

## マグネシウム二次電池用新規正極材料 $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, V) の 結晶・電子構造解析

### Crystal and Electronic Structure of New Cathode Material $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, V) for Secondary Magnesium Battery

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

<sup>a</sup>東京理科大学, <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用正極材料として期待されている  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  について Co を Ni または V に置換した試料を合成し、放射光 X 線回折を用いた構造解析により、結晶・電子構造と電池特性との相関関係を検討した。その結果、Ni の固溶限界は  $x \approx 0.8$  であることが明らかとなり、Mg 二次電池の評価では、 $x = 0.6$  で最も高い放電容量を示した。これは、Ni が 8a サイトを優先的に占有することにより Co の酸化還元が有利に働くためと考えられる。

キーワード： マグネシウム二次電池、正極、回折、結晶構造解析

#### 背景と研究目的：

リチウムイオン電池は、携帯電話などのモバイル機器から電気自動車、定置用電源までさまざまな用途で利用されている。近年では、リチウムイオン電池よりも大幅な高エネルギー密度化を目的とした新しい原理で作動する二次電池の基礎研究が盛んに行われている。その一つとして、負極に金属マグネシウムを用いたマグネシウム二次電池があげられる。資源量が豊富で安価なマグネシウムを用いることと金属マグネシウムの高い体積エネルギー密度 ( $3830 \text{ Ah} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) からリチウムイオン電池を超える次世代の二次電池になることが期待されている。しかし、マグネシウム二次電池を実現するためにはいくつかのブレークスルーが必要である。特に、高電位・高容量を示す正極材料を開発することは必須であり、現在候補とされる正極材料は、高温でも安定な酸化物材料のポリアニオン系材料やスピネル型  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  が報告されている。これまでの研究で、 $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  がマグネシウム二次電池として動作した報告があるが、Mg と Co がミキシングしており、かつ過電圧が高く、また放電容量が理論容量よりもはるかに小さいことが課題である [1]。本申請では、これらの課題を解決することを目的に、新規の正極活物質として Co に Ni または V を置換した  $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (M: Ni, V) の合成を新たに試みて、スピネル型  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  の Ni による高電位化および V によるカチオンミキシングの抑制を検討することを試みた。特に、V の置換は第一原理計算により  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  が正スピネル構造で安定に存在する結果が得られているため、 $\text{MgCo}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$  は、カチオンミキシングの少ない構造になることが期待される。近年の二次電池への要求を考慮すると、リチウムイオン電池の二倍近くの容量が期待でき、かつ低コストの金属マグネシウム負極を利用した次世代のマグネシウム二次電池が産業界から強く望まれるのは想像に難くない。

#### 実験：

$\text{MgCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) は各遷移金属の硝酸塩を用いた共沈法により前駆体を調整した。この前駆体に対して、 $300^\circ\text{C}$  の焼成を行うことで試料を得た。得られた  $\text{MgCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) について、粉末 X 線回折測定による相の同定と ICP 発光分光分析による組成分析を行った。充放電特性と Ni 置換量の関係を明らかにするため、各試料について  $5 \text{ mA/g}$  の定電流で、対極 AZ31 合金 (Mg:Al:Zn = 96:3:1) を、電解液は  $1 \text{ mol/L Mg (TFSI)}_2$  acetonitrile 溶媒を用いた。 $0 \sim 3.0 \text{ V}$  の条件で二極式フラットセル (Hohsen Co. Ltd.) で  $60^\circ\text{C}$  の条件下で充放電サイクル試験を行った。

このようにして合成した  $\text{MgCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) の試料および充電・放電後の正極をリンデマンガラスのキャピラリー (内径 0.3 mm) に封入し、室温で放射光 X 線回折測定 (波長 0.5 Å, BL19B2) を行った。得られた回折データをリートベルト法 (Rietan-FP) および最大エントロピー法 (MEM: Dysnomia) により解析し、結晶構造と電子密度分布を検討した。

### 結果および考察：

粉末 X 線回折測定の結果、共沈法により合成した  $\text{MgCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) は、スピネル型構造の単一相であった。また、組成分析から、金属成分の組成はおよそ仕込組成どおりであることがわかった。Mg 電池を試作して充放電試験を実施した結果、Co に対して Ni を置換すると放電曲線は、徐々に二段プラトーを示すことが分かった。また、放電容量は Ni の置換量とともに増加して  $x = 0.6$  の時に最も容量が大きくなり約 500 mAh/g を示した。そこで、 $x = 0.6$  の試料に対して、放射光 X 線回折を実施して、結晶構造解析を行った。

