

高エネルギー密度マグネシウムイオン二次電池用 ポリアニオン化合物の創製

産業技術総合研究所 マセセ タイタス

High Energy Density Polyanion Compounds for Rechargeable Magnesium Battery

Titus Masese

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

マグネシウムを負極とする二次電池系は、高い理論容量密度を有し、資源が豊富で、高融点で安全性に富むため、注目されている。しかし、マグネシウム二次電池系の創製にはまだいくつかの課題が存在する。特に、現状の正極材料については、抽出できるエネルギー密度が低いため、リチウム二次電池を凌駕するデバイスとしての正極にはなり得なかった。このような要望を満たす新規正極材料の候補として、本研究ではポリアニオン化合物 MgMnPO_4F に着目した。これらの化合物は高い理論容量、高電位化 (3 V) が見込め、また、構成元素はすべてクラーク数が高く、資源・コスト面でも魅力的である。さらに、ポリアニオン化合物の PO_4^{3-} 四面体で安定化された強固な結晶構造はマグネシウムイオン挿入脱離に伴う劇的な局所構造変化に対応する意味でも有利である。 MgMnPO_4F ポリアニオン化合物の正極材料としての応用に際し、まずその結晶構造と電気化学特性について検討した。

Mg-ion rechargeable batteries, where Mg^{2+} ions act as the charge carrier, are promising viable alternatives for various large-scale storage devices that could couple with renewable energy sources for load-leveiling the electric grid. Nevertheless, the energy density of magnesium rechargeable batteries is low, suffering from the generally low working voltage and small magnesium-occlusion capacity, which is mainly limited by the cathode material. Therefore, alternative cathode material candidates are highly desirable for commercial deployment of rechargeable Mg batteries. Herein, we demonstrate a new MgMnPO_4F polyanion cathode material, derived from the broad Wagnerite mineral phases. This material shows a high voltage (~ 3 V versus Mg), which places it as a high-energy-density cathode material contender for the Mg-ion battery systems.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、現在最もエネルギー密度の高い二次電池であり、近年ではプラグインハイブリッド用や電気自動車用の動力源等、用途が拡大しつつある。しかし現在実用に供されているリチウムイオン二次電池は、電極活物質中のリチウム等の希少金属の使用比率が高く、急速な普及による量産化や電力・車載向け需要に対応した大型化により、原料資源の希少性や市場不安定性の問題が中長期的に顕在化する可能性がある。資源問題は短期的には表面化しないため、経済的視点からは軽視されがちであるが、子孫の世

代においていずれ重大な問題となり得る。地球上の限られた資源を有効に利用し、持続的な社会を構築するためには、クラーク数の大きい元素の利用による二次電池の高性能化に向けた継続的な検討が必要である。また、社会への大規模な導入を指向した場合、中・大型二次電池はその適用範囲が極めて広いため、性能面のみならずコスト、生産性、毒物リスク回避等の社会受容性を優先する考え方も必要である。

そこで、現状の系を超越した革新的な二次電池の開発が必要であり、その方向性の一つにマグネシウムイオンをキャリアとするマグネシウムイオン二次電池がある。マグネシウムを負極とする二次電池系は、高い理論容量密度を有し、資源が豊富で、高融点で安全性に富むため、注目されている。しかし、マグネシウム二次電池系の創製にはまだいくつかの課題が存在する。特に、現状の正極材料については、エネルギー密度が低いため、リチウム二次電池を凌駕するデバイスとしての正極にはなり得ていない。

本研究では、マグネシウム二次電池用高エネルギー密度な新規正極材料の開発を行った。特に高い理論容量、高電位(3V級)、さらに高安全性を兼ね備えた MgMnPO_4F ポリアニオン系正極化合物に着目し、その合成法、構造解析並びに電気化学特性について報告する。

