

陽イオン欠損した Mg 二次電池正極材料 $Mg(Ni,Co,Mn)_{1-\delta}O_2$ の
結晶構造と電子密度分布
**Crystal Structure and Electron Density Distribution in Cation-Deficient
Rock-Salt Type Material of $Mg(Ni,Co,Mn)_{1-\delta}O_2$ as Cathode Material for
Magnesium Rechargeable Battery**

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 石田 直哉^a, 原田 康宏^b, 笹川 哲也^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Naoya Ishida^a, Yasuhiro Harada^b, Tetsuya Sasakawa^b

^a 東京理科大, ^b (株) 東芝
^a Tokyo University of Science, ^b Toshiba Co., Ltd.

マグネシウム二次電池正極材料として陽イオン欠損した岩塩型 $Mg(Ni, Co, Mn)_{1-\delta}O_2$ に着目した。遷移金属組成が正極特性と陽イオン欠損に及ぼす影響を明らかにするため、放射光 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析を行った。占有率を精密化することで欠損量を評価して、最大エントロピー法により電子密度分布を解析すると、陽イオン欠損は共有結合性を弱め Mg イオンの挿入・脱離を促すことが示唆された。

キーワード： 回折、マグネシウム二次電池、正極材料、結晶・電子構造

背景と研究目的：

リチウムイオン電池は、優れた蓄電デバイスであることから低炭素化社会の実現に貢献している。しかし、幅広い用途を実現するためには克服すべき課題も多く、既存のリチウムイオン電池よりも安価で高エネルギー密度を有する次世代蓄電池の創製が必要不可欠である。このような背景から、当研究グループでは、2000年に Aurbach ら[1]によって初めて試作されたマグネシウム二次電池を実用化するための研究に取り組んできた。特にその正極材料について新規の物質の合成と結晶・電子構造解析、そして Mg 二次電池正極特性の評価を行ってきた。しかし Mg イオンは、電荷密度が高いため酸素との静電相互作用が大きく、電池作動に多大な影響を及ぼす。特に Mg の固体内拡散が妨げられると大きな過電圧が生じて理論容量や理論電圧が発現されず、潜在的なエネルギー密度を得られない問題が生じる。

そこで本申請では、高容量 Mg 二次電池正極材料を開発するために岩塩型 $Mg(Ni, Co, Mn)O_2$ に着目した。岩塩型 $Mg(Ni, Co, Mn)O_2$ は、Idemoto ら[2]により最初に報告された Mg 二次電池正極材料であり、実験と第一原理計算を相補的に用いることで高いエネルギー密度が実現できる可能性が示唆された。しかし、金属組成の制御が困難なため、Mg の組成比が低く Mg イオンの拡散に不利であることが課題であった。本申請では合成法を改良することで Mg 組成を増加した正極材料を合成して、BL19B2 の高強度 X 線回折データを用いた結晶・電子構造解析を行った。さらに、遷移金属組成が Mg-O 間の共有結合性へ及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

実験：

金属組成比の異なる $Mg_x(Ni_{1-2y}Co_yMn_y)_{1-x}O_2$ は、逆共沈法で原料を調整した後、焼成することで合成した。各試料は、事前に実験室系の X 線回折測定により相の同定を行い、ICP-AES により金属組成を評価した。また、各物質を正極としてグローブボックス内で三極式の Mg 二次電池を作製し、定電流充放電試験を実施した。なお、充放電特性と結晶・電子構造の関係を詳細に検討するため、充放電過程の正極を放射光 X 線回折測定用に準備した。これらの試料を十分に粉砕した後、リンデマンガラス製のキャピラリーに充填し、室温で放射光 X 線回折パターン (BL19B2) を測定した (波長: 0.5 Å)。得られた回折パターンを用いて Rietveld 解析(Rietan-FP)と最大エントロピー法(MEM)による電子密度分布(Dysnomia)の検討を行った。また、中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)を行い、放射光 X 線回折パターンと相補的に利用して結晶構造を解析した。陽イオン欠損は、リートベルト解析において陽イオンの占有率を精密化することによって評価した。

