝導度の値は、過去のマグネシウムイオン伝導体と比較して非常に高い値であった。

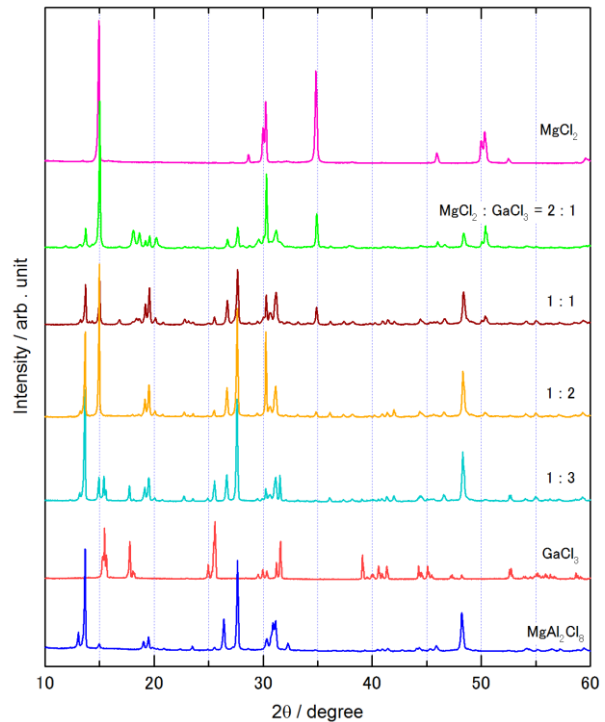


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of  $\text{MgCl}_2\text{-GaCl}_3$  systems<sub>x</sub>.

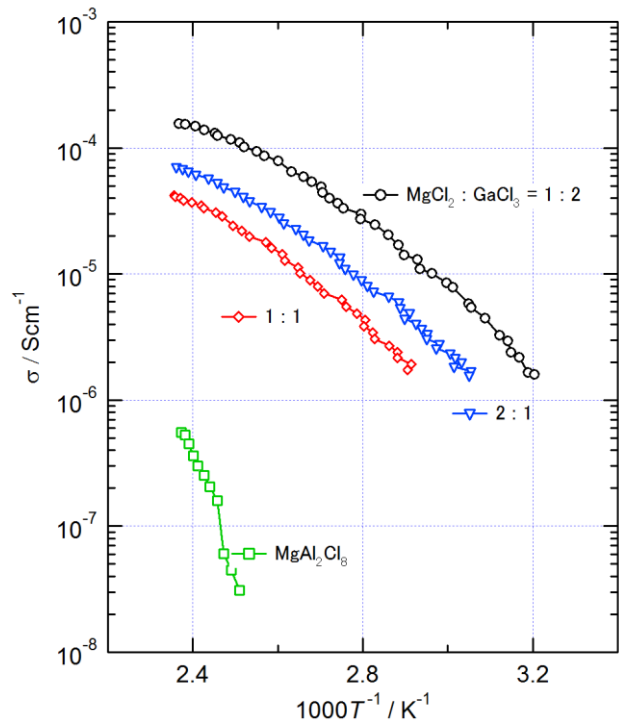


Fig. 2. Temperature dependence of AC conductivity for  $\text{MgAl}_2\text{Cl}_{8-x}\text{Br}_x$