2. 実験方法

MgMnPO_4F の合成は固相法で行った。 MgF_2 、 $\text{MnC}_2\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を所定比で秤量し、 ZrO_2 と共にメノウ容器に入れ、乾式で遊星ボールミル(Fritsch; P-6)にて、400 rpm で1時間、粉碎混合した。その後、容器から回収した粉末を一軸加圧成型でペレット状に圧密し、Ar 気流下にて 600°C 、12 時間で焼成した。このとき昇温は 300°C まで $600^\circ\text{C}/\text{h}$ 、 300°C から 600°C まで $100^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。冷却は 300°C まで $100^\circ\text{C}/\text{h}$ とし、以降は自然冷却により室温まで放冷した。得られた生成物の相同定は粉末 X 線回折計 Rigaku RINT Ultima III/G を用いた。X 線源には Cu-K α 線を用い、印加電圧 40kV、電流値 40mA とした。測定は 10° から 90° の角度範囲で行った。

直接法により結晶構造モデルを決定し、Rietveld 法によりその精密化を行った。ICP-AES 法により試料の金属組成を決定し、SEM や TEM により試料の粒子形態を観察した。

合成した活物質を用いて、活物質：導電助剤：バインダー = 80 : 10 : 10 wt.% にて正極を作製し、Pt メッシュ(集電体)に挟んだ。

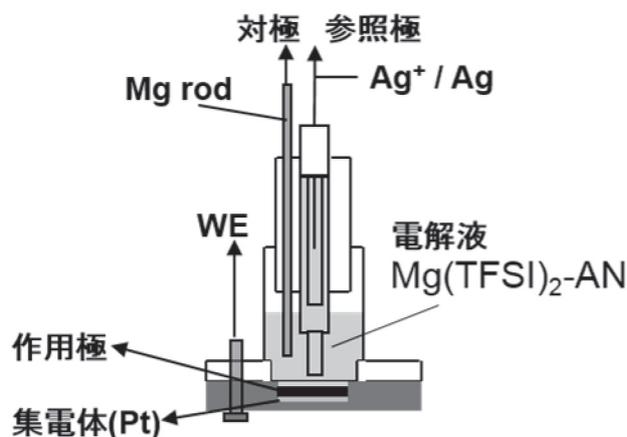


Figure 1 Three-electrode cell setup for evaluation of the electrochemical performance of MgMnPO_4F cathode material.

Pt メッシュ(集電体)に挟んだ。 MgMnPO_4F に対する充放電試験は多チャンネル充放電装置を用いた。充放電試験の測定条件は、電解液には 0.5M MgTFSI/AN を、対極には Mg rod を用いた。参照電極にはダブルジャンクション型 Ag^+/Ag 参照電極(イーシーフロンティア, RE-10)を採用し、図1に示すような三極式セルを構築した。これらの作業は全てグローブボックス中で行った。なお、充放電におけるレートは C/20、測定温度は 50°C とした。また上限カットオフ電位は 1.5 V vs. Ag^+/Ag 、下限カットオフ電位は -1.3 V vs. Ag^+/Ag とした。

3. 結果・考察

Rietveld 解析により精密化された、 MgMnPO_4F の回折パターンの実測値と計算値のフィッティングパターンを図2に示す。フィッティングの信頼性の尺度である R_{wp} は 4.65% 程度、 χ^2 値も 1.05 と概ね満足が行く値が得られている。よって本解析結果は信頼に足るものであると言える。すなわち合成した MgMnPO_4F 新規材料は単斜晶系(空間群 $I2/a$) であり、また格子定数および構造モデル(イオン分率座標)は表1に示すようになっていることが判った。

