

新規 Mg 二次電池用正極材料の開発を目的とした $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-Mg}$
 $(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ 系固溶体の結晶・電子構造解析
**Crystal and Electronic Structure Analysis of $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-Mg}$
 $(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ Solid Solution for Development of Novel Cathode
Material of Mg Rechargeable 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, ^b(株)東芝
^aTokyo University of Science, ^bToshiba Co., Ltd.

新規マグネシウム二次電池正極材料として $z\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-(1-z)Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ を種々の方法で合成した。Rietveld 法により結晶構造を精密化した結果、合成した試料は立方晶のスピネル型構造を有しており、 $16d$ サイトを中心とする八面体の結合角分散が、逆共沈法で合成した試料では小さいことが明らかになった。

キーワード： 回折、マグネシウム二次電池、正極材料、結晶・電子構造

背景と研究目的：

近年、低炭素化社会の実現が喫緊の課題となっており、環境負荷の低減やエネルギーの有効利用を目的とした創・蓄エネルギーの研究が精力的に行われている。このような社会情勢を受けて蓄電池が改めて着目されており、小型電子機器の電源だけでなく、電気自動車用・定置用大型電源としての利用が期待されている。そのため、蓄電池に求められる性能も高くなっており、これまで主力であったリチウムイオン電池よりも安価で高体積エネルギー密度の革新電池の開発に対する社会的ニーズが高まっている。次世代蓄電池の 1 つとして、1 価のリチウムイオンの代わりに 2 価の陽イオンの反応を利用したマグネシウム二次電池があげられる。マグネシウムはリチウムに比べて資源量が豊富であり、負極として用いられている金属マグネシウムの体積エネルギー密度が高いという利点がある。一方で、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) を挿入・脱離可能な正極材料の報告例は、スピネル型構造の MgCo_2O_4 など、非常に限られている[1]。

このような背景から、当研究室ではマグネシウム二次電池用新規正極材料の創製に取り組んでおり、 MgCo_2O_4 の 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[2, 3]。その結果、 MgCo_2O_4 の Co を Mn で部分置換した $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x=0.5$) において、放電容量維持率(サイクル特性)は低いものの、高いエネルギー密度が得られることが明らかになった。また、Co を V で置換した物質にも着目し、 MgV_2O_4 を母体として Mg 組成を過剰にした $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ ($y=0.1$) が優れたサイクル特性を示すことを明らかにした。本研究では、これら両試料の特徴を生かすため、新たに $z\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-(1-z)Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ 系固溶体に着目し、優れた容量維持率と高エネルギー密度を実現する新たな正極材料を創製することを目的とした。しかし、この固溶体は組成だけでなく、合成方法によっても X 線回折パターンが変化しており、組成・合成条件、正極特性、結晶・電子構造の関係は明らかになっていない。そこで、この固溶体を異なる合成方法で作製し、その正極特性を評価するとともに、放射光 X 線回折測定を実施した。得られた回折データを用いて結晶・電子構造を明らかにし、組成・合成条件と正極特性、結晶・電子構造の関係の解明を試みた。

実験：

$z\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-(1-z)Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ を逆共沈法と固相法、メカノケミカル法により合成した。逆共沈法では、各金属硝酸塩水溶液を所定比で混合した後、炭酸ナトリウム水溶液に滴下し、生じた沈殿物を焼成することで目的の試料を得た。他の合成法では、あらかじめ $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ と $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ を合成し、これらを原料として固溶体を合成した。得られた試料について

て、事前に実験室系の X 線回折測定により相の同定を行い、ICP 発光分光分析により金属成分の組成を決定した。また、各物質を正極材料として、銀参照極と金属マグネシウム負極を用いた三電極式セルをグローブボックスで組み立て、定電流の充放電試験により正極特性を評価した。なお、Mn 置換量 x , Ni 置換量 y については、各端成分の最適組成 ($x=0.5, y=0.1$) 付近で最適化を行った。

合成した粉末を十分に粉砕した後、リンデマンガラス (0.3 mm ϕ) 製のキャピラリーに充填し、放射光 X 線回折パターン (BL19B2) を測定した。得られた回折パターンを Rietveld 法 (Rietan-FP) により解析し、結晶構造を精密化した。また、最大エントロピー法 (Dynomia) により電子密度分布の可視化を行った。

