

## Mg 過剰スピネル型 $Mg_{1+x}(V, Ni)_{2-x}O_4$ の結晶・電子構造と正極特性の関係

### Relationship between Cathode Property, Crystal and Electronic Structures of Mg Rich Spinel Type $Mg_{1+x}(V, Ni)_{2-x}O_4$

井手本 康<sup>a</sup>, 北村 尚斗<sup>a</sup>, 石田 直哉<sup>a</sup>, 原田 康宏<sup>b</sup>, 笹川 哲也<sup>b</sup>  
Yasushi Idemoto<sup>a</sup>, Naoto Kitamura<sup>a</sup>, Naoya Ishida<sup>a</sup>, Yasuhiro Harada<sup>b</sup>, Tetsuya Sasakawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京理科大, <sup>b</sup>(株)東芝

<sup>a</sup>Tokyo University of Science, <sup>b</sup>Toshiba Co., Ltd.

マグネシウム二次電池の正極材料として期待されているスピネル型構造の  $Mg_{1+x}(V, Ni)_{2-x}O_4$  について放射光 X 線回折測定を行い、結晶・電子構造を検討した。その結果、V を Ni で置換することにより充電状態における結晶構造の歪みが緩和され、電子構造にも影響を及ぼしていることが示唆された。このような変化が Ni 置換により正極特性が改善した一因であると考えられる。

**キーワード：** 回折、マグネシウム二次電池用正極材料、結晶・電子構造

#### 背景と研究目的：

近年、エネルギーの有効利用と環境負荷の低減を目的として、充電可能な電池（二次電池）の研究・開発が精力的に行われており、その用途は小型モバイル機器用の電源に留まらず、電気自動車や定置用の大型電源への応用も進められている。このような背景から二次電池に求められる性能も多様化しており、これまで主に用いられてき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電池の開発が期待されている。このような電池の 1 つとして、2 価の陽イオンの化学反応を利用したマグネシウム二次電池が注目されている。その正極材料の候補として、 $Mg^{2+}$  を挿入・脱離可能な酸化物が考えられるが、1 価のカチオンである  $Li^+$  に比べて 2 価の  $Mg^{2+}$  は周囲の酸化物イオンとの静電的相互作用が強いため、固体内の拡散が極めて遅く、繰り返し放電・充電したときの容量の維持率も低い。したがって、マグネシウム二次電池用正極材料の報告例は、スピネル型構造の  $MgCo_2O_4$  など限られており[1-3]、実用化には至っていない。このような背景から、当研究室ではスピネル型構造を有する一連の酸化物に着目し、マグネシウム二次電池の正極材料としての電気化学特性を検討してきた。その結果、遷移金属としてバナジウム V を含む  $Mg_{1+x}V_{2-x}O_4$  系材料が比較的良好な放電容量維持率（サイクル特性）を示すことを明らかにしてきた。本材料における良好なサイクル特性は結晶・電子構造に起因していると考えられるが、その詳細については不明である。したがって、より優れた正極材料の設計指針も確立できておらず、系統的な結晶・電子構造解析の実施が期待されている。

そこで本研究では、スピネル型構造を有する  $Mg_{1+x}V_{2-x}O_4$  と、V を Ni で置換した  $Mg_{1+x}(V, Ni)_{2-x}O_4$  に着目し、その結晶・電子構造と正極特性（ $Mg^{2+}$  の挿入・脱離）の相関関係を検討することを目的とした。目的を達成するため、組成が異なる試料を合成し、放射光 X 線回折測定により得られた回折パターンについてリートベルト法および最大エントロピー法による結晶・電子構造解析を行った。

#### 実験：

Mg の過剰量と Ni 置換量が異なる  $Mg_{1+x}(V, Ni)_{2-x}O_4$  を固相反応法により合成した。なお、V の価数を 5 価よりも低い値に制御するため真空雰囲気下において焼成を行った。これらの試料に対して、事前に実験室の 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、マグネシウム二次電池の正極特性は、各生成物に導電剤、結着剤を混合したものを正極として、充放電試験により評価した。また、充放電過程の結晶・電子構造の変化を明らかにするため、充電深度・放電深度が異なる電極を用意した。

このようにして得られた粉末および電極を十分に粉砕した後、リンデマンガラス製のキャピラ

リー (0.3 あるいは 0.7 mmφ) に充填し、放射光 X 線回折パターンを BL19B2 にて測定した。なお、波長は 0.5 Å とし、室温で測定を行った。

### 結果および考察：

実験室の X 線回折測定より、合成した試料の主相はスピネル型構造であることがわかった。また、ICP 発光分光分析を行った結果、金属成分の組成は制御できていることが確認された。合成した試料について充放電試験を行った結果、Mg 過剰量を 0.33 とし V の一部を Ni により置換した  $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$  が良好な充放電特性を示すことが明らかになった。

このように充放電特性が変化する要因を明らかにするため、まずは Mg 過剰量が結晶構造に及ぼす影響を検討した。 $\text{Mg}_{1.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_4$  と  $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.67}\text{O}_4$  について放射光 X 線回折パターンを測定し、リートベルト解析を行った結果を Fig. 1 に示す。解析結果から、スピネル型構造(空間群  $Fd-3m$ ) の単一相ではなく、岩塩型の MgO が副相として存在することが明らかになった。MgO を考慮した二相解析から、主相であるスピネル相の割合は、 $\text{Mg}_{1.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_4$  では 75%であったが、 $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.67}\text{O}_4$  では 93%と増加した。また、 $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.67}\text{O}_4$  について充放電試験後の電極の結晶構造を調べた結果、充放電後では(V, Mg)- $\text{O}_6$  八面体の歪みが若干増加するものの、主相はスピネル相を維持していることが明らかになった。

そこで、Mg 過剰量を 0.33 に固定し、Ni 置換量が異なる試料を合成した。 $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$  についても同様にリートベルト解析を行った結果、充放電試験前では Ni 置換による(V, Ni, Mg)- $\text{O}_6$  八面体の歪みの変化はほとんど見られなかったが、充電後の電極において Ni 置換による歪みの緩和が確認された。また、主相であるスピネル相について最大エントロピー法による電子密度分布の解析を行った。その結果、 $8a-32e$  間 ( $8a$  サイトは Mg が主に占有する四面体サイト、 $32e$  サイトは酸素サイト) に着目すると、Ni を置換していない試料に比べて  $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$  では電子密度がわずかに低くなっており、結晶構造中を Mg が拡散しやすいことが示唆された。充放電試験の結果、 $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$  は Ni を置換していない試料に比べて優れたサイクル特性を示していたため、このような結晶・電子構造の変化が正極特性の向上に寄与していると考えられる。

### 今後の課題：

今後は、Ni 置換量が異なる  $\text{Mg}_{1+x}(\text{V}, \text{Ni})_{2-x}\text{O}_4$  や、充電深度・放電深度が異なる電極についても結晶・電子構造解析を行い、充放電特性との相関関係を検討するとともに、最適な組成を探索していく。

### 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, N. Ishida, N. Kitamura, *Electrochemistry*, in press.
- [3] N. Kitamura, Y. Tanabe, N. Ishida, Y. Idemoto, *Chem. Commun.*, **55**, 2517 (2019).

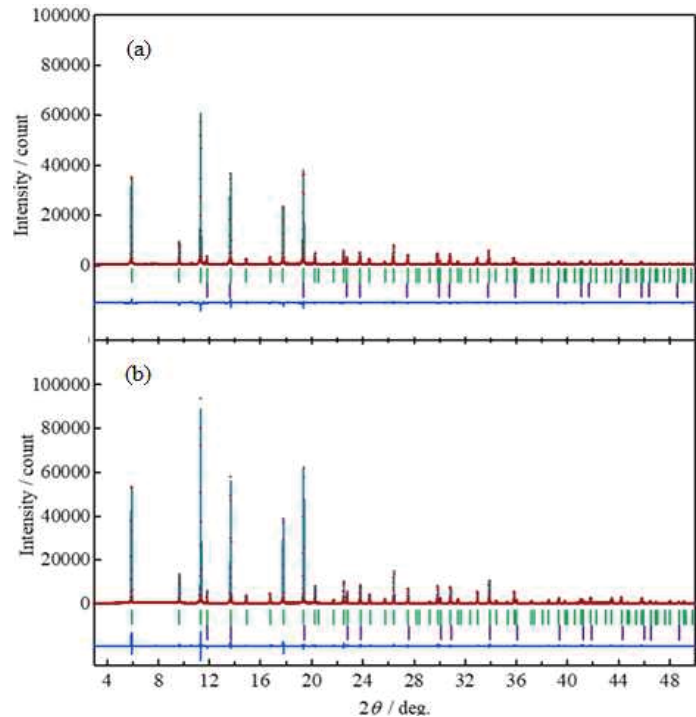


Fig. 1 Rietveld refinement patterns for (a)  $\text{Mg}_{1.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_4$  and (b)  $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.67}\text{O}_4$ . Plus marks show observed synchrotron X-ray diffraction patterns and a solid line represents calculated intensities. Vertical marks indicate positions of allowed Bragg reflections. A curve at the bottom is a difference between the observed and calculated intensities in the same scale.