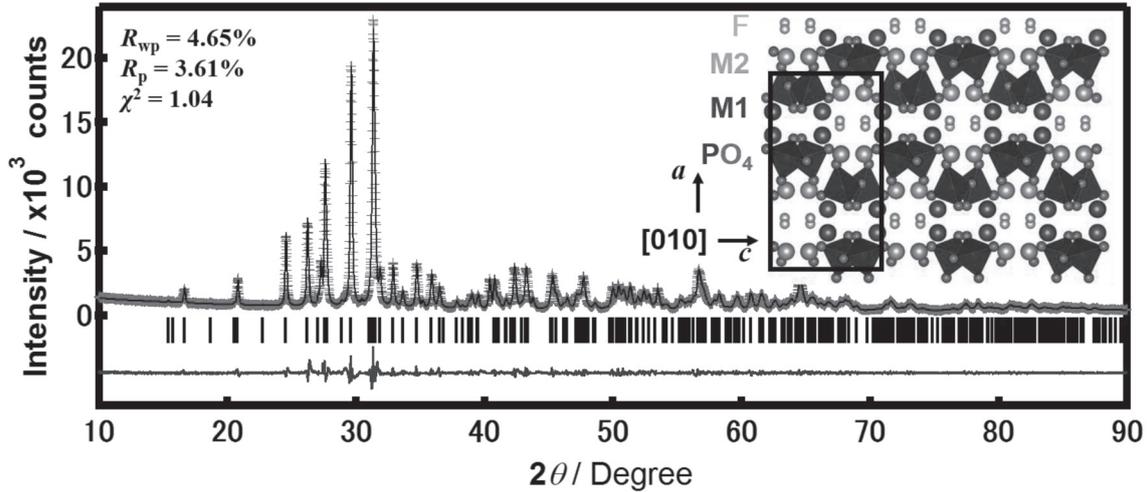


Figure 2 Rietveld refinement of pristine MgMnPO_4F synthesised at 650°C . Inset depicts the crystal structure of MgMnPO_4F with a selective partitioning of Mg and Mn in M1 and M2 crystallographically different sites. The wavelength was set at 1.54051 \AA . The observed and calculated peaks are indicated in red and black, respectively. The difference between the observed and calculated intensity is indicated in blue, while black ticks indicate the position of the Bragg peaks of the phase.

Table 1 Refined atomic coordinates of MgMnPO_4F synthesised at 800°C , showing a selective partitioning of Mg and Mn atoms at two crystallographically different M1 and M2 sites. Refinement was done in the space group $I2_1/a$ (monoclinic) with lattice constants $a = 12.0196(2) \text{ \AA}$, $b = 9.9252(2) \text{ \AA}$, $c = 6.4332(1) \text{ \AA}$, and $\beta = 106.83(0)^\circ$.

Atom	g	x	y	z	U
Mg1/Mn1	0.511/0.489(9)	0.1953(3)	0.1926(4)	0.9905(13)	0.0091
Mg2/Mn2	0.586/0.414(10)	0.0939(5)	0.4518(6)	0.1385(10)	0.0075
P	1	0.0756(1)	0.3816(1)	0.6546(2)	0.0045
O1	1	0.0563(1)	0.4806(2)	0.8317(4)	0.0053
O2	1	0.9582(2)	0.2666(3)	0.6050(4)	0.0132
O3	1	0.1709(3)	0.3103(3)	0.7113(3)	0.0020
O4	1	0.1207(1)	0.4748(2)	0.4623(4)	0.0009
F	1	0.2672(1)	0.3730(2)	0.1350(4)	0.0543

* g and U_{iso} denote the occupancy and isotropic thermal factor, respectively. The atomic positions and isotropic thermal factors (U_{iso}) of atoms were refined based on the values we reported for MgFePO_4F [3].

MgMnPO₄F の結晶構造を図 2 のフィッティングパターンの中に示す。Mn/MgO₆ 八面体と PO₄F₂ 八面体が酸素を共有して三次元的に配列している。Mg と Mn のイオン半径が近いこと二つの結晶学的に異なる M1 と M2 サイトに分配される。Rietveld 解析により精密化された構造パラメーターにおいて本研究で最も注目しているのは Table 1 の M1 と M2 サイトの Mg と Mn の占有率 (g) である。これらの数値からカチオンミキシングの割合が定量的に判断できる。つまり、Mg と Mn が M1 と M2 サイトに当分分配され、このことを cation mixing と呼んでいる。カチオンミキシングは電気化学特性に大きく影響を及ぼすファクターの一つであると推察されるが、一般的には電極材料の特性はその他様々な要因に左右される。この要因にはその物質の電子伝導性や拡散経路などの内的要因や、粒子形態などの外的要因がある。

