

高エネルギー放射光 X 線回折法を利用した Mg 電池正極材料の 充放電化での Mg イオン脱着機構の解明

東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 雨宮研究室 井上伊知郎¹

東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 高木研究室 田代勇太²

¹inoue@x-ray.k.u-tokyo.ac.jp ²yuta.tashiro@gmail.com

1. 著者紹介

井上伊知郎 (いのうえ いちろう)：新領域物質系専攻 雨宮研究室に所属。専門は X 線計測学、特に非結晶への X 線散乱法の応用や X 線コヒーレンス利用技術の開拓。兵庫県にある X 線自由電子レーザー施設 SACLA に居候してユーザーとの共同研究や自分の研究を行っている。さまざまな研究者との交流のお陰で、最近は加速器物理・プラズマ科学・X 線非線形光学・ブルゴーニュワインなどにも興味の幅を広げつつある。本研究では、SPring-8 における放射光実験と実験データの解析を担当した。

田代勇太 (たしろ ゆうた)：新領域物質系専攻 高木研究室に所属。修士課程までは主に熱電材料の開発をしていたが、博士課程に入ってからは無機化合物における Mg イオン電池正極材料開発に研究テーマをシフトしている。指導教員の異動に伴って、昨年 4 月から東北大学金属材料研究所へ出向して研究を行っている。趣味はネット麻雀やお酒を飲むこと。本研究では自発融合研究の提案と実験に用いた電池試料の作成を行った。

2. 研究の背景と目的

リチウム(Li)イオン電池を代表としたイオン二次電池は、パソコンやスマートフォン、デジタルカメラなどの多様な用途で使用されている。近年では電気自動車や飛行機などへの応用が見込まれる中、従来よりも高容量・高い安全性の二次電池の開発が求められている。そのような状況のなかで開発および実用化が期待されている電池がマグネシウム (Mg) イオン電池である。

Mg イオンは二価であることから Mg イオン電池は Li イオン電池より高容量を達成することが期待され、さらに Mg は Li と比較して化学的活性が低いため安全性も向上する。これらの理由から Mg イオン電池は Li イオン電池に変わる新たな二次電池の候補として現在精力的な研究が行われている。しかし、Mg イオン電池を実用化するに当たっての大きな障壁の 1 つが正極材料の開発である。Mg イオン電池では用いているイオンが二価であることにより、正極材料であるホスト化合物との間に強いクーロン相互作用が生じる。その相互作用によって Mg イオンが正極材料にトラップされてしまうため、電池の可逆的な使用が不可能になってしまうという問題がある。

この問題を解決するために、田代は遷移金属の *d* 軌道とアニオンの *p* 軌道のエネルギー準位の近い化合物 (*p-d* 軌道混成の強い化合物) によって可逆的な Mg イオンの挿入脱離を可能にすることを目指して

物質探索を行っている。様々な物質探索の結果、 TiSe_2 や VSe_2 という物質が電荷容量 100 mA h/g という実用に足る容量を持ち、かつ充放電の過程で可逆的に Mg イオンを挿入脱離できることがマクロな物性の測定から示唆される結果を得た。

しかし、充放電の過程で 1:物質のどの結晶サイトに Mg イオンが挿入されているのか、2:どの程度の Mg イオンが物質に挿入・脱離されているのか、といったミクロスコピックな情報はこれまでのところ得られていない。この2つの情報は電極物質の動作メカニズムの理解や今後の類似物質の開発にとって重要な知見となることが期待される。そこで本研究では光子エネルギーが高エネルギー放射光 X 線を利用した粉末構造解析によって、試料のバルク構造を精密に調べることで上記の2つの情報を明らかにすることを目指した。

3. 実験

3.1. 試料

電池試料は高純度化学で購入した TiSe_2 および VSe_2 を用いて作成した。これらの粉末試料およびカーボンブラック(CB)とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を試料: CB: PTFE = 81: 9: 10 の重量比となるように混合した。この混合物を銅メッシュに塗布したものを電池の正極とした。負極には Mg リボンを用い、電解液に $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 溶液を使って図 1(a)のようなコインセルを作成した。このコインセルを使って電流密度を 50 mA/g に保ちながら数サイクルさせ Mg イオンを TiSe_2 および VSe_2 中に挿入した。それぞれの試料に挿入された Mg イオンの量はサイクル中の放電曲線(図 1(b))から求めた。今回の X 線粉末構造解析では Mg_xTiSe_2 ($x=0, 0.13, 0.13, 0.24$) および Mg_xVSe_2 ($x=0, 0.082, 0.26$) の粉末試料と Cu のメッシュに付着した状態の Mg_xVSe_2 ($x=0.24$) の合計 8 種類の試料について測定を実施した。
(Mg_xTiSe_2 の $x=0.13$ は2つの異なる試料があった)

