

オペランド X 線回折法を用いたマグネシウム二次電池スピネル酸化物 正極の相転移機構の解明

Clarification of Phase Transition for Spinel Oxide Cathode Materials in Magnesium Secondary Battery during Charge/discharge Reactions

山本 健太郎, 内山 智貴, 渡邊 稔樹, 松永 利之, 内本 喜晴

Kentaro Yamamoto, Tomoki Uchiyama, Toshiki Watanabe, Toshiyuki Matsunaga, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本課題では、マグネシウム二次電池用スピネル正極 MgMn_2O_4 の初回放電時における結晶構造変化を明らかにするために、電気化学的にマグネシウムイオンを挿入した MgMn_2O_4 に対し X 線回折測定を行った。マグネシウムイオンの挿入により MgMn_2O_4 は固溶体反応を伴いながらスピネル構造から岩塩構造へと相転移することが明らかとなった。

キーワード： マグネシウム二次電池、スピネル酸化物、X 線回折

背景と研究目的：

マグネシウム金属を負極に用いるマグネシウム金属負極二次電池はマグネシウム金属が理論体積容量・安全性・コストの点で優れていることから、ポストリチウムイオン二次電池の候補として注目を集めている[1]。しかし、現行のリチウムイオン二次電池に匹敵する性能のマグネシウム金属負極二次電池が開発されていないのが現状である。主な原因の一つは可逆的にマグネシウムイオンを挿入脱離可能であり、高容量を示す正極材料が見つかっていないことである。マグネシウム二次電池の代表的な正極材料として Mo_6S_8 が報告されている[2]。この材料は可逆的にマグネシウムイオンの挿入脱離が可能であるが、アニオンが硫黄であり、かつ遷移金属がモリブデンであることから、酸化還元電位が低く高容量を見込むことができない。電位を上げるためには 3d 遷移金属の酸化物を使用することが望ましいが、2 価のマグネシウムイオンはアニオンとの静電引力およびカチオンとの静電反発が強いため、酸化物の構造内を拡散することが難しい。またマグネシウムイオン挿入脱離時における遷移金属の電荷補償も困難である[3]。このような問題のため酸化物正極の開発が進んでいないのが現状である。近年、スピネル型構造を持つ MgMn_2O_4 ナノ粒子がマグネシウム二次電池の正極材料として機能することが報告された[4]。この材料は高い容量と可逆性を示すが、マグネシウムイオンの挿入脱離時に結晶構造中で起こるカチオンミキシングにより容量が低下するという問題がある。これはマグネシウムイオンがスピネル構造中の 16c サイトに挿入される際に 16d サイトに存在する Mn が 8a サイトに移動してしまうためだと予想されている。しかし、マグネシウムイオン挿入脱離時の結晶構造変化を捉えた報告はなくメカニズムは明らかになっていない。そこで本課題では MgMn_2O_4 ナノ粒子のマグネシウム挿入脱離時の結晶構造変化を X 線回折(XRD)により捉え、劣化機構を明らかにすることを目的とする。

実験：

MgMn_2O_4 ナノ粒子を作用極、電解液に Magnesium tetrakis(hexafluoroisopropoxy)borate ($\text{Mg}[\text{B}(\text{HFIP})_4]_2$ /triglyme、対極と参照極に Mg 金属を用いて、 50°C 、 $1/20 \text{ C}$ ($1 \text{ C} = 270 \text{ mAh g}^{-1}$) の条件下で電気化学的にマグネシウムイオンを MgMn_2O_4 に挿入した。マグネシウムイオン挿入量の異なる MgMn_2O_4 対し、XRD 測定を行った。X 線のエネルギーは 20 keV とし、波長は CeO_2 を用いて校正した。