合成した MgMnPO₄F のモルフォロジーを SEM や TEM 観察した結果を図 3 に示す。

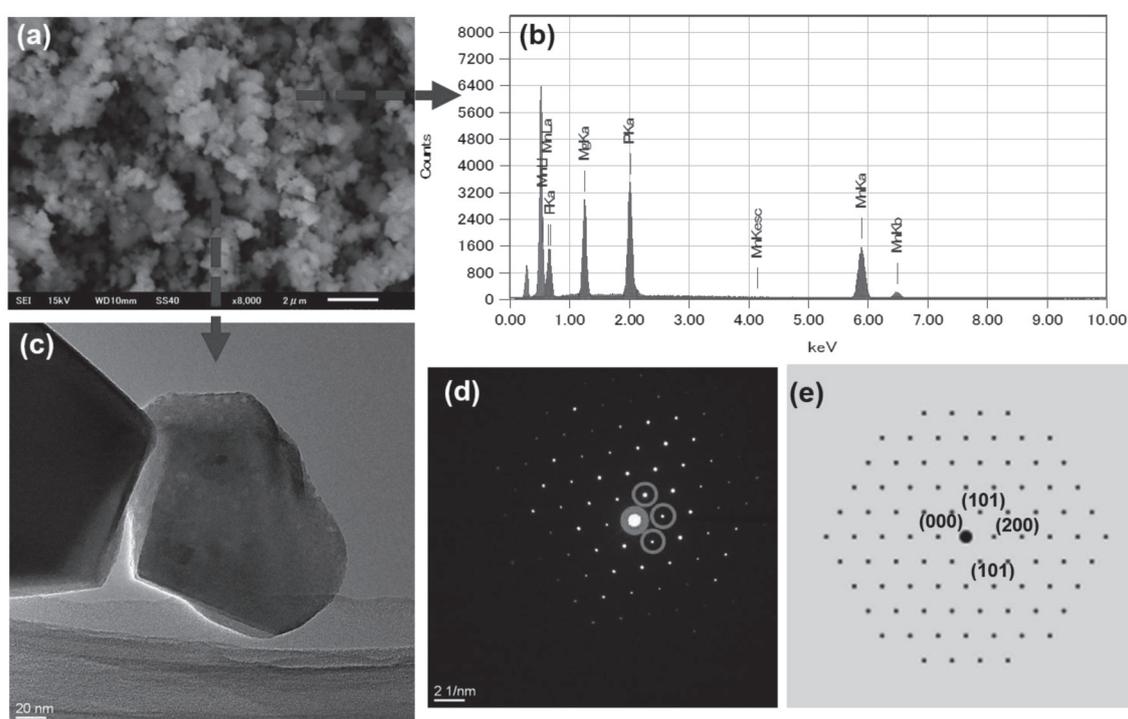


Figure 3 SEM picture of the MgMnPO₄F powders (a) and the SEM-EDX spectrum of the powders (b). A bright-field TEM image of the majority particles (c) and the corresponding SAED pattern along [010] zone axis. Simulation of the electron diffraction pattern is provided in (e).

MgMnPO₄F 新物質は変則的な多角形状の粒子で、よく似た形状であり、最小一次粒子の粒径は約 100 nm 前後であることが高分解能の TEM 像からわかった。また Rietveld 解析によって精密化構造パラメーターの電子図シミュレーションと TEM 電子回折図パターンとよく合致していることがわかった。

図 4 に MgMnPO₄F の 50°C での充放電曲線を示す。充放電曲線を見ると、Mg²⁺ の脱離・挿入が確認され、活物質の理論容量の約 1/10 の充放電容量が可逆的に得られていることが判った。性能を最大限引き出すには電極調整の最適化が必須であると考えている。一方、MgMnPO₄F を正極とするマグネシウム二次電池の平均電圧はおおよそ 2.8~3.1 V vs Mg に相当し、従来の正極材料より高い値を示す。よって、MgMnPO₄F は高電位かつ高エネルギー密度正極材料として期待できる。

