

ラマン分光法によるマグネシウム二次電池正極の測定事例

(株)島津テクノリサーチ

NEDO「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発事業 (LiEAD プロジェクト)」の委託研究として、埼玉県産業技術総合センター (SAITEC) により開発された、マグネシウム二次電池用正極材のラマン分光分析の測定事例をご紹介します。

【はじめに ~マグネシウム二次電池とその正極材について~】

高性能な二次電池としてリチウムイオン二次電池は、コンパクトで軽く、大きな出力が得られることから、電気自動車 (EV) 等をはじめ、産業機器や電力貯蔵用途に使用するような大きな蓄電システムへの適用も期待されています¹⁾。しかし、原材料であるリチウムは、埋蔵量自体は比較的豊富ではあるものの、その偏在性 (埋蔵量・生産量) が指摘されています²⁾。

一方、マグネシウムは、豊富で偏在性の少ない資源であり、マグネシウム二次電池では、1 つのマグネシウムイオンが動くことで、2 つの電子が移動し、高エネルギー密度化が計れます³⁾。しかしながら、マグネシウムイオンは 2 価であることから、アニオンなどとの静電相互作用が大きく、固相内での移動が遅いため正極にトラップされやすく、充放電に伴う容量の低下やサイクル劣化といった問題がありました。

SAITEC の開発したマグネシウム二次電池正極材料は、金属酸化物 (V_2O_5) に硫黄を添加し、マイクロ波水プラズマにより活物質 ($S-V_2O_5$) を合成することにより、マグネシウムイオンの可逆的な脱挿入を可能としたものです。図 1 と図 2 は $S-V_2O_5$ に B_2O_3 を添加して合成された活物質 ($S-V_2O_5-B_2O_3$) を用いた電池による充放電曲線とサイクル特性です。 $S-V_2O_5-B_2O_3$ では、20 サイクル後でも容量の低下は認められません⁴⁾。さらに、 V_2O_5 と共晶する遷移金属酸化物として MnO_2 を用いることで、 420 mAhg^{-1} の容量が得られています⁵⁾。