結果および考察：

逆共沈法により上記の固溶体の合成を試みた結果、焼成条件を最適化することにより、スピネル型構造の化合物が主相として得られることがわかった。また、ICP 発光分光分析による組成分析の結果、合成した試料の金属組成比は概ね仕込み組成通りに制御されていることが確認された。マグネシウム二次電池の正極材料として電極特性を評価した結果、逆共沈法 (焼成温度 500 $^{\circ}$ C) により合成した $x=0.5, y=0.1, z=0.5$ の試料において初回放電容量が約 150 mAh g^{-1} であり、比較的良好な充放電維持率を示すことが明らかになった。

これらの試料について結晶構造に関する詳細な知見を得るため、放射光 X 線回折パターンを測定し、Rietveld 解析を行った。一例として、逆共沈法により得られた $0.5MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4-0.5Mg(Mg_{0.33}V_{1.57}Ni_{0.1})O_4$ の解析パターンを Fig. 1 に示す。回折ピークは立方晶のスピネル型構造に帰属できたため、既報に従って空間群 $Fd-3m$ を用いて解析を行った。また、すべてのカチオンが四面体サイト (8a) と八面体サイト (16d) の両方を占有する可能性を考慮して、占有率の精密化を行った。その結果、充放電時に Mg の拡散経路となる四面体サイトは主に Mg によって占有されているものの、他のカチオンも存在することが示唆された。このような傾向は他の方法で合成した試料でも見られた。さらに、逆共沈法により合成した試料と他の試料と比較すると、16d サイトを中心とする八面体の結合角分散 (結合角の歪み) が逆共沈法の試料では小さいことが明らかになった。一般に、歪みは充放電特性に影響を及ぼすと考えられているため、合成方法を最適化することにより、より優れた充放電特性を示す物質を設計できると考えられる。さらに、最大エントロピー法による解析を行った結果、合成方法が電子密度分布に影響を及ぼすことが明らかになり、逆共沈法で合成した試料において四面体サイトと酸素サイトの間の電子密度が低いことが示唆された。

今後の課題：

他の組成の試料についても同様の解析を行い、組成や合成条件が結晶・電子構造に及ぼす影響を明らかにし、正極特性との相関関係を検討する。これにより、優れたマグネシウム二次電池用正極材料の創製を試みる。

参考文献：

- [1] S. Okamoto, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi et al., *Adv. Sci.*, **2**, 1500072 (2015).
- [2] Y. Idemoto, Y. Mizutani, C. Ishibashi et al., *Electrochemistry*, **87**, 220 (2019).
- [3] Y. Idemoto, N. Kawakami, N. Ishida et al., *Electrochemistry*, **87**, 281 (2019).

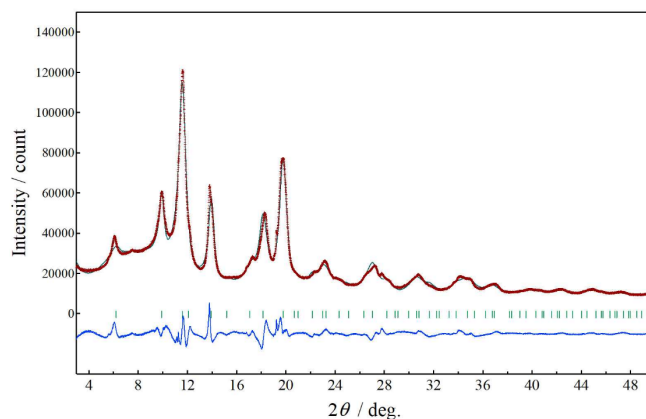


Fig. 1 Rietveld refinement pattern of $0.5MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4-0.5Mg(Mg_{0.33}V_{1.57}Ni_{0.1})O_4$ prepared by a reverse coprecipitation method. Plus marks show observed synchrotron X-ray diffraction patterns and a solid line represents calculated intensities. Vertical marks indicate positions of allowed Bragg reflections. A curve at the bottom is a difference between the observed and calculated intensities in the same scale.