

1P024

MgM₂X₈(M=Al, Ga; 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・永田 彩香・森下 誠・小林 健吉郎・山田 康治*

Synthesis, crystal structure and Mg ionic conductivity of
MgM₂X₈ (M = Al, Ga; X = Cl, Br)

(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資源が偏在していることなど、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、電荷担体の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使用できる可能性があることから、ポストリチウムイオン二次電池の一つ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MgAl₂X₈(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(MgAl₂Br₆Cl₂)では、400 Kにて1.3×10⁻⁶ 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。MgAl₂X₈では、陰イオンであるAlX₈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、MgAl₂X₈(X=Cl, Br)のAlをGaで置換した化合物の合成を試み、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、MgX₂, AlX₃, GaX₃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 $\text{MgGa}_2\text{Cl}_{8-x}\text{Br}_x$ ($x=0-7$) 化合物の室温における XRD パターンを示す。 $x=0$ のパターンでは、原料のピークはほとんどなく、過去に報告のある MgAl_2Cl_8 のパターンと同様であり、Rietveld 解析の結果、同じ結晶構造であることが分かった。 $x=1, 2$ のパターンにおいては、 $x=0$ と比較して、 x の増加とともに回折ピークが低角側にシフトしていることが観測された。Cl から Br の置換により結晶格子が大きくなったことに対応している。 $x=7$ については、回折ピークの数が大きく増加したが、原料のピークとは一致しておらず、 $x=0$ などと比較して対称性が低くなったためと考えられる。この化合物においては、結晶構造解析を行ったものの、良い結果を得られておらず、新たな結晶相の存在を示すに至っていない。

合成した $\text{MgGa}_2\text{Cl}_{8-x}\text{Br}_x$ ($x=0-2$) の交流伝導度の温度依存性を、 MgAl_2Cl_8 と比較して、Fig. 2 に示す。Al から Ga に置換した場合、数 10 倍の伝導度の向上が観測された。一方、Cl を Br で置換した化合物においては、330–360 K の温度範囲で $x=1, 2$ の試料の伝導度が同程度の値を示したが、高温では、 $x=2$ の組成が、最も伝導度が高く、室温付近で 5×10^{-7} S/cm、400 K において、 10^{-4} S/cm 付近の値を得た。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、 $x=1, 2$ の化合物においても、 GaX_4 アニオンの大きさおよび、Mg–Cl 結合長が増加することにより伝導度が増加したと考えられる。

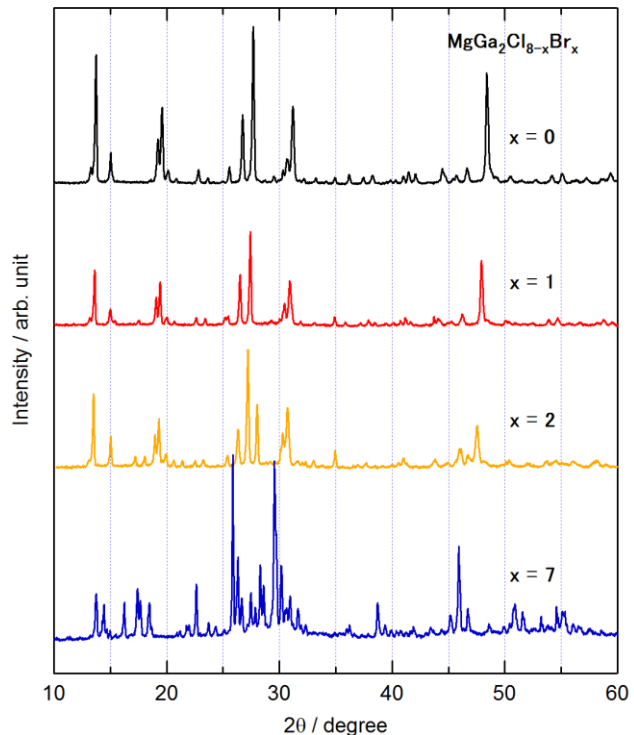


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of $\text{MgGa}_2\text{Cl}_{8-x}\text{Br}_x$.

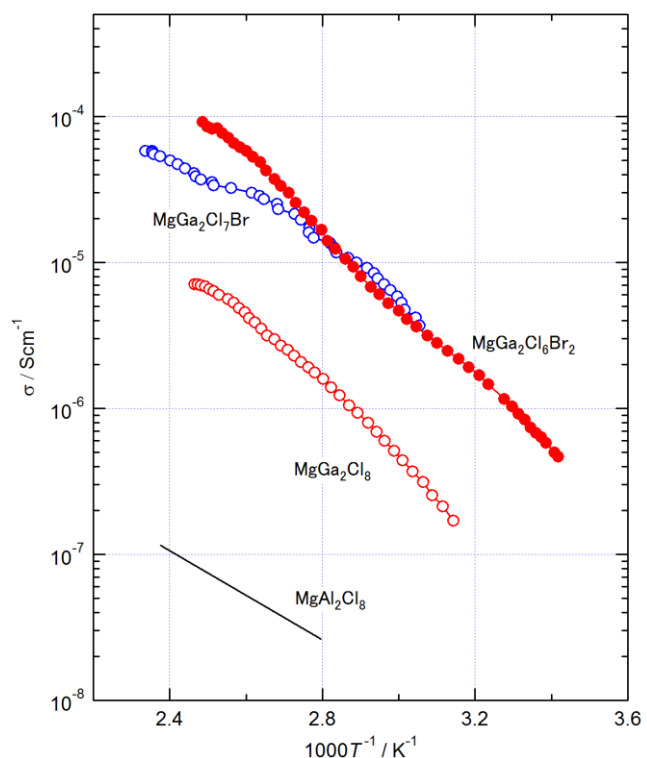


Fig. 2. Temperature dependence of AC conductivity for $\text{MgM}_2\text{Cl}_{8-x}\text{Br}_x$