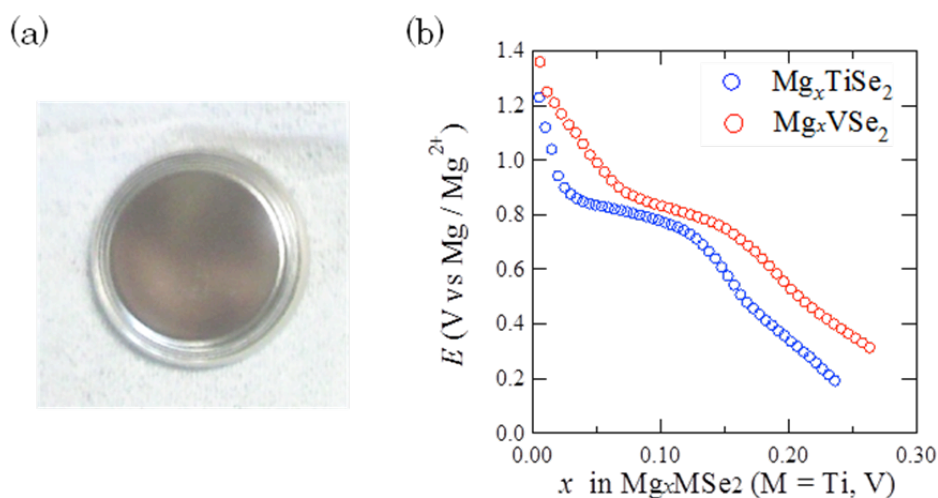


図 1: (a) 試料作製に用いたコインセル (b) TiSe_2 および VSe_2 の放電曲線

3.2. 実験

粉末構造解析の実験は SPring-8 の理研ビームライン BL44B2 [1] においてビームラインに設置してある大型デバイセラーカメラ（カメラ半径: 286.48 mm） [2] を用いて室温で行った。粉末試料をアルゴン雰囲気下でパッキングしたものを図 2 のようにゴニオヘッドに固定し、試料直前のコリメータによって 3mm (水平) ×0.5 mm(垂直) のビームサイズに切り出した波長 0.45Å (光子エネルギー 26.5 keV) の X 線を照射した。試料の選択配向が X 線散乱に及ぼす影響を低減するために X 線露光中に試料を 10° 揺動させることを繰り返しながらイメージングプレート [3,4] によって散乱 X 線を測定した。露光時間はそれぞれの試料について 120 秒に設定して実験を行った。

