

結晶・電子構造解析によるマグネシウム二次電池用正極材料 $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$ の放電過程におけるサイクル特性向上機構の解明

Investigation of Improvement Mechanism on the Cycle Performance of Magnesium Secondary Battery Cathode Material $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$ during Discharge Process by Crystal and Electronic Structure Analyses.

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 石田 直哉^a, 石橋 千晶^a, 原田 康宏^b, 笹川 哲也^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Naoya Ishida^a, Chiaki Ishibashi^a, Yasuhiro Harada^b,
Tetsuya Sasakawa^b

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

マグネシウム二次電池正極材料としてスピネル型 $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$ に着目した。遷移金属および Al の組成が電池特性に及ぼす影響を調べるために、10 サイクル充放電後の電極に関して、放射光 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析を行った。8a と 16d サイトにおける各金属の占有率を精密化して、最大エントロピー法により電子密度分布を解析した結果、Al-O 間の高い共有結合性によりホスト構造を保ちながら Mg の挿入脱離が繰り返し可能であることが示唆された。

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、現在ノート PC やスマートフォンの電源として用いられているが、昨今の環境問題の観点から電気自動車など大型機器への需要が高まっている。しかし、電気自動車などの大型機器へ応用するためには、より高い体積エネルギー密度を持つ正極活物質が必要である。そこで、イオン半径が小さい 2 価のマグネシウムを利用したマグネシウム二次電池に着目した。Mg 二次電池正極材料の中でも特にスピネル型 MgCo_2O_4 は 200 mAh/g の比較的高容量を示すことから[1]、当研究グループでは、Co に対して Mn を部分置換した $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ を合成することで更なる特性の向上に取り組み、253 mAh/g までの高容量化に成功した。さらに中性子と放射光 X 線の回折実験を相補利用して Rietveld 解析と最大エントロピー法(MEM)を行い平均構造と電子密度分布を解析した結果、Mn の置換量が増加すると Mn-O 間の共有結合性が強まり Mg の挿入脱離が促進されることが明らかとなった[2]。そこで、スピネル型 MgCo_2O_4 における Co の部分置換をさらに拡張した $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$ を合成して特性評価した結果、Mn だけの部分置換よりもサイクル特性が顕著に向上することが明らかになった。様々な金属組成の $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$ を合成して結晶・電子構造を解析して、各サイト間の電子密度と組成の相関を明らかにすれば、結合性の組成依存性に関する知見が得られる。この知見を活用して Mg の移動に適した結合性が予測できれば、スピネル型正極材料の新たな金属組成が提案でき、Mg 二次電池材料の設計指針にフィードバックできることが期待される。本研究は、スピネル型 $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$ において金属組成がサイクル特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的に、高強度な放射光 X 線回折である BL19B2 の測定データを用いて、異なる金属組成の試料に対して系統的な結晶・電子構造解析を行った。特に、電子構造から共有結合性を評価することで Al 置換によるサイクル特性の向上機構を解明することを目的とした。

実験：

金属組成比の異なる $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 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、各物質を正極活物質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碎した後、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 MEM による電子密度分布(Dynomia)の推定を行った。さらに中性子回折測定 (iMATERIA, J-PARC)を行い、得られた回折パターンと放射光 X 線回折パターンを相補的に利用した Rietveld 解析において、陽イオンの占有率を精密化した。

結果および考察：

本研究は、スピネル型 $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$ (空間群 $Fd-3m$) について放射光 X 線回折パターンと中性子回折パターンを用いた Rietveld 解析に注力した。まず、合成した試料 $\text{MgCo}_{2-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ ($0.25 \leq x \leq 0.67$, $0.25 \leq y \leq 1.0$) の粉末 X 線回折パターンと ICP 発光分光分析によって相を同定した結果、結晶構造はスピネル型構造であり、金属組成は仕込み組成通りに制御されたことを確認した。得られた試料を Mg 二次電池正極活物質として充放電試験を行っ

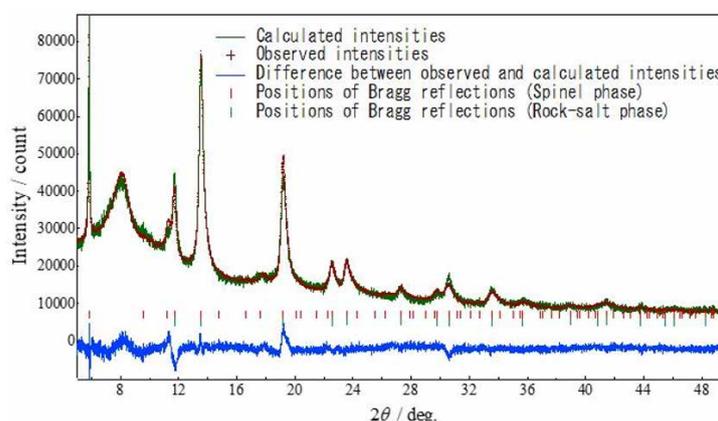


Fig.1 Rietveld analysis of synchrotron X-ray diffraction pattern of $\text{MgCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ after tenth discharge.

た結果、Al を置換するとサイクル特性が高くなる傾向が明らかとなった。特にサイクル特性に優れた組成であった $\text{MgCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ に着目して、10 サイクル充放電後の電極に関して Rietveld 法により結晶構造を解析した(Fig. 1)。既報により[1, 2]、放電後はスピネル型から岩塩型へと相転移することを明らかにされていることから、スピネル型と岩塩型の二相モデルによる結晶構造解析を行った結果、 $\text{MgCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ ではスピネル相と岩塩相のモル比は 22:78 と見積もられ、放電後もスピネル相は残存することが明らかとなった。精密化された Al の占有率から、置換された Al は Co や Mn と異なり 4 配位の $8a$ サイトを占有せず、6 配位の $16d$ サイトを占有し、 $8a$ と $16d$ サイトのカチオンミキシングを低減する作用が示唆された。一方 Al が置換されない系は、サイクル特性が低く、初回放電後にスピネル相から岩塩相へとほぼ完全に相転移することが分かった。実験研究・理論研究の結果では、放電後に岩塩相へと変化すると、その後の充電においてスピネル相に戻ることが出来ず可逆性が失われてサイクル特性が低下することが予測されている。したがって $\text{MgCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ は岩塩相の生成を抑制することでサイクル特性が高くなる可能性が考えられる。更に、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結果、Al を置換するとホスト構造にあたる $16d-32e$ 間の電子密度は、Mg の拡散に関わる $8a-32e$ サイト間よりも顕著に高くなることから、共有結合性が高いことが示唆された。以上より、スピネル型 $\text{MgCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ は Al の置換によりホスト構造が安定に維持されて充放電における構造変化が抑制されることで、Mg の挿入脱離が促進してサイクル特性が向上すると結論付けられる。

今後の課題：

充放電に伴うスピネルと岩塩間の相転移と各金属成分との相関をより詳細に調べるために、EXAFS や全散乱測定による局所構造を解析する必要がある。Mg, Ni, Co, Mn, Al の配列を明らかにして Mg 二次電池正極特性との関係について精査していく。

参考文献：

- [1] T. Ichitsubo *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764 (2011).
- [2] Y. Idemoto *et al.*, *J. Power Sources*, **482**, 228920, (2021).