

室温作動が可能な次世代新規マグネシウム二次電池用正極材料
Mg_{1.5-y-z}V_{1.5}Co_yMn_zO₄における結晶・電子構造の解明
Crystal and Electronic Structures of Mg_{1.5-y-z}V_{1.5}Co_yMn_zO₄ as a New Cathode Materials for Next Generation Magnesium Secondary Batteries Operated 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 Mg_{1.5-y-z}V_{1.5}Co_yMn_zO₄ (y=0, 0.1, 0.17, 0.25, 0.3 ; z=0, 0.1, 0.2, 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、90°C、40°C、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：

2050年までに日本政府は温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、カーボンニュートラルを目指すことを宣言した。脱炭素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 CO₂ のような温室効果ガスを排出しない蓄電池を用いた EV/PHEV/FCV 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利用できれば、大容量のエネルギーを充放電できる画期的な次世代二次電池が創製でき、さらなる蓄電池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特性をもつ正極材料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]。しかし、充放電中の結晶構造が未解明であるため、ホスト構造の安定性や置換種である Co と酸素間の共有結合性に関する知見は得られていない。サイクル特性向上機構を明らかにするためには、金属組成と電池特性の複雑な相関を調べる必要があり、高強度な放射光 X 線回折を用いて組成の異なる試料の系統的な解析を行うことで充放電機構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 Mg_{1.5-y-z}V_{1.5}Co_yMn_zO₄ (y=0, 0.1, 0.17, 0.25, 0.3 ; z=0, 0.1, 0.2, 0.3)に着目・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 Mg_{1.5-y-z}V_{1.5}Co_yMn_zO₄ について、それぞれ粉末試料、90°C および室温条件下において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 Mg_{1.5-y-z}V_{1.5}Co_yMn_zO₄ (y=0, 0.1, 0.17, 0.25, 0.3 ; z=0, 0.1, 0.2, 0.3)

は、原料を調製した後、焼成する固相法で合成した。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。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 $\text{Mg}_{1.33}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_{1.5}\text{O}_4$ および $\text{Mg}_{1.33}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_{1.4}\text{O}_4$ (空間群 $Fd-3m$) の粉末試料について放射光 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) および b) に示す。

Rietveld 解析の R_{wp} はそれぞれ 8.10%、9.495% および S 値が 2.01、2.01 であり良好なフィッティングを行うことができた。また、 $\text{Mg}_{1.33}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_{1.5}\text{O}_4$ および $\text{Mg}_{1.33}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_{1.4}\text{O}_4$ の粉末試料の結晶構造解析の結果、両試料とも置換種である Co と Mn は主に 4 配位のサイトである 8a サイトに占有される傾向があることが明らかになった。また、V は 6 配位のサイトである 16d サイトに配位する傾向があることが明らかになった。

更に、 $\text{Mg}_{1.33}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_{1.5}\text{O}_4$ および $\text{Mg}_{1.33}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_{1.4}\text{O}_4$ の 5 サイクル放電後電極の Rietveld 解析を行った結果を Fig. 2 a) および b) に示す。その結果、8a サイトの Mg の占有率が減少し、スピネル型構造 (空間群 $Fd-3m$) 内の空孔である 16c サイトに Mg が占有されているということが明らかになった。特に 5 サイクル放電容量が大きい $\text{Mg}_{1.33}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_{1.5}\text{O}_4$ では Mg の挿入量が多いために、16c サイトの Mg の占有率が増加し、8a サイトの Mg の占有率が減少していることが明らかになった。

参考文献：

[1] Y. Idemoto *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **928**, 117064 (2023)

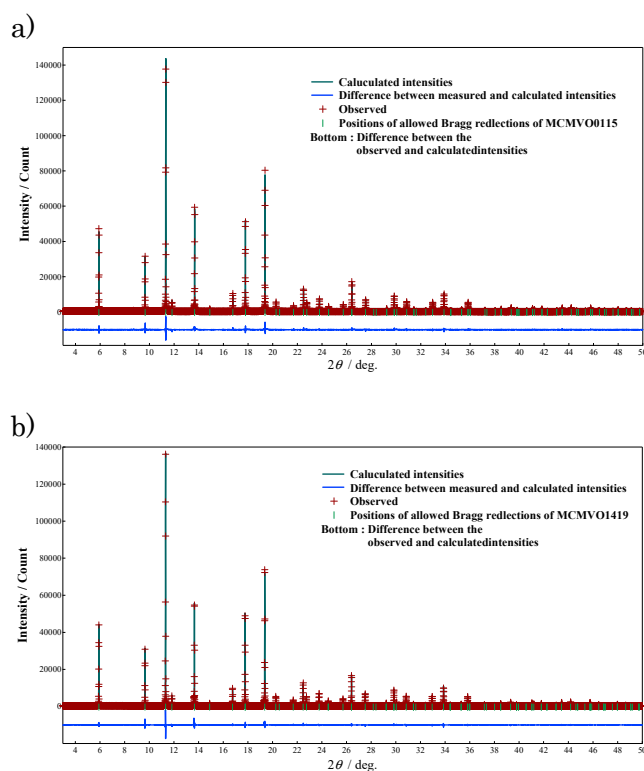


Fig.1 Rietveld refinement patterns for powder a) $\text{Mg}_{1.33}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_{1.5}\text{O}_4$ and b) $\text{Mg}_{1.33}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_{1.4}\text{O}_4$ using synchrotron X-ray diffraction patterns.

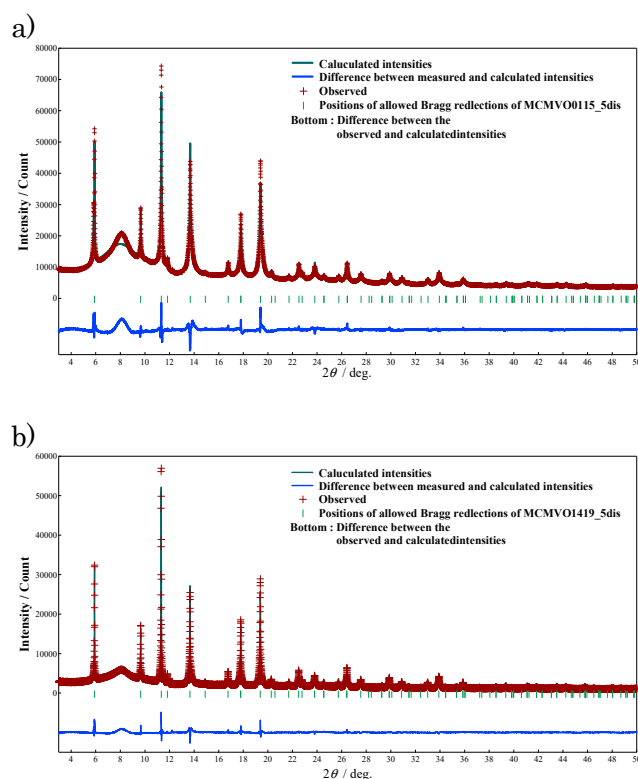


Fig.2 Rietveld refinement patterns for a) $\text{Mg}_{1.33}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_{1.5}\text{O}_4$ and b) $\text{Mg}_{1.33}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_{1.4}\text{O}_4$ after 5th discharge electrode using synchrotron X-ray diffraction patterns.