

マグネシウム二次電池用正極材料 $Mg_{1+y}V_{2-x-y}Ni_xO_4$ の合成条件と
充放電過程における電池特性、結晶構造の解明
**Investigation of Synthesis Conditions, Crystal Structure,
and Electrochemical Performance of Spinel $Mg_{1+y}V_{2-x-y}Ni_xO_4$
as Cathode of Magnesium Secondary Batteries**

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 石橋 千晶^a, 原田 康宏^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Chiaki Ishibashi^a, Yasuhiro Harada^b

^a 東京理科大, ^b (株)東芝
^a Tokyo University of Science, ^b Toshiba Co., Ltd.

マグネシウム二次電池としてスピネル型 $Mg_{1+y}V_{2-x-y}Ni_xO_4$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 : y = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) の充放電過程における正極特性を調べるため、これらの試料の粉末試料、室温条件下での 5 サイクル充電・放電後電極に対して放射光 X 線回折測定を実施し、Rietveld 解析を行った。その結果、粉末試料および充放電後の電極試料に対して占有率を精密化することで、充放電過程における相変化が生じている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：

カーボンニュートラルな社会を実現するためには、再生可能エネルギーの開発や住宅・建築物の省エネルギー技術の開発が必要になる。そこで、現在注目を集めているのが CO₂ のような温室効果ガスを排出しない蓄電池の活用である。近年、大型蓄電池の開発が精力的に進められており、既に商用化されているリチウムイオン電池よりも大容量の蓄電池として、2 価の陽イオンを電荷担体とするマグネシウム二次電池が着目されている。金属リチウムよりも体積エネルギー密度が大きいマグネシウム金属をもつ正極活物質が開発できれば、大容量のエネルギーを充放電できるため、より多くの蓄電池材料の普及に貢献できると期待される。現状、マグネシウム二次電池正極材料の研究開発は発展しつつあるが、リチウムイオン電池に匹敵する充放電特性をもつ正極材料および最適な正極・負極・電解液の組み合わせは見つかっておらず新規 Mg 二次電池正極材料の探索が必要である。そこで、これまでにマグネシウムの三次元拡散経路をもつスピネル型構造の材料に着目し、様々な金属組成をもつ正極材料を合成し電池特性の評価、加えて放射光 X 線および中性子回折測定を用いた平均・局所構造を明らかにしてきた[1]。そこで、Mg 二次電池正極材の中でも特に $Mg_{1.33-y}V_{1.67+y}O_4$ に Mn を置換したスピネル型 $Mg_{1.33-y}V_{1.67+y}Mn_xO_4$ は充放電を重ねる毎に徐々に容量が増加し 20 サイクル以上では 200 mAh/g (理論容量の約 80%) 以上の高い充放電容量を示すことから、当研究グループでは以前より中性子・放射光 X 線を用いた解析により平均構造を検討し、様々な条件で充放電試験を行い電池特性の測定を行ってきた。しかし、従来の合成条件では副相として Mg 置換量 y が少ないサンプルでは V_2O_3 および V_3O_5 が生成されていることが明らかになった。更に、Mg 量と Ni 量が電池特性に与える影響は未解明である。そこで、本申請では様々な金属組成をもち、かつ合成方法が異なる $Mg_{1+y}V_{2-x-y}Ni_xO_4$ の試料に対して、結晶・電子構造の観点からサイト間における結合性の組成依存性を明らかにする。そして、更に優れた電池特性を示すスピネル型正極材料の金属組成を提案して、新規電池材料の設計指針を明確にする。

本申請では、スピネル型 $Mg_{1+y}V_{2-x-y}Ni_xO_4$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 : y=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) の様々な組成をもち、かつ合成の際の出発原料が異なる物質の粉末試料および充電・放電後電極について放射光 X 線回折測定を行う。得られた回折パターンを用いて Rietveld 解析を行い、金属組成による結晶構造と電子構造、特にサイト間の電子密度に及ぼす効果を明らかにし、置換種とし

て Ni が結晶内に及ぼすの宿主構造内の歪みなどの構造パラメーターとの相関関係を検討する。更に MEM 法を用いて、回折測定を行い、組成の違いに伴う結晶・電子構造変化を検討する。

実験：

金属組成の異なるスピネル型 $Mg_{1+y}V_{2-x-y}Ni_xO_4$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 ; y = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) は固相法を用いて合成した。原料を V_2O_5 および V_2O_3 を用いて調整した後、真空炉にて 1100°C で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二次電池セルを作製し、室温における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、充放電後の正極を放射光 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 ($0.7\text{ mm}\phi$) に充填し、室温で放射光 X 線回折パターン (BL19B2) を測定した。放射光 X 線の波長は 0.5 \AA である。