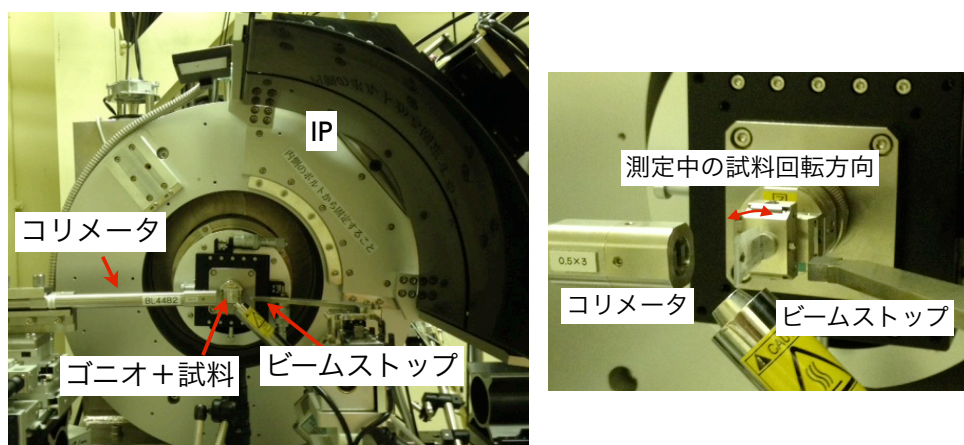


図 2: 測定に使用したデバイセラーカメラとサンプル周りの様子

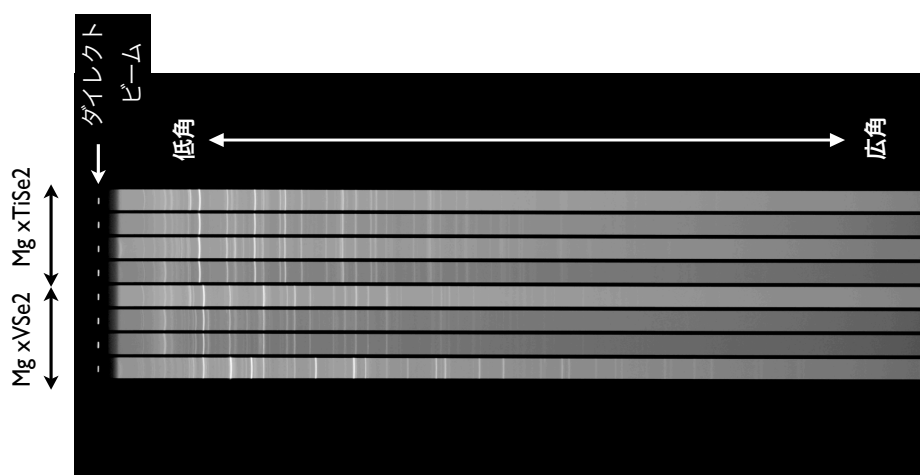


図 3: イメージングプレートに記録した試料からの回折線。上から順に粉末試料を真空バックした TiSe_2 , $\text{Mg}_{0.13}\text{TiSe}_2$, $\text{Mg}_{0.13}\text{TiSe}_2$, $\text{Mg}_{0.24}\text{TiSe}_2$, VSe_2 , $\text{Mg}_{0.082}\text{VSe}_2$, $\text{Mg}_{0.26}\text{VSe}_2$, Cu メッシュに付着した $\text{Mg}_{0.10}\text{VSe}_2$ の回折線に対応している。

4. 結果と考察

図3に各試料からの回折像を示す。今回の実験配置では散乱角 2θ が 2 度から 75 度の領域における試料からの回折強度を測定した。Cu のメッシュに付着した状態の $\text{Mg}_{0.10}\text{VSe}_2$ と粉末試料の $\text{Mg}_{0.082}\text{VSe}_2$ を比較すると見て取れるように、Cu のメッシュに付着した状態の試料では Cu 由来と考えられる回折ピークが多数測定された。この回折ピーク強度は $\text{Mg}_{0.082}\text{VSe}_2$ からの回折強度よりも相対的に強かったため、今回の実験では粉末試料についてのみ解析を行った。

4-1. Mg_xTiSe_2 および Mg_xVSe_2 の格子定数

解析の第 1 段階として Mg イオンからの散乱の寄与が十分に小さいと仮定し、Mg イオン吸着時の Mg_xTiSe_2 および Mg_xVSe_2 の格子定数変化を結晶格子定数および原子位置をパラメータとすることで Rietveld 法[5]から求めた。実験データとそのフィッティングの例を図4に示す。広角側の強度プロファイル ($2\theta > 30^\circ$) においてフィッティング結果は実験データとよく一致しており、試料のメインの層は TiSe_2 や VSe_2 由来のものであることが確かめられた。

この解析から求められた格子定数および単位胞の体積を表 1 に示す。実験の結果、Mg の吸着過程において TiSe_2 や VSe_2 の格子変形が 0.05\AA 以下であることが分かった。6 配位の Mg 2 価のイオン半径は Shanon の表[6]によると 86 pm であり、Mg 2 価の有効体積は 3\AA^3 程度と見積もられる。この有効体積の値は Mg 吸着過程における TiSe_2 や VSe_2 の単位胞の体積変化を説明出来ないほど大きな値であり、Mg が TiSe_2 や VSe_2 の層間に取り込まれているということは考えづらい。そのため今回測定した試料では TiSe_2 や VSe_2 以外の不純物が Mg を吸着していると推測される。この仮定が正しいかどうかを検証するために Mg イオンを吸着している不純物の推測を試みた。