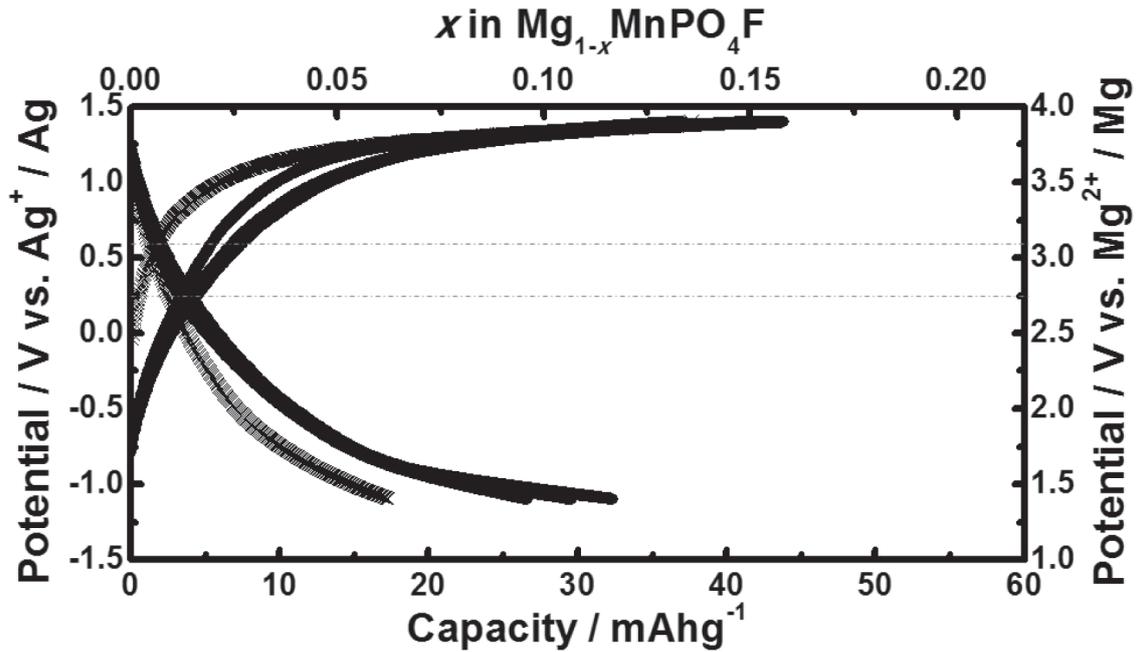


Figure 4 Charge / discharge profiles of MgMnPO_4F in three-electrode Mg cells using Ag/Ag^+ electrode as reference electrode and $0.5 \text{ M Mg}(\text{TFSI})_2$ in acetonitrile as electrolyte at a current density of $C/20$ at 50°C .

4. 結論

本研究ではポリアニオン系 MgMnPO_4F 高電位 Mg 二次電池用正極材料の創成に成功した。図5に示すように、 MgMnPO_4F は既報の正極材料より高い電位を示すことが判る。これは MnO_6 と PO_4F^{4-} ポリアニオン骨格を有するため、高電位、高容量を示すと考えられる。本研究から得られた知見を基に、今後の Mg 二次電池実用化に向けた研究開発を行う予定である。

