



蓄電池正極材料の結晶構造解析

山本 健太郎, 松永 利之, 内本 喜晴
京都大学大学院人間・環境学研究科

キーワード：マグネシウム金属負極二次電池, スピネル酸化物, X線回折

1. 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らないことである。電池の電圧を上げるためには 3d 遷移金属の酸化物を正極として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^[2]。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^[2]。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。申請者らのグループは ZnMn_2O_4 スピネル酸化物ナノ粒子がマグネシウム金属負極二次電池正極として優れた電気化学特性を示すことを見出している。しかしながら、 ZnMn_2O_4 の結晶構造変化の観測は未実施の状態である。そこで本研究では ZnMn_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粉末 X 線回折(XRD)により捉え、相転移機構を明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

ZnMn_2O_4 、導電助剤、結着剤を混合しペースト状にしたものを作用極、電解液に Magnesium tetrakis(hexafluoroisopropoxy)borate ($\text{Mg}[\text{B}(\text{HFIP})_4]_2$)/triglyme、対極に Mg 金属を用いた二極式のセルを構築し、50°C, 1/20 C レート (1C= 224 mA g⁻¹)の電流密度で定電流放電試験を行った。放電後セルをグローブボックス中で解体し、キャピラリーに充填して大気非暴露状態のまま X 線回折測定を行った。測定はあいちシンクロトン光センターの BL5S2 にて行った。X 線のエネルギーは 20 keV とし、検出器には多連装 PILATUS を用いた。

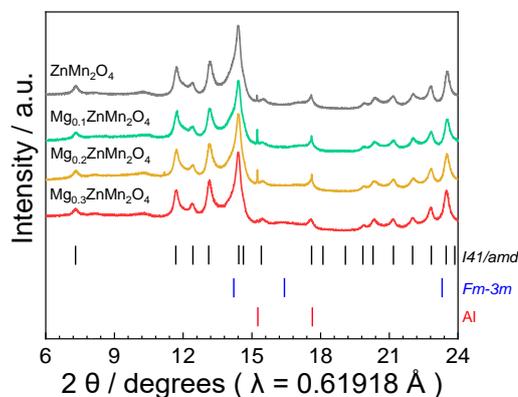


Fig. 1. 放電前後における ZnMn_2O_4 の XRD パターン

3. 結果および考察

Fig.1 に放電前後の ZnMn_2O_4 の XRD パターンを示す。初期の ZnMn_2O_4 には空間群 $I4_1/amd$ のスピネル構造に帰属されるピークが見られた。Mg 挿入量 0.3 までは同様のスピネル構造に由来するピークのみが見られた。このことから、 ZnMn_2O_4 への Mg 挿入は Mg 挿入量 0.3 までは固溶体反応で進行することが明らかとなった。

4. 文献

- [1] Yoo, H. D. *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **6**, 2265 (2013).
[2] Levi, E. *et al.*, *Adv. Sci.* **2**, 1500072 (2015)