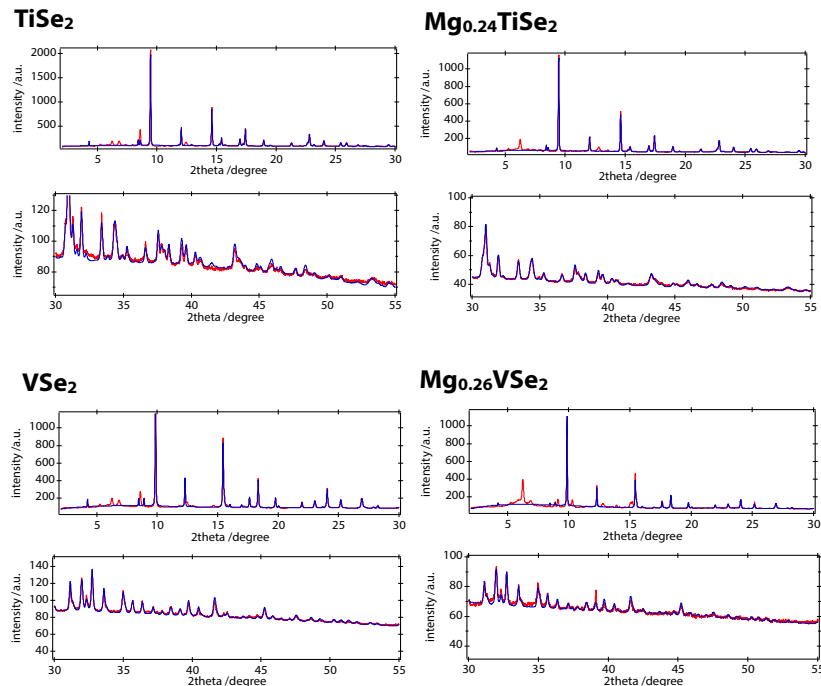


図4: 実験によって得られた回折強度プロファイル (赤) と Mg イオンからの散乱の寄与を無視して Rietveld 解析を行った結果 (青)。

表 1 : Rietveld 法によって決定した格子定数。

	a /Å	b /Å	c /Å	α (fix)	β (fix)	γ (fix)	Volume/Å ³
TiSe₂	3.54334 ±0.00017	3.54334 ±0.00017	6.01679 ±0.00017	90	90	120	65.42
Mg_{0.13}TiSe₂	3.54639 ±0.00017	3.54639 ±0.00018	6.03300 ±0.00088	90	90	120	65.71
Mg_{0.13}TiSe₂	3.54866 ±0.00027	3.54866 ±0.00027	6.05261 ±0.00084	90	90	120	66.01
Mg_{0.24}TiSe₂	3.53933 ±0.00023	3.53933 ±0.00023	6.02217 ±0.00092	90	90	120	65.33
VSe₂	3.35337 ±0.00016	3.35337 ±0.00016	6.10122 ±0.00060	90	90	120	59.42
Mg_{0.082}VSe₂	3.35741 ±0.00039	3.35741 ±0.00039	6.10648 ±0.00115	90	90	120	59.61
Mg_{0.26}VSe₂	3.35628 ±0.00033	3.35628 ±0.00033	6.10636 ±0.00129	90	90	120	59.57

4-2. 不純物の同定

図3の小角側の強度プロファイルを見ると Mg_xTiSe₂と Mg_xVSe₂で共通に含まれる回折ピークがあることが分かる。データベースを用いて調べるとこのピークが単体の Se からの回折に相当することが分かった。そこで TiSe₂の試料が Se を不純物として含んでいると仮定し、4-1と同様の Rietveld 解析を行った。

図5に TiSe₂の実験データを Se が不純物として混じっているとして Rietveld 解析した結果を示す。フィッティングの結果と Mg_xTiSe₂の強度プロファイルを比較することで、Se 由来の回折ピークと TiSe₂由来の回折ピークとの強度比は Mg イオンの吸着によって減少していることが分かった。同様の傾向は VSe₂に関しても見られた。このことは Mg の吸着過程で Se が別の化合物へと変化していることを示唆している。