結果および考察：

スピネル型 $Mg_{1+y}V_{2-x-y}Ni_xO_4$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 ; y = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) (空間群 $Fd-3m$) の粉末試料について放射光 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析を行い、その結果を Fig. 1 a) および b) に示す。a) は出発原料として V_2O_5 および V_2O_3 を用いた $Mg_{1.1}V_{1.8}Ni_{0.1}O_4$ の Rietveld 解析結果を示し、b) は出発原料として V_2O_3 のみを用いた $Mg_{1.1}V_{1.7}Ni_{0.2}O_4$ の解析結果を示す。a) は副相として V_3O_5 が存在していると考えられるが、主相のスピネル型 $Mg_{1.1}V_{1.8}Ni_{0.1}O_4$ に由来する回折ピーク以外のフィッティングが不十分であるため、今後さらに副相の検討を行う。また、b) は副相の生成が抑えられ、主相のみのフィッティングで良好なフィッティングが得られた。また、いずれのサンプルにおいても、Mg は主に $8a$ サイトに配位し、V と Ni は 6 配位の $16d$ サイトに配位する傾向を示した。

更に、最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method : MEM) による電子密度解析を行った結果、特に充放電試験を行った際にサイクル特性が良い $Mg_{1.1}V_{1.8}Ni_{0.1}O_4$ の方が宿主構造である $16d$ サイトと O のサイトである $32e$ サイト間の電子密度は $Mg_{1.1}V_{1.7}Ni_{0.2}O_4$ よりも高く強い結合であることが明らかになった。すなわち、 $Mg_{1.1}V_{1.8}Ni_{0.1}O_4$ では $16d$ サイトに配位する $V-O_6$ および $Ni-O_6$ 八面体内の結合性が高く結晶構造が安定であることを示す。したがって、Ni 量は 0.1 付近であり、かつ、出発物質として V_2O_5 と V_2O_3 を用いて調整したサンプルでは特に宿主構造の安定性が向上するため、良好なサイクル特性を示すことが明らかになった。

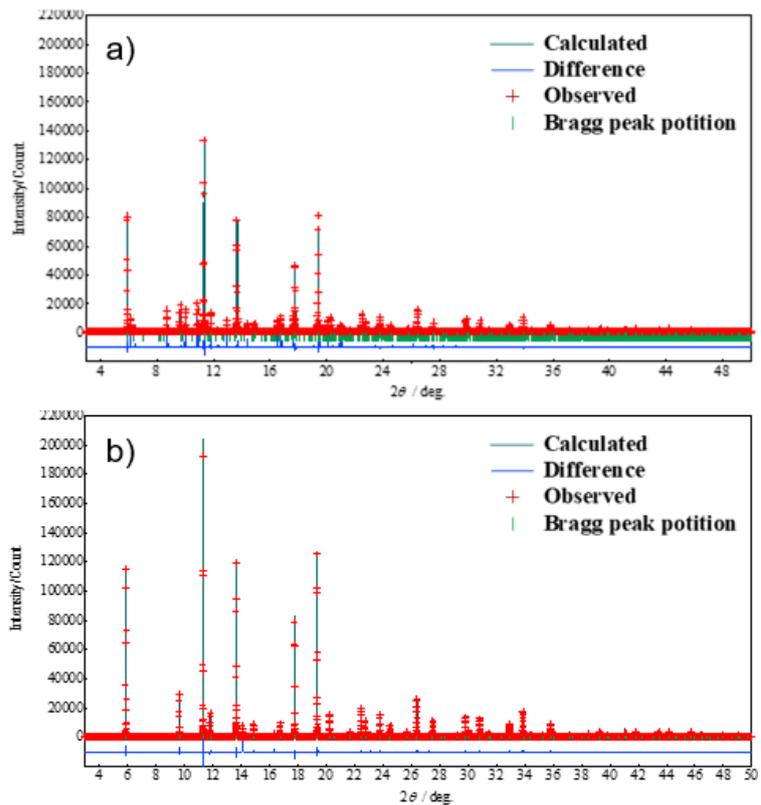


Fig.1 Rietveld refinement patterns a) $Mg_{1.1}V_{1.8}Ni_{0.1}O_4$, and b) $Mg_{1.1}V_{1.7}Ni_{0.2}O_4$ using synchrotron X-ray diffraction patterