

## マグネシウム二次電池用正極材料 $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, Mn) の放電過程における結晶・電子構造解析による相転移機構の検討

### Examination of the Mechanism of Phase Transition of Secondary Mg Battery Cathode Materials $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, Mn) during Discharge Process by Crystal and Electronic Structure Analyses

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.

スピネル型構造を有する  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  において、Co に Ni または Mn を置換した  $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (M: Ni, Mn) の放電過程における放射光 X 線回折測定を実施した。測定された回折データについてリートベルト法および最大エントロピー法を用いて結晶・電子構造を検討した。その結果、放電過程で Mg の挿入に伴い岩塩型構造へと相転移されるが、Mn 置換量の増加とともに相転移が抑制されることが明らかとなった。

**キーワード：** マグネシウム二次電池、正極材料、回折測定、結晶構造、電子密度分布

#### 背景と研究目的：

リチウムイオン電池は多用される蓄電池の中でも、特に高機能なモバイル機器を支える電源として利用されており、近年では大型な電気自動車や定置用電源にまで利用されている。このような背景の中、リチウムイオン電池を超える高エネルギーで低コストな二次電池が要求されており、特に、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その有力な候補である。マグネシウムは、クラーク数 8 と資源量が豊富で安価である。金属マグネシウムの体積エネルギー密度 ( $3830 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) が金属リチウム ( $2060 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) よりも大幅に高いことから、金属マグネシウムを用いたマグネシウム二次電池が構築されればリチウムイオン電池よりも高い体積エネルギー密度を有する二次電池となることが期待される。そこでマグネシウム二次電池の正極材料に対しても、高電位・高容量を示す材料の探索が必要である。現在、正極材料の候補となる物質は、スピネル型構造の  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  であり、この物質を正極とした試験セルは、金属マグネシウム負極に対して比較的高い放電電位及び放電容量を示すことが報告されている [1]。しかし、リチウムイオン電池のような 3 V から 4 V の高電圧を示す電池に対して、 $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  を用いた Mg 二次電池の電圧は低く、高エネルギー密度化が難しいことが課題である。そこで、当研究グループは Co に対して異種の遷移金属元素を置換して電気化学特性を高めることを試みた。リチウムイオン電池正極材料で既に知られているように、Co に対して Ni や Mn などの一部置換することで電気化学特性が改善される。本研究では、 $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (M: Ni, Mn) を合成して、元素置換による結晶構造と電子構造の変化に着目した。本研究の目的は、得られた結晶学的特長と電子構造から、マグネシウム二次電池正極特性との関係を明らかにすることである。既に BL14B2 の実験 [2] で、一部の組成では充放電過程における遷移金属元素の酸化還元挙動を明らかにしていることから、本課題で得られた結果は、遷移金属の価数と局所構造に関連付けられて考察された。

#### 実験：

既報 [1] の逆共沈法により  $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (M = Ni, Mn) を合成した。Co に対して Ni または Mn を置換するために、逆共沈時においてそれぞれの遷移金属溶液を所定比となるよう混合して前駆体を調整した。その後、前駆体を焼成することによって組成が制御された試料を合成した ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ )。得られた試料は、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。各試料の粒子形態と微細構造は、それぞれ SEM と TEM によって観察された。これらの試料を正極として、対極をマグネシウム合金として、電解液とセパレータを HS フラットセルに組み込むことでマグネシウム二次電池を試作した。試作した電池は、初回充電後、放電後、および充電・放電過程の SOC 50% と、さらに 2 サイクル充電後まで、それぞれ電気化学測定を実施し

た後に不活性ガス中で解体して、有機溶媒で正極を洗浄した。洗浄された正極は、いずれもリンデマンガラスキャピラリー(内径 0.3 or 0.7 mmφ)に封入して、測定条件を、室温、波長 0.5 Å、露光時間を粉末では 20 分、電極では 60 分として放射光 X 線回折パターン(BL19B2)を測定した。

### 結果および考察：

合成した  $\text{MgCo}_{2-x}(\text{Ni,Mn})_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.6$ ) はスピネル型構造に帰属され、単一相であることを確認した。また、ICP 発光分光分析より、合成された試料の遷移金属元素は所定比通りの組成比を示した。SEM や TEM による観察の結果、粒子の大きさは 100 nm 未満の微粒子であることが分かった。

本実験では、Ni, Mn の置換による放電過程のスピネル型から岩塩型へ転移する過程を、高輝度の放射光 X 線を用いた XRD 図形に対してリートベルト法を用いた結晶構造解析によって、スピネルと岩塩の量比を検討すること及び、各相の結晶構造パラメータを精密化することを行った。Fig. 1 は、合成された  $\text{MgCo}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_4$  のリートベルト解析結果を示す。精密化の際に、スピネル型構造における  $8a$  と  $16d$  に Mg, Co, Mn が占有されることと、ICP-AES で得られた金属組成が満たされるように占有率へ制約をかけて精密化した。その結果、ほとんどの Mn は  $16d$  を占有することで極めて