結果および考察：

作製した MgMn_2O_4 に対し、Inductivity coupled plasma optical emission spectroscopy による組成分析を行ったところ、 Mg/Mn の比率は 0.52 であり、マグネシウムが過剰に含まれた組成 $\text{Mg}_{1.04}\text{Mn}_2\text{O}_4$ になっていることが確かめられた。さらに XRD・リートベルト解析を行ったところ、86%のスピネル相(空間群 $I4_1/amd$)と 14%の岩塩相($Fm\bar{3}m$)からなっていることが確認された。電気化学計測の結果、 Mg 挿入量が 0.2 以上になると、分極が大きくなることが確認された。図 1 にマグネシウムイオン挿入前後における $\text{Mg}_{1.04}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の XRD パターンを示す。マグネシウムイオンの挿入量 x が 0.2 を超えた領域($0.2 < x$)では、スピネル相由来のピーク強度が減少するのに対し、岩塩相由来のピーク強度が増加する傾向が見られた。得られた XRD パターンに対し、Rietveld 解析を行ったところ(図 2)、マグネシウムイオン挿入初期段階($0 < x < 0.2$)においては、スピネル相と岩塩相の相割合は変化しておらず、両相の格子定数が増加していた。このことから、固溶体反応でマグネシウムイオンが挿入されることが明らかとなった。さらに、マグネシウムイオン挿入中期段階($0.2 < x < 0.4$)においては、スピネル相と岩塩相の相割合が変化しながら、両相の格子定数が増加していた。このことから、両相にマグネシウムイオンが挿入されると同時にスピネル相から岩塩相への転移が起こっていることが明らかとなった。マグネシウムイオン挿入末期段階($0.4 < x < 0.56$)では、スピネル相と岩塩相の相割合が変化するが、両相の格子定数には変化が見られなかった。このことから、スピネル相と岩塩相のマグネシウム組成は変わらず、スピネル相から岩塩相への相転移のみが起こっていることが明らかとなった。スピネル相から岩塩相への転移が起こる際($0.2 < x$)に分極が大きくなっていることから、この相転移を抑制することがスピネル正極のレート特性にとって重要な因子であることを明らかにした。