$\text{MgCo}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$  に対して、放射光 X 線回折を行った結果、ピークがブロードなため強度が弱く長い積算時間を要した。 $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  のいずれに対しても同様に積算時間を長くして測定を行った。 $x = 0.6$  の試料における放射光 X 線回折図形に対してリートベルト解析を行った結果 (Fig. 1)、空間群  $Fd\bar{3}m$  のスピネル型構造でピークが帰属され、良いフィッティングを示した。結晶構造パラメーターは比較的良好に精密化され、その結果を Table 1 に示す。 $8a$  サイトは主に Mg によって占有されたが、わずかに Ni と Co が占有しており、カチオンミキシングが生じている可能性を示唆した。一方  $16d$  サイトは主に Co によって占有されたが、 $x = 0$  の試料では Co は  $8a$  と  $16d$  サイトを占めたため、Ni の置換によって Co が  $16d$  サイトを優先的に占有する作用があると考えられる。このことは、Ni を Co に対して置換した場合に期待される  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  の酸化還元よりも、 $16d$  サイトへ Co を優先的に占有することで Co の酸化還元が生じることのほうが充放電容量を高めると考えられる。また、リートベルト解析によって得られた構造因子に対して、MEM を行うことで電子密度分布を検討した。その結果、いずれの試料も  $8a$  サイトと酸素間の電子密度は高く共有結合性が高いと考えられる。既報[2]のように充放電測定を常温よりも高めることで、Mg の脱離・挿入が可能であることが明らかであるが、Ni 置換によってわずかに共有結合性が低下する傾向を示したため更なる構造精密化が必要と考えられる。

### 今後の課題：

今後は、中性子回折法を用いることで、放射光 X 線では識別が困難な Ni と Co の占有率を精密化する。さらに、XAFS を行うことで、Ni と Co の価数を調べるとともに、EXAFS 振動から局所的な Ni と Co の配位環境を明らかにし、Mg の固体内拡散に適した Ni 置換量を明らかにする。

### 参考文献：

- [1] T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi, and T. Doi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764 (2011)  
 [2] T. Ichitsubo, S. Okamoto, T. Kawaguchi, F. Oba, S. Yagi, N. Goto, T. Doi, and E. Matsubara, *J. Mater. Chem. A.*, **3**, 10188 (2015)

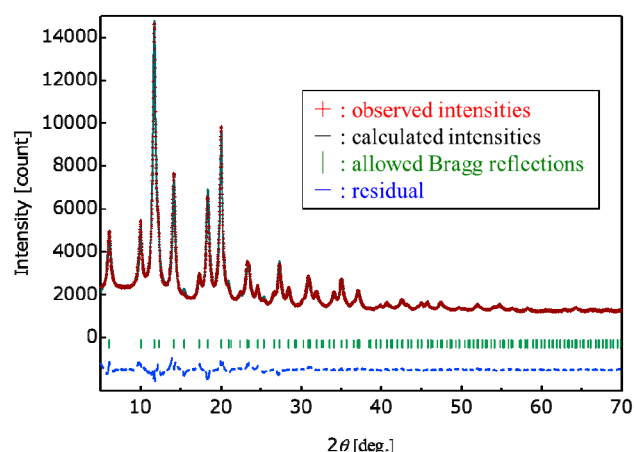


Fig. 1 Rietveld analysis result for synchrotron X-ray diffraction pattern of spinel-type  $\text{MgCo}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$

Table 1 Refined crystal structure parameters of  $\text{MgCo}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$

| Atom | Site  | $x$       | $y$       | $z$       | $10^2 \times B/\text{nm}^2$ | Occupancy |
|------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------|-----------|
| Mg1  | $8a$  | 0         | 0         | 0         | 0.19(2)                     | 0.624(3)  |
| Co1  | $8a$  | = Mg1(x)  | = Mg1(y)  | = Mg1(z)  | = Mg1(B)                    | 0.162     |
| Ni1  | $8a$  | = Mg1(x)  | = Mg1(y)  | = Mg1(z)  | = Mg1(B)                    | 0.214     |
| Mg2  | $16d$ | 5/8       | 5/8       | 5/8       | 0.01(1)                     | 0.152     |
| Co2  | $16d$ | = Mg2(x)  | = Mg2(y)  | = Mg2(z)  | = Mg2(B)                    | 0.846     |
| Ni2  | $16d$ | = Mg2(x)  | = Mg2(y)  | = Mg2(z)  | = Mg2(B)                    | 0.002     |
| O    | $32e$ | 0.3630(1) | 0.3630(1) | 0.3630(1) | 0.33(3)                     | 1         |

$R$ -factor :  $R_{wp} = 3.4\%$ ,  $R_p = 2.5\%$ ,  $R_e = 2.2\%$ ,  $S = 1.54$   
 Space group :  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 0.81271(5)$  nm