

MgCo₂O₄系マグネシウム二次電池用正極材料の結晶・電子構造に与える 合成方法の影響

Effects of Synthetic Methods on Crystal and Electronic Structures of MgCo₂O₄-Based Cathode Materials for Mg Secondary 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東京理科大学, ^b(株)東芝

^aTokyo University of Science, ^bToshiba Co., Ltd.

異なる方法で合成したスピネル型構造を有する MgCo₂O₄ について放射光 X 線回折測定を行い、得られた回折データを用いて Rietveld 解析を行った。その結果、合成法を変えることにより、スピネル相におけるカチオンの分布と副相の生成量を制御できることが明らかになり、このような変化が電池特性に影響を及ぼしていることが示唆された。

キーワード： マグネシウム二次電池、正極材料、回折測定、結晶・電子構造

背景と研究目的：

リチウムイオン電池に代表される蓄電池は小型モバイル機器用の電源として幅広く用いられてきたが、近年、エネルギーの有効利用や環境負荷低減の観点からその用途は多様化しつつある。例えば、定置用の分散電源としての応用が期待されており、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蓄電池の開発が精力的に進められている。このような電池の 1 つとして、マグネシウム二次電池が注目されている。マグネシウム二次電池は、マグネシウムの資源量が豊富であることから安価であり、2 価の陽イオンである Mg²⁺ を利用するため従来の蓄電池よりも高い体積エネルギー密度を実現できる。しかし、実用化のためには克服すべき課題も多く、その 1 つとして Mg²⁺ の拡散に適した正極材料の開発があげられる。リチウムイオン電池と同様に遷移金属を含む酸化物が正極材料の候補となるが、2 価の陽イオンである Mg²⁺ は周囲の酸化物イオンとの静電的な相互作用が強く、Li⁺ よりも固体内の拡散が極めて遅い。したがって、その報告例は少なく、スピネル型構造の MgCo₂O₄ やリチウムイオン電池用正極材料のイオン交換体など数例に限られている[1, 2]。

このような背景から、当研究室では MgCo₂O₄ あるいは Co を Ni, V, Mn で置換した材料に着目し、正極特性の評価を行ってきたが、その電気化学特性は合成法に大きく依存しており、優れた正極材料を創製するためにはその要因の解明が必要不可欠である。そこで本研究では、MgCo₂O₄ を異なる合成法(合成条件)で作製し、放射光 X 線回折測定を実施した。得られたデータを用いて Rietveld 法・最大エントロピー法により結晶・電子構造解析を行い、合成法が結晶・電子構造に与える影響を検討した。

実験：

本研究では、MgCo₂O₄ を逆共沈法、水熱法、イオン交換法により合成した。逆共沈法については、各金属の硝酸塩の水溶液を炭酸ナトリウム水溶液に滴下することにより得られた前駆体を 300°C あるいは 450°C で焼成することにより合成した。水熱法については各金属の硫酸塩を出発原料とし、合成温度を 160°C あるいは 200°C とした。イオン交換法については、固相法により合成したスピネル型構造の Li₂Co₂O₄ について電気化学的なイオン交換を行った。得られた試料について、ICP 発光分光分析により金属成分の組成を決定し、粒子形態を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察した。このようにして得られた試料を用いて正極を作製し、対極をマグネシウム合金とした放電試験により初回放電過程の放電深度 0%, 33%, 66%, 100%の正極および初回充電過程の充電深度 33%, 66%, 100%の正極を準備した。

得られた粉末・電極(約 8~10 mg)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(0.3

mmφ あるいは 0.7 mmφ) に充填し、室温で放射光 X 線回折パターン (BL19B2) を測定した。Rietveld 法および最大エントロピー法により結晶・電子構造を評価した。

結果および考察：

ICP 発光分光分析より、逆共沈法により合成した試料の Mg : Co 比はおおよそ 1 : 2 であった。また、水熱法の試料については、合成時の pH を変化させることにより Mg : Co 比を 1 : 2 に制御できることが明らかになった。SEM や TEM による観察の結果、粒子の大きさは数百ナノメートル未満の微粒子であることがわかった。これらの MgCo₂O₄ を正極材料として用い、電極特性を評価した。その結果、逆共沈法により合成した試料は水熱法の試料に比べて大きな放電容量を示すことがわかった。