結果および考察：

$Mg_x(Ni_{1-2y}Co_yMn_y)_{1-x}O_2$ について実験室系の XRD と ICP-AES によって相を同定した。その結果、結晶構造は岩塩型構造で帰属され、遷移金属組成は仕込み組成通りに制御されたが、Mg 組成は顕著に少ないことが分かった。そこで Mg の仕込み量を 2 倍から 3 倍に増やして合成することを試みたが、Mg 組成は増加せず、化学式当たりで最大で 0.5 まで固溶されることが分かった。さらに TEM-EDS により元素マッピングを行った結果、陽イオンの分布は全て均一であることから、すべての陽イオンが岩塩型構造に固溶されたと考えられる (Fig. 1)。放射光 X 線回折パターンを用いて Rietveld 解析を行った。フィッティングパターンを Fig. 2 に示す。[2] の結晶構造パラメータを参考に、岩塩型構造として結晶構造の精密化を行った。その結果、いくつかの組成では、陽イオンサイトに欠損を仮定することで良好なフィッティングが得られた。さらに中性子回折パターンと同時解析して、各試料の陽イオン欠損量を精密化した結果、 $Mg_{0.27}Ni_{0.50}Mn_{0.11}Co_{0.12}O_2$ 組成の時、欠損量が 0.07 pfu と最も多いことが判明した。BL14B2 の XAFS で遷移金属の価数を評価した結果、Ni と Co はほぼ 2 価である一方、Mn の価数は 2 価より大きいことから、陽イオン欠損によって生じた正電荷の不足は Mn の価数が 2 価以上となることで補償することが示唆された。さらに EXAFS より、Mn-O の結合距離に広い分布を示すことから MnO_6 八面体が歪んだことを示唆しており、電荷補償のために生成した Mn^{3+} 成分によるヤーンテラー効果が生じたことを示唆した。Mg 二次電池における放電容量は、上記の組成で 160 mAh/g を示し、欠損のない試料は 30 mAh/g と顕著に低いことが判明した。したがって、陽イオン欠損は高容量化に寄与し、Mg イオンの挿入と脱離を促進する Mg イオン伝導の経路として利用されると考えられる。Rietveld 解析によって得られた結晶構造因子に対して、MEM により電子密度分布を推定して、陽イオンと酸素間の共有結合性を評価した。その結果、陽イオン欠損が多いと陽イオンと酸素間の共有結合性が小さい傾向を示した。以上のことから、岩塩型 $Mg_x(Ni_{1-2y}Co_yMn_y)_{1-x}O_2$ は、陽イオン欠損により共有結合性が低下することで Mg の拡散が促進され、充放電過程における Mg イオンの脱離挿入量が増加して高容量化すると結論付けられる。

今後の課題：

岩塩型構造は陽イオンサイトが一つであるため、EXAFS や全散乱測定により Mg, Ni, Mn, Co の局所構造を解析する必要がある。局所構造と Mg 二次電池正極特性の関係について精査していく。

参考文献：

- [1] D. Aurbach *et al.*, *Chem. Rec.*, **3**, 61–73 (2003).
- [2] Y. Idemoto *et al.*, *Inorg. Chem.*, **58**, 5664 (2019).

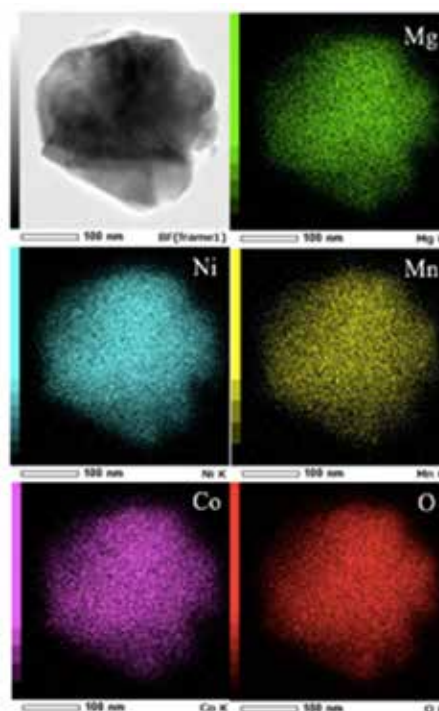


Fig. 1 TEM-EDS mapping for $Mg_{0.27}Ni_{0.50}Mn_{0.11}Co_{0.12}O_2$

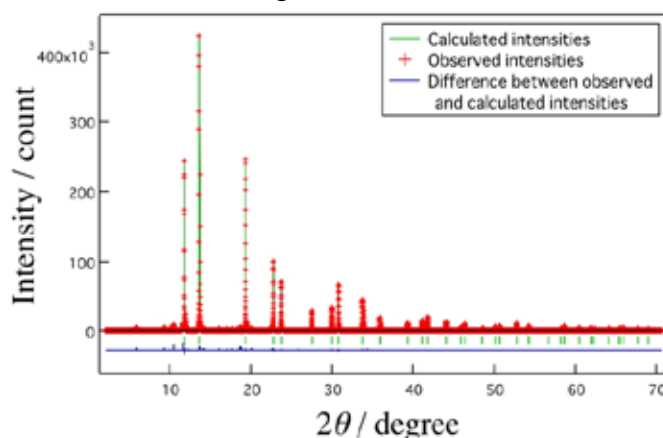


Fig. 2 Rietveld analysis of synchrotron X-ray diffraction pattern of $Mg_{0.27}Ni_{0.50}Mn_{0.11}Co_{0.12}O_2$ with a cubic rock-salt structure.