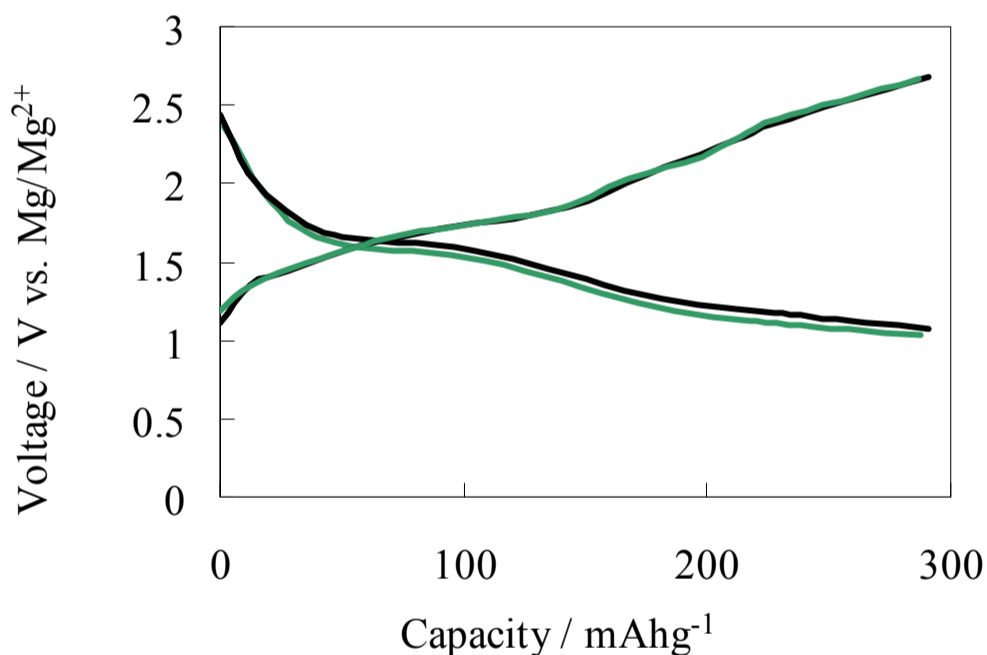


Fig. 1 Charge-discharge curves of $S-V_2O_5/B_2O_3$ cathode. ⁴⁾

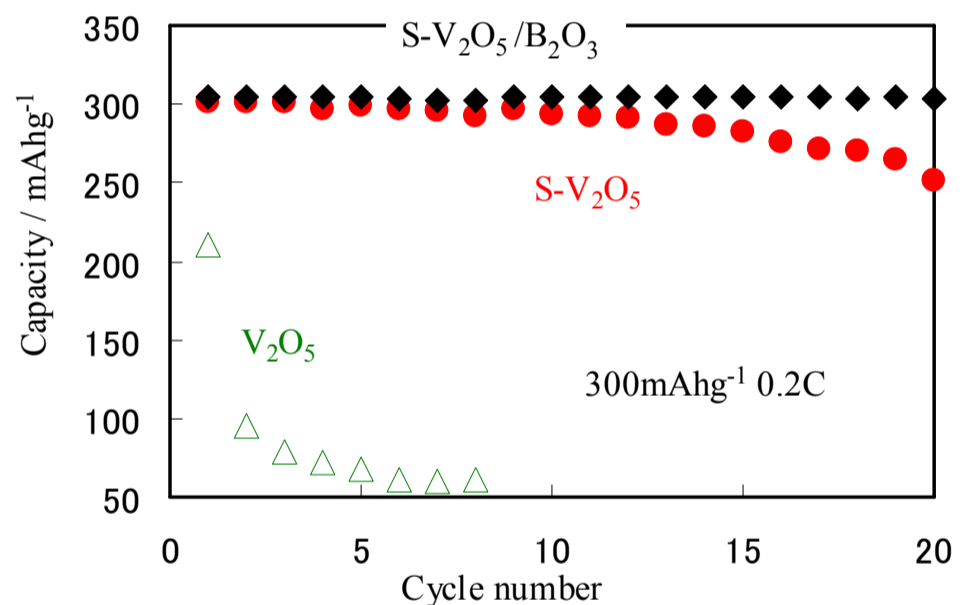


Fig. 2 Cycle performance of V_2O_5 (Δ), $S-V_2O_5$ (\bullet) and $S-V_2O_5/B_2O_3$ (\blacklozenge) cathode. ⁴⁾

【マグネシウム二次電池正極 ($V_2O_5-MnO_2-S$) のラマン分光法によるマッピング測定】

1. 測定試料の作成と測定方法

マイクロ波水プラズマ法 (CF-MWP、図 3) により作成された正極 (SAITEC からご提供) の断面を作成し、レニショー社製 inVia Reflex/StreamLine 顕微ラマン分光光度計 (図 4) により測定を行いました。なお、レーザーは波長 532nm を用いました。

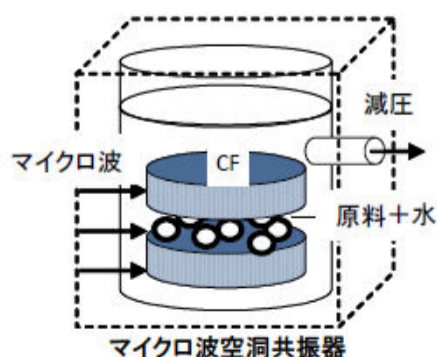


図 3. CF-MWP 合成装置概要



図 4. レニショー社製 inVia Reflex/StreamLine 顕微ラマン分光光度計

2.測定結果と考察

ラマン分光法によるマッピング測定の結果、 V_2O_5 結晶の分布と重なるように、蛍光を発する部分が観察されました(図 5)。一方、材料として用いられた MnO_2 および硫黄粉末のスペクトルは観察されませんでした。 V_2O_5 、蛍光、およびカーボンフェルト(CF)のイメージング像を図 6 に示します。CF に付着した V_2O_5 結晶の分布と、蛍光部分の分布が確認できました。

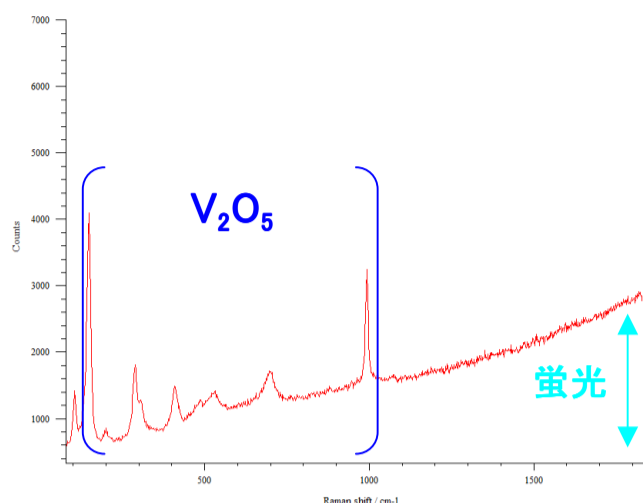


図 5. V_2O_5 と蛍光のラマンスペクトル

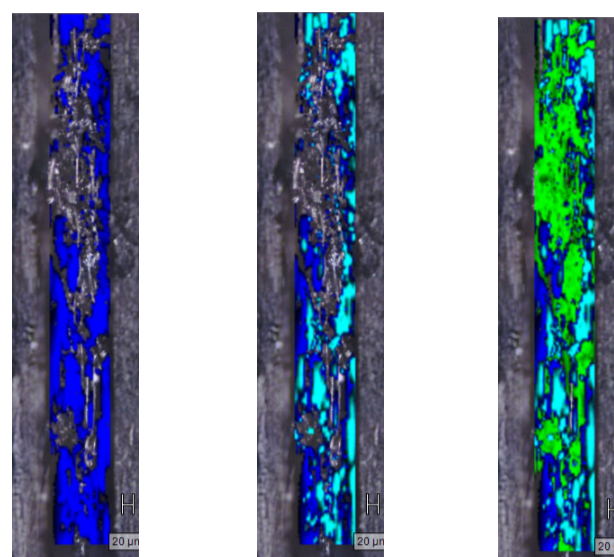


図 6. V_2O_5 (青)、蛍光(水色)、CF (緑)のイメージング像

蛍光を発する部分を、より高分解能(対物レンズ;100 倍、分解能;0.6 μm)な条件で測定しました。 V_2O_5 と蛍光のスペクトル強度による分布を図 7 に示します。この結果から、蛍光の発する部分では V_2O_5 のスペクトル強度が弱くなっていることがわかりました。活物質粒子(V_2O_5 - MnO_2 -S)の TEM 像、電子線回折像および EDX スペクトル(図 8)から、その構造は V_2O_5 結晶表面に V または Mn と S の微結晶(アモルファス構造)を持つことが示唆され、また、ラマン分光法において観察された蛍光は Mn と S の微結晶によるものと推察されます。これらのことから、Mn と S の微結晶層が V_2O_5 結晶表面を覆い、 V_2O_5 のスペクトル強度が相対的に弱くなっているものと考えられます。