Fig. 1 と Table 1 に水熱法により得られた MgCo₂O₄ の Rietveld 解析結果を示す。回折パターンにおいてスピネル型構造 (空間群 *Fd-3m*) 以外にも岩塩型構造 (空間群 *Fm-3m*) の MgO 由来と考えられるブロードな回折線がわずかに確認されたため、2 相解析を行った。その結果、MgCo₂O₄ と MgO の質量比は 0.78 : 0.22 となった。また、スピネル型構造の MgCo₂O₄ においても Mg と Co の位置交換 (カチオンミキシング) が顕著であり、Mg²⁺ が挿入・脱離する際の拡散経路となる 8a サイトの 64% を Co が占有していることが明らかになった。

同様の結晶構造解析を逆共沈法 (焼成条件 : 300°C, 24 h) により合成した MgCo₂O₄ についても実施した。その結果、MgO の生成は確認されず、スピネル型構造の単一相であることがわかった。また、8a サイトの Co の占有率は 0.50 であり、水熱法の試料に比べて減少していることが明らかになった。逆共沈法で合成した MgCo₂O₄ は水熱法の試料よりも放電容量が大きかったため、MgO の生成の抑制とスピネル相におけるカチオンの分布が正極特性に影響を与えていると考えられる。

今後の課題：

今後は、他の合成方法および放電過程の電極についても結晶構造解析を行い、各試料のカチオンの分布を明らかにしていく。これにより合成方法 (合成条件) と電極特性の関係を検討し、合成方法の最適化を図る。

参考文献：

- [1] T. Ichitsubo et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764 (2011).
 [2] N. Ishida, Y. Idemoto et al., *Chem. Lett.*, **46**, 1508 (2017).

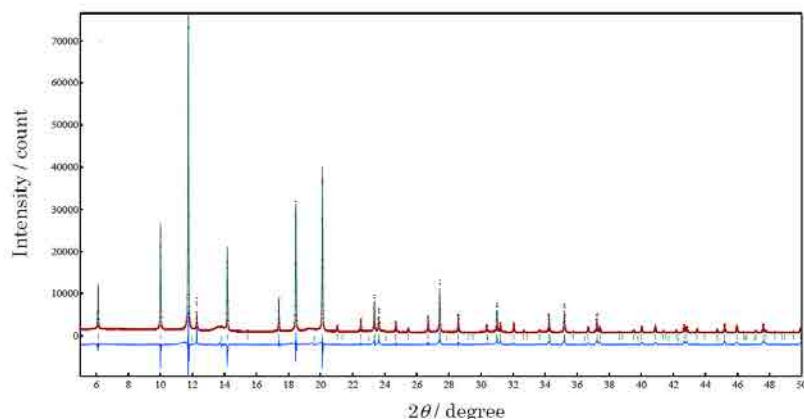


Fig. 1 Rietveld refinement pattern of MgCo₂O₄ (hydrothermal method). Plus marks show observed X-ray diffraction intensities and a solid line represents calculated intensities. Vertical marks indicate positions of allowed Bragg reflections. A curve at the bottom is a difference between the observed and calculated intensities.

Table 1 Refined structure parameters of MgCo₂O₄ (hydrothermal method). *R* factors are *R*_{wp}=9.79%, *R*_p=6.97% and *R*_c=2.59%.

MgCo ₂ O ₄ (space group : <i>Fd-3m</i>), <i>a</i> =0.808856(4) nm						
Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	10 ² × <i>B</i> /nm ²	Site occupancy
Mg1	8a	0	0	0	1.0	0.362(2)
Co1	8a	=Mg1(<i>x</i>)	=Mg1(<i>y</i>)	=Mg1(<i>z</i>)	=Mg1(<i>B</i>)	0.637(2)
Mg2	16d	5/8	5/8	5/8	1.0	0.364(2)
Co2	16d	=Mg2(<i>x</i>)	=Mg2(<i>y</i>)	=Mg2(<i>z</i>)	=Mg2(<i>B</i>)	0.635(2)
O	32e	0.3885(3)	0.3885(3)	0.3885(3)	1.0	1
MgO (space group : <i>Fm-3m</i>), <i>a</i> =0.41478(8) nm						
Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	10 ² × <i>B</i> /nm ²	Site occupancy
Mg	4a	0	0	0	1.0	1
O	4b	1/2	1/2	1/2	1.0	1