

マグネシウム二次電池用正極材料 $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$ の室温条件下の充放電過程における電池特性、結晶・電子構造の組成依存の検討
Composition Dependence of Crystal and Electronic Structures, and Electrochemical Performance of $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$ as Cathode of Magnesium Secondary Batteries at Room Temperature

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 石橋 千晶^a, 原田 康宏^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Chiaki Ishibashi^a, Yasuhiro Harada^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としてスピネル型 $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 : y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 : z = 0, 0.1, 0.15, 0.3$)の充放電過程における正極特性を調べるため、これらの試料の粉末試料、室温条件下での5サイクル充電・放電後電極に対して放射光 X 線回折測定を実施し、Rietveld 解析を行った。その結果、粉末試料および充放電後の電極試料に対して占有率を精密化することで、充放電過程における相変化が生じていることが明らかになった。

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：

カーボンニュートラルな社会を実現するためには、再生可能エネルギーの開発や住宅・建築物の省エネルギー技術の開発が必要になる。そこで、現在注目を集めているのが CO_2 のような温室効果ガスを排出しない蓄電池の活用である。金属リチウムよりも体積エネルギー密度が大きいマグネシウム金属をもつ正極活物質が開発できれば、大容量のエネルギーを充放電できるため、より多くの蓄電池材料の普及に貢献できると期待される。現状、マグネシウム二次電池正極材料の研究開発は発展しつつあるが、リチウムイオン電池に匹敵する充放電特性をもつ正極材料および最適な正極・負極・電解液の組み合わせは見つかっておらず新規 Mg 二次電池正極材料の探索が必要である。そこで、これまでにマグネシウムの三次元拡散経路をもつスピネル型構造の材料に着目し、様々な金属組成をもつ正極材料を合成し電池特性の評価、加えて放射光 X 線および中性子回折測定を用いた平均・局所構造を明らかにしてきた[1]。更に、これまで 90°C 条件下でしか充放電特性を示さなかったが、スピネル型 $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$ では、電解液 $0.3 \text{ M Mg[Al(HFIP)}_4\text{]}_2/\text{G3}$ を用いることで約 140 mAh/g の初回放電容量を示した。しかし、スピネル型 $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$ はナノ粒子であり、粉末試料でも実験室系 X 線回折測定では回折パターンがブロードな状態であるため、活物質量が少ない電極試料の結晶構造解析はほぼ不可能である。そこで、高強度な放射光 X 線回折を長時間照射することで $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$ の電極試料の結晶構造が明らかになり、室温条件下の充放電過程における構造変化を明らかにすることができる。本研究では、金属組成の異なるスピネル型 $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 : y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 : z = 0, 0.1, 0.15, 0.3$)に着目し、これらを合成し、その正極特性を評価するとともに、放射光 X 線回折測定を実施して結晶構造と電子密度分布（電子構造）を明らかにする。マグネシウム二次電池正極材料について Rietveld 法と最大エントロピー法(MEM)により結晶構造と電子構造を解析して、正極特性との関係を検討してきた。本申請も同様の手法で高い充放電容量かつ良好なサイクル特性を示し、室温条件下でも繰り返し充放電が可能な $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$ について、それぞれ粉末試料、および室温条件下において、まずは5サイクル充電および放電試験後における解析を行い、結晶内の各元素の役割と電池特性への影響の知見を得ることを目標とする。

実験：

金属組成比の異なるスピネル型 $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$; $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$; $z = 0, 0.1, 0.15, 0.3$) は、逆共沈法で原料を調整した後、大気中で 400°C で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、各物質を正極活物質としてグローブボックス内で三極式の二次電池セルを作製し、室温における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、充放電後の正極を放射光 X 線回折測定用に準備した。これらの試料を十分に粉碎した後、リンデマンガラス製のキャピラリー ($0.7\text{ mm } \phi$) に充填し、室温で放射光 X 線回折パターン (BL19B2) を測定した。放射光 X 線の波長は 0.5 \AA である。

結果および考察：

スピネル型 $\text{MgCo}_{0.65}\text{Ni}_{0.2}\text{MnAl}_{0.15}\text{O}_4$ (空間群 $Fd-3m$) の粉末試料におよび室温条件下で初回放電した $\text{MgCo}_{0.65}\text{Ni}_{0.2}\text{MnAl}_{0.15}\text{O}_4$ と $\text{MgCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{MnAl}_{0.1}\text{O}_4$ 電極について放射光 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析を行い、その結果を Fig. 1 a) に示す。Rietveld 解析の R_{wp} は a) 粉末試料は 7.97% を示した。更に、ナノ粒子かつ活物質質量が少ない電極試料においても、スピネル相と岩塩相の二相解析を行うことで Rietveld 解析の R_{wp} は b), c) はそれぞれ 6.127% および 4.133% であり良好なフィッティングを行うことに成功した。