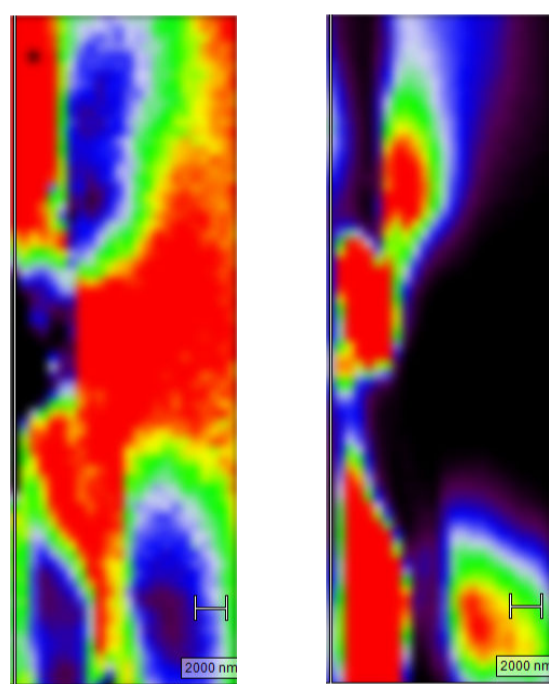


図 7. V_2O_5 (左)と蛍光(右)のスペクトル強度による分布

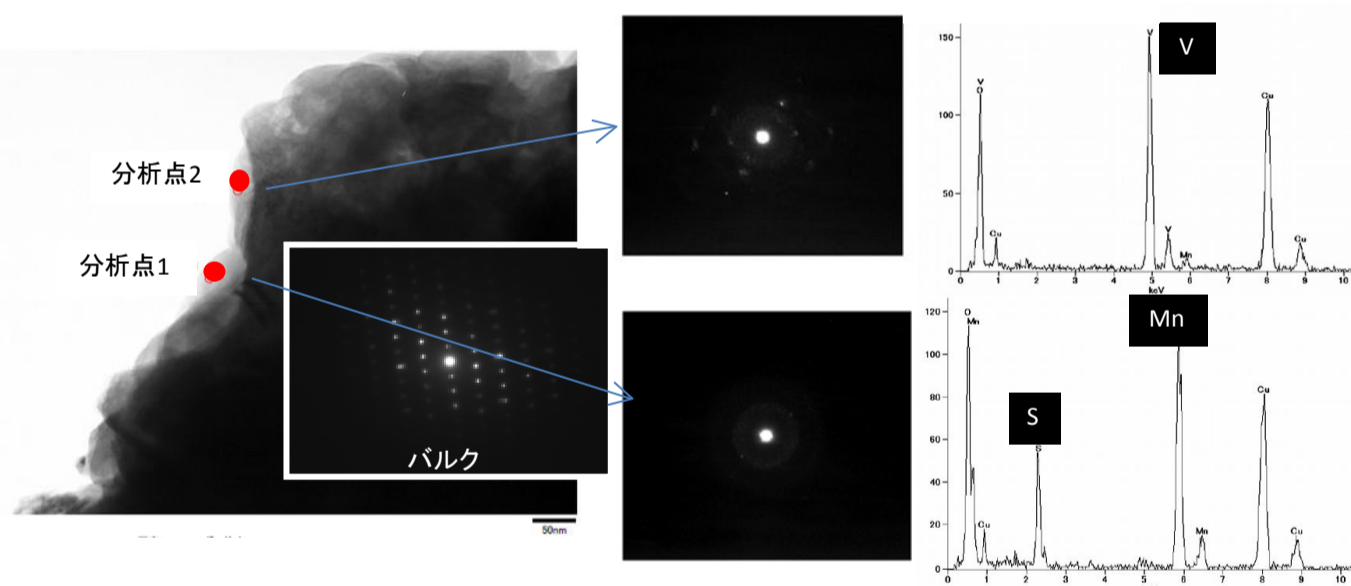


図 8. V_2O_5 - MnO_2 -S の TEM 電子線回折像と EDX スペクトル⁵⁾

以上より、ラマン分光法によるマッピング測定の結果から、今回測定したマグネシウム二次電池正極(V_2O_5 - MnO_2 -S)では、原料として添加された MnO および硫黄粉末は検出されず、CF-MWP によって Mn と S の微結晶構造へと変化したものと考えられます。さらに、蛍光をイメージングすることにより、この微結晶層が V_2O_5 結晶表面に分布する様子を可視化することができました。

謝辞

マグネシウム二次電池正極のラマン分光分析を行うにあたりご協力いただきました、埼玉県産業技術総合センター 戦略プロジェクト担当の皆様へ深く感謝いたします。

参考文献

- 1) NEDO 二次電池技術開発ロードマップ(Battery RM2010)
- 2) 総合資源エネルギー調査会新エネルギー部会(第31回)配付資料 2-1 蓄電池技術の現状と取組について
- 3) NEDO プレスリリース: マグネシウムイオン二次電池の正極材料を開発
- 4) 栗原英紀, 稲本将史, 矢嶋龍彦: マグネシウム二次電池正極材料 S ドープ V_2O_5 の電極特性に及ぼす B_2O_3 添加の影響, 第 51 回電池討論会要旨集(2010)
- 5) 栗原英紀, 稲本将史, 矢嶋龍彦: マグネシウム蓄電池正極材料としての V_2O_5 - MnO_2 -S 固溶体の電極特性, 第 52 回電池討論会要旨集(2011)