

## Rietveld・MEM 解析によるマグネシウム二次電池正極材料 $\text{Mg}_{1.33}(\text{V}_{1.67-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ の充放電過程における結晶・電子構造の検討

### Investigation of the Crystal and Electronic Structures of $\text{Mg}_{1.33}(\text{V}_{1.67-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$ as a Cathode Materials of Magnesium Secondary Battery during Discharge Process Using Rietveld and MEM analysis

井手本 康<sup>a</sup>, 北村 尚斗<sup>a</sup>, 石田 直哉<sup>a</sup>, 石橋 千晶<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>, Chiaki Ishibashi<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正極材料としてスピネル型  $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.67-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $x=0.1-0.4$ )に着目した。遷移金属組成および Mg 組成が正極特性に与える影響を明らかにするため、放射光 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析を行った。占有率を精密化することで Mg と遷移金属のカチオンミキシングを評価して、最大エントロピー法により電子密度分布を解析した結果、Mn 量  $x=0.2$  の時に遷移金属と酸素間の共有結合性が高くなり充放電過程におけるサイクル特性の向上が示唆された。

キーワード： 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：

現在、スマートフォンやノート PC の電源としてリチウムイオン電池が利用されているが、リチウム金属が希少資源であるために年々価格が上昇している。さらに、昨今の環境問題の観点から  $\text{CO}_2$  を排出しない電気自動車の普及のために、二次電池の大型機器への需要が高まっている。そのため、リチウムイオン電池を超える高い体積エネルギー密度を持つ正極物質の開発が必要である。金属マグネシウムのエネルギー密度は金属リチウムよりも大きいので、高いエネルギー密度をもつ正極物質が開発できれば、大容量のエネルギーを高速で充放電できる次世代二次電池が創製できると期待される。しかし、Mg の電析が可能な電解液の種類は限られており、高い酸化還元電位を有する正極活物質を評価することは困難である。近年、特にスピネル型  $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.56}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$  は今まで問題であったサイクルに伴う劣化が大幅に抑えられることが明らかになった[1]。そこで、V の一部を他元素に置換したスピネル型  $\text{Mg}_{1.33}(\text{V}_{1.67-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$  を合成し、充放電試験を行った結果、更にサイクル特性が顕著に向上することが明らかになった。しかし、金属組成と電池特性の複雑な相関を調べるためには高強度な放射光 X 線回折と組成の異なる試料の系統的な解析が必須である。

本研究では、様々な金属組成のスピネル型  $\text{Mg}_{1.33}(\text{V}_{1.67-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$  を合成し、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て結晶構造と電子密度分布（電子構造）を明らかにする。これまでに当研究グループは、マグネシウム二次電池正極材料について Rietveld 法と最大エントロピー法(MEM)により結晶構造と電子構造を解析して、正極特性との関係を検討してきた。本申請も同様の手法で高サイクル特性の  $\text{Mg}_{1.33}(\text{V}_{1.67-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$  について、初回充放電後とサイクル試験後における解析を行い、Mn を置換することによるサイクル特性向上の機構についての知見を得ることを目標とする。

#### 実験：

金属組成比の異なる  $\text{Mg}_{1.33}(\text{V}_{1.67-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$  は、固相法で原料を調整した後、焼成することで合成した。各試料は、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-AES により金属組成を評価した。また、各物質を正極活物質としてグローブボックス内で三極式の Mg 二次電池を作製し、定電流充放電試験を実施した。なお、充放電特性と結晶・電子構造の関係を詳細に検討す

るため、充放電過程の正極を放射光 X 線回折測定用に準備した。これらの試料を十分に粉碎した後、リンデマンガラス製のキャピラリーに充填し、室温で放射光 X 線回折パターン(BL19B2)を測定した。スピネル型  $\text{Mg}_{1.33}(\text{V}_{1.67-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$  (空間群  $Fd-3m$ ) について放射光 X 線回折パターンを用いて Rietveld 解析を行った。

### 結果および考察：

本研究ではスピネル型  $\text{Mg}_{1.33}(\text{V}_{1.67-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$  (空間群  $Fd-3m$ ) について放射光 X 線回折パターンを用いて Rietveld 解析を行った。まず、合成した試料  $\text{Mg}_{1.33}(\text{V}_{1.67-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$  の粉末 X 線回折パターンと ICP 発光分光分析によって相を同定し結晶構造はスピネル型構造で帰属され、遷移金属組成は仕込み組成通りに制御されたことを確認した。更に得られた試料に対して、充放電試験を行った結果、Mn 置換量が  $x=0.2$  のとき、特に充放電容量

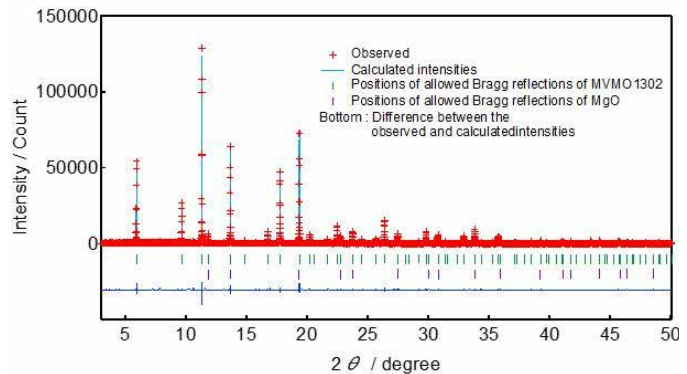


Fig.1 Rietveld refinement patterns for the  $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.47}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$ .

が増加し、サイクルを重ねても容量劣化が少ないことが明らかになった。そこで、特に電池特性が良好な充放電前の  $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.47}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$  の Rietveld 解析の結果を Fig. 1 に示す。既報[1]の結果を参考に、結晶構造パラメータを精密化した。結晶構造解析の結果、V は 16d サイトのみに占有され、Mn は 8a サイトに配位する傾向があることが明らかになった。また、 $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.47}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$  では副相として MgO が混在することが示唆された。更に、16d サイトの金属原子 M と 32e サイトの酸素原子による  $\text{M-O}_6$  八面体の歪みパラメータを Mn 置換量毎で比較した結果、Mn 置換量  $x=0.2$  の試料では、放電から充電にかけて歪みが減少していることが明らかになった。また、 $x=0.2$  では 16d サイトと 32e サイト間の平均結合距離が短いことも明らかになり、 $\text{M-O}_6$  八面体の安定性が高いために、充放電試験においてサイクル特性が向上したことが明らかになった。Rietveld 解析の後、MEM により電子密度分布を推定して陽イオンと酸素間の共有結合性を評価した。Fig. 2 に  $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.47}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$  ( $x=0.1-0.4$ ) の 16d-32e 間の電子密度ラインプロファイルを示す。Fig. 2 より、Mn 置換量  $x=0.2$  では、他の試料よりも、ホスト構造にあたる 16d-32e の電子密度が高く相対的に共有結合性が高いため、安定なホスト構造を保ちながら Mg のインターカレーションが可能であると考えられる。

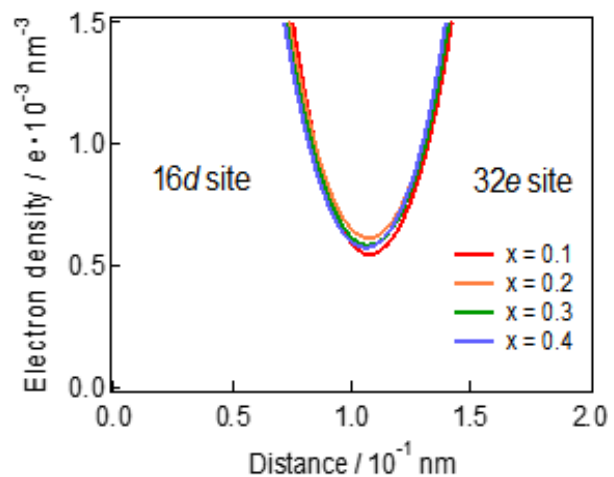


Fig. 2 Line profiles of electron density between 16d and 32e of  $\text{Mg}_{1.33}(\text{V}_{1.67-x}\text{Mn}_x)\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ).

したがって、スピネル型  $\text{Mg}_{1.33}\text{V}_{1.47}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$  は適切な Mn 置換量であり、ホスト構造が安定化されて、充放電における構造変化の抑制につながり、サイクル特性が向上すると結論付けられる。

### 今後の課題：

副相である MgO が存在することが問題であるため、今後は MgO を除去した試料を作成し、更に局所構造と Mg 二次電池正極特性の関係について精査していく。

### 参考文献：

[1] Y. Idemoto, N. Kawakami *et al.*, *J. Power Sources*, **455**, 227962 (2020)