Fig. 1 b), c) に示す電極試料のうち、特に $\text{MgCo}_{0.65}\text{Ni}_{0.2}\text{MnAl}_{0.15}\text{O}_4$ では室温条件下でも初回放電容量が約 230 mAh/g (理論容量の約 88%) であり、従来より行ってきた 90°C 条件下での初回放電容量とほぼ同等の容量を示した。Rietveld 解析を行ったところ、スピネル相と岩塩相のモル比は $0.04 : 0.96$ であり、ほぼ岩塩型構造に相変化していることが明らかになった。また、占有率に着目すると、Al は 6 配位の $16d$ サイトのみに配位し、b) および c) に示す室温条件下での 1st 放電後においても Al は $16d$ サイトに配位する傾向があることが分かった。また、Mn, Co, Ni は $16d$ サイトと 4 配位の $8a$ サイトにカチオンミキシングするものの、1st 放電後は特に $16d$ サイトの Mn の占有率はほぼ変化しなかった。したがって、放電過程において Al と Mn はほぼ動かず宿主構造として担持されているため、Al を多く含む $\text{MgCo}_{0.65}\text{Ni}_{0.2}\text{MnAl}_{0.15}\text{O}_4$ では宿主構造内の Mg の拡散を阻害せず放電容量が増加したのではないかと考えられる。

参考文献：

- [1] Y. Idemoto, M. Takamatsu, C. Ishibashi, N. Ishida, T. Mandai and N. Kitamura, *J. Electroanal. Chem.*, 928, 117064 (2023)

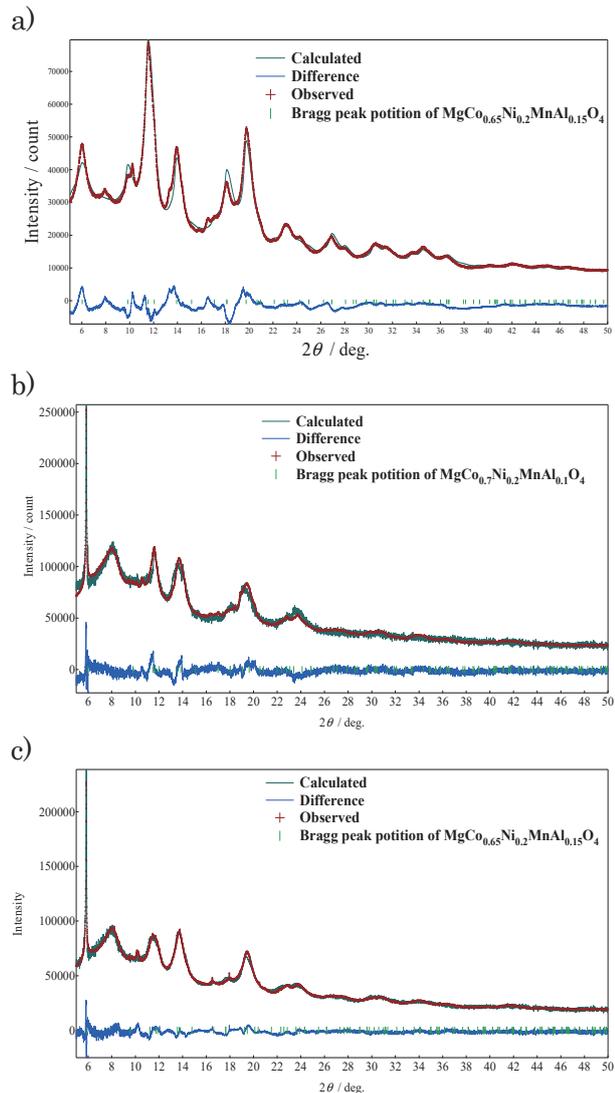


Fig. 1 Rietveld refinement patterns:
a) $\text{MgCo}_{0.65}\text{Ni}_{0.2}\text{MnAl}_{0.15}\text{O}_4$ of pristine,
b) $\text{MgCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{MnAl}_{0.1}\text{O}_4$ after 1st discharge,
c) $\text{MgCo}_{0.65}\text{Ni}_{0.2}\text{MnAl}_{0.15}\text{O}_4$ after 1st discharge at 25°C using synchrotron X-ray diffraction patterns.