TiSe₂に対する Se の含有比は上記のフィッティングの結果 0.26 であった。この値は TiSe₂や VSe₂試料に対する Mg の最大吸着量の値 (x=0.25 程度)と同程度である。今回の実験データでは Se 以外の不純物ピークの存在のために、Se と Mg の反応によって生成された化合物の同定を実験データから行うことは困難であった。しかし、Mg イオンの吸着過程において Se の単体や化合物が重要な役割を果たしていることは確からしそうである。

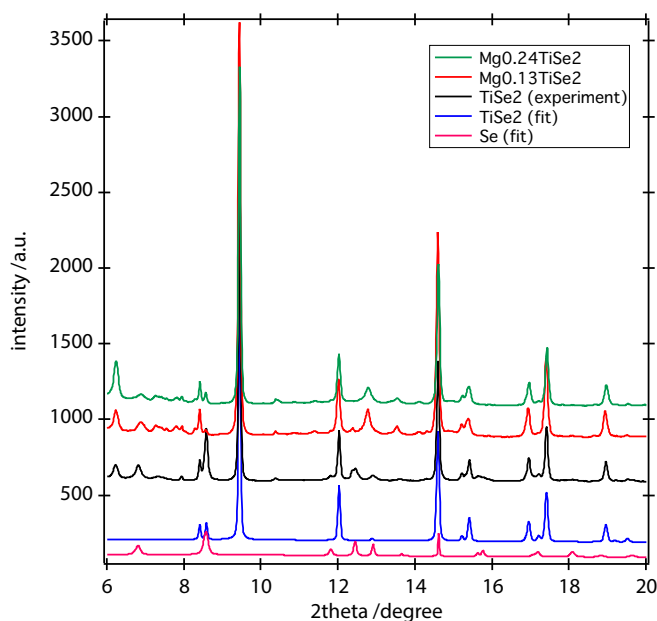


図 5: TiSe_2 の回折強度プロファイルに Se 単体が不純物として混じっていると仮定してフィッティングした結果と $\text{Mg}_{0.13}\text{TiSe}_2$, $\text{Mg}_{0.24}\text{TiSe}_2$ の回折強度プロファイル。

5. 結論と今後の展望

本研究の当初の目的は、電池反応過程で TiSe_2 や VSe_2 の中に Mg イオンがどの程度入っていくのかを調べることであった。しかし放射光を用いた精密な構造解析の結果、Mg イオンは TiSe_2 や VSe_2 の層間に入っていくのではなく、むしろ試料に不純物として含まれていた Se の単体またはその化合物と反応していることが示唆された。

この実験をもとに今回の実験試料に含まれていた不純物と考えられる様々な Se 化合物を合成し、その Mg 電池特性を調べた結果、銅メッシュと Se が反応した場合の不純物として想定される Cu_2Se が Mg イオンの吸着・脱離反応に寄与していたことがわかった。この化合物は Mg 電池正極材料として非常に高い性能（電荷容量:120 mAh/g）を示しており、現在は粒径を最適化することでさらなる電池特性の向上を試みている。

6. 謝辞

本研究の遂行を快く許可していただいた指導教員の雨宮慶幸教授、高木英典教授、谷口耕治准教授、並びに副指導教員の有馬孝尚教授・木村薫教授に感謝いたします。粉末構造解析の実験と解析は筑波大学の西堀英治教授に全面的にサポートして頂きました。SPring-8 のビームタイム申請については理化学研究所の矢橋牧名グループディレクターと東京大学大学院新領域創成科学研究科の高田昌樹教授に支援して頂きました。また、SPring-8 の実験では、理化学研究所の加藤健一研究員と笠井秀隆研究員にビームライン光学系の調整をしていただきました。みなさまに御礼申し上げます。末筆ながらこのような共同研究の機会を与えていただいた MERIT プログラムに感謝いたします。

参考文献

[1] <http://www.spring8.or.jp/wkg/BL44B2/instrument/lang-en/INS-000000381/view>

[2] E. Nishibori *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467-468**, 1045 (2001).

[3] J. Miyahara *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **246**, 572 (1986).

[4] Y. Amemiya and J. Miyahara, *Nature* **336**, 89 (1988).

[5] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).

[6] R. D. Shanon, *Acta. Cryst. A* **32**, 751(1976).