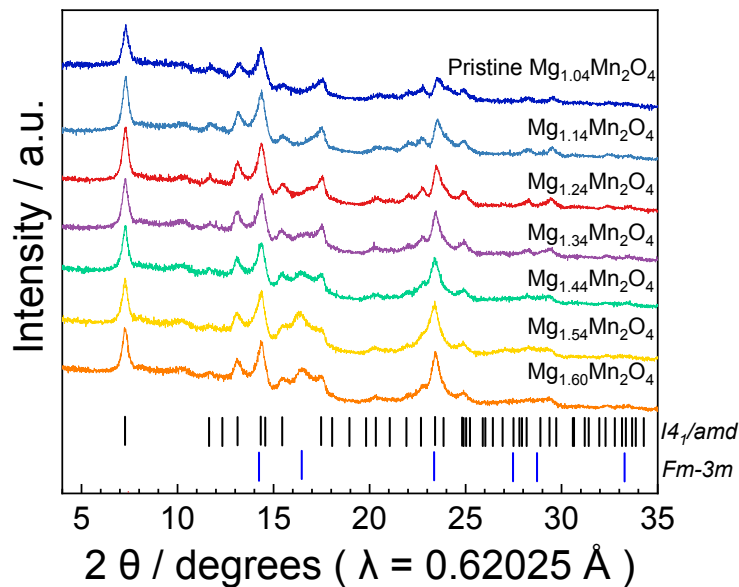


図 1 マグネシウムイオン挿入前後における MgMn_2O_4 の XRD パターン

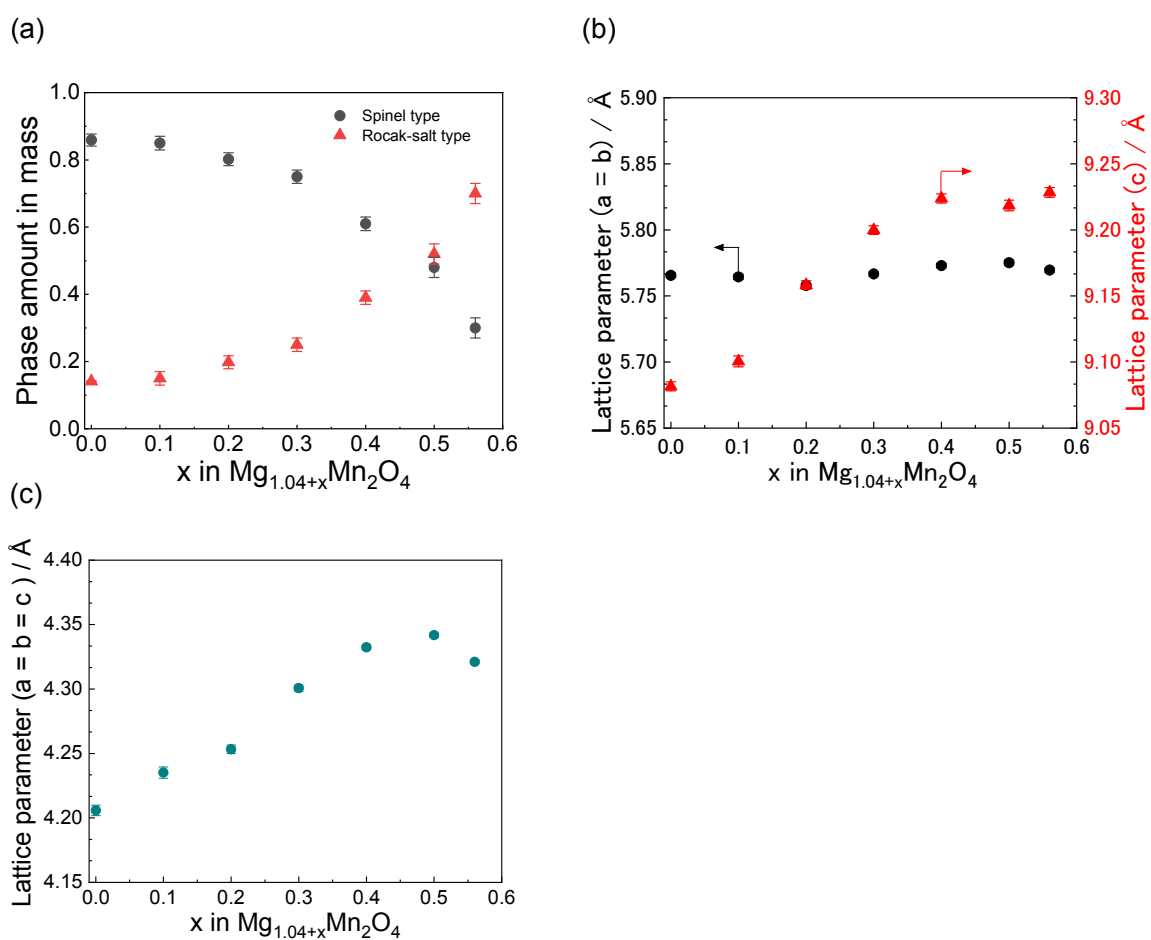


図2 リートベルト解析により得られたマグネシウムイオン挿入前後における $\text{Mg}_{1.04}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の (a)相割合変化、(b)スピネル層の格子定数変化、(c)岩塩相の格子定数変化

参考文献：

- [1] Yoo, H. D., et al., *Energy Environ. Sci.* **6**, 2265 (2013).
- [2] Aurbach, D., et al., *Nature* **407**, 724 (2000).
- [3] Levi, E., et al., *J. Electroceram.* **22**, 13 (2009).
- [4] Okamoto, S., et al., *Adv. Sci.* **2**, 1500072 (2015).