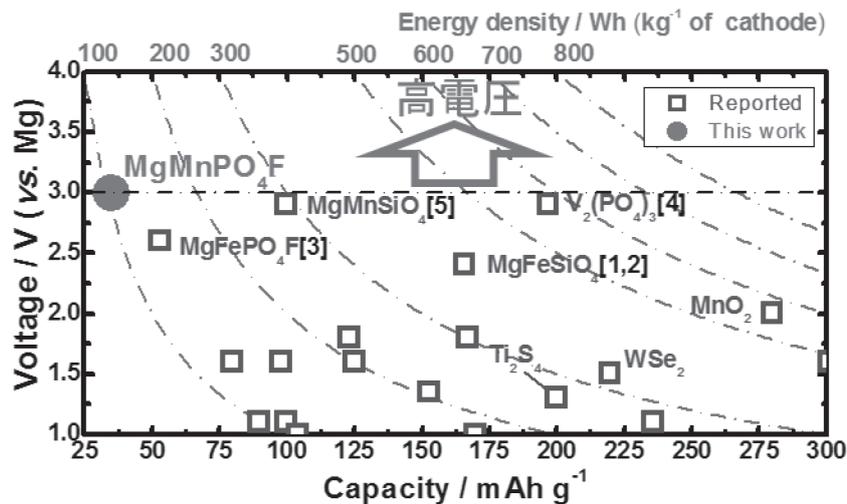


Figure 5 Voltage-Capacity plots of MgMnPO_4F compared with other reported cathode materials for Mg-ion rechargeable batteries.

5. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会による助成を受けて行われた。この場を借りて感謝申し上げます。

6. 参考文献

- [1] Y. Orikasa, **T. Masese**, T. Mori, M. Hattori, K. Yamamoto, T. Okado, Z.-D. Huang, T. Minato, C. Tassel, J. Kim, Y. Kobayashi, T. Abe, H. Kageyama, Y. Uchimoto, *Sci. Rep.*, **4**, 5622 (2014).
- [2] "Magnesium compound, method of producing the same, positive electrode active material, positive electrode, and magnesium ion secondary battery", Y. Uchimoto, Y. Orikasa, T. Okado, **T. Masese**, 特許公開 WO2014/017461 A1.
- [3] Z.-D. Huang, **T. Masese**, Y. Orikasa, T. Mori, C. Tassel, Y. Kobayashi, H. Kageyama, Y. Uchimoto, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 11578-11582 (2014).
- [4] Z.-D. Huang, **T. Masese**, Y. Orikasa, T. Mori, K. Yamamoto, *RSC Adv.*, **5**, 8598-8603 (2015).
- [5] T. Mori, **T. Masese**, Y. Orikasa, Z.-D. Huang, T. Okado, J. Kim and Y. Uchimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 13524-13529 (2016).
- [6] 特願 2016-000924「二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びに、二次電池」、平成 28 年 1 月 6 日出願、全発明者氏名：マセセ タイタス、鹿野 昌弘、栄部 比夏里、妹尾 博、佐野 光 (特願 PCT/JP2016/084851(W I P O)平成 28 年 11 月 24 日出願)
- [7] 特願 2016-000927「二次電池用正極活物質及びその製造方法、並びに二次電池」、平成 28 年 1 月 6 日出願、全発明者氏名：マセセ タイタス、鹿野 昌弘、栄部 比夏里、妹尾 博、佐野 光
- [8] 特願 2016-000930「マグネシウム化合物、二次電池用正極活物質、及び二次電池、並びにマグネシウム化合物の製造方法」、平成 28 年 1 月 6 日出願、全発明者氏名：マセセ タイタス、鹿野 昌弘、栄部 比夏里、妹尾 博、佐野 光
- [9] **T. Masese**, et al., "Wagnerite-type MgMPO₄F (M=Mn, Co): Synthesis and Physicochemical Characterization", *J. Mater. Chem. A.*, submitted (2019).
- [10] "Fluorophosphate-based Polyanion Cathode Materials for Rechargeable Magnesium Batteries" マセセ タイタス, Zhen-Dong Huang, 妹尾 博, 佐野 光, 鹿野昌弘, 内本喜晴 PRiME2016 (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science) 2016 年 10 月 04 日 ホノルル(米国)
- [11] "High Energy Density Polyanion Cathode Materials" マセセ タイタス, 妹尾 博, 佐野 光, 鹿野昌弘, 内本喜晴 1st International Symposium on Magnesium Batteries 2016 年 07 月 21 日 Ulm (ドイツ)