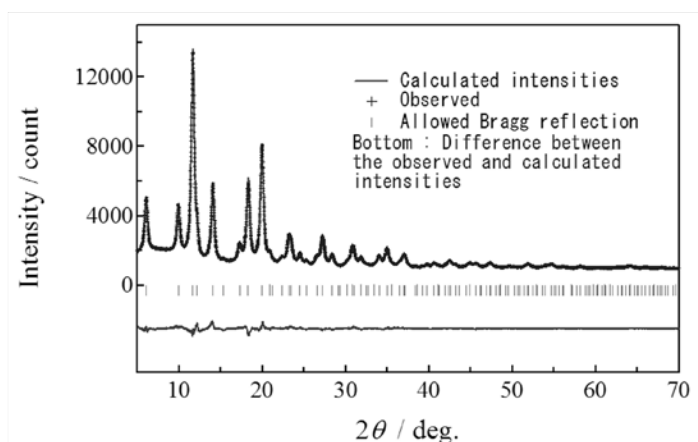


Fig. 1 Rietveld analysis result for synchrotron X-ray diffraction pattern of spinel-type  $\text{MgCo}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_4$

Table 1 Refined crystal structure parameters of  $\text{MgCo}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_4$

Atom	Site	x	y	z	$10^2 \times B/\text{nm}^2$	Occupancy
Mg1	8a	0	0	0	0.39(1)	0.5451
Co1	8a	=Mg1(x)	=Mg1(y)	=Mg1(z)	=Mg1(B)	0.4543
Mn1	8a	=Mg1(x)	=Mg1(y)	=Mg1(z)	=Mg1(B)	0.0006
Co2	16d	5/8	5/8	5/8	0.08	0.5844
Mn2	16d	=Co2(x)	=Co2(y)	=Co2(z)	=Co2(B)	0.2078
Mg2	16d	=Co2(x)	=Co2(y)	=Co2(z)	=Co2(B)	0.2078
O	32e	0.3858(8)	0.3858(8)	0.3858(8)	0.36(1)	1

$R$ -factor :  $R_{\text{wp}}=2.36\%$ ,  $R_p=1.79\%$ ,  $R_e=2.46\%$ ,  $S=0.96$   
Space group :  $Fd\bar{3}m$ ,  $a=0.81411(3)$  nm

良いフィッティングを示した ( $S=0.96$ )。さらに、初回充放電後の正極に対しても同様にリートベルト解析を行った結果、スピネル型の単一相ではなく、岩塩型との二相で解析することで良いフィッティングを得た。比較のため、無置換の  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  でも同様に解析した結果、85%は岩塩型に相転移したことが分かった。一方、Mn を  $x=0.4$  置換した  $\text{MgCo}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_4$  では、初回充放電後のリートベルト解析の結果、岩塩型への相転移は 49%まで減少した。さらに、 $x=0.4$  の試料は、無置換体 ( $x=0$ ) と比べて、その初回放電容量が 27%向上して充放電特性が向上することが分かった。充放電特性と置換された Mn の価数の関係を調べるために、2016B 期に実施した XAFS [2] のデータを精査した結果、置換された Mn はほぼ四価を示した。加えて Co の K 吸収端は、 $\text{Mn}^{4+}$  の置換に対する電荷補償のため価数が低減したことを示唆した。さらに EXAFS では、Mn が八面体サイトを占めることを示唆しており、Mn が四面体の  $8a$  サイトを占有しない本研究の解析結果と整合した。従って、 $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  への Mn 置換の効果は、安定な  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  八面体の導入によりスピネル型構造の骨格を維持することと、Co の価数を三価より低減することで、その酸化還元範囲を拡大して容量を増加させることと考察される。

### 今後の課題：

今後は、岩塩型への抑制効果が高く、かつ電気化学特性の優れた最適な Mn の置換量を検討する。また、Mn に加えて更に他の遷移金属の置換を試みて、放電電圧の向上およびエネルギー密度の改善を行う。また、精密化された結晶構造因子へ最大エントロピー法(MEM)を適用して電子密度分布を決定する。Mn 置換による岩塩型への相転移を抑制するメカニズムを電子構造の観点から明らかにしていく。

### 参考文献：

- [1] T. Ichitsubo et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764 (2011)  
[2] 井手本 康 他、平成 28 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書 (2016B), p 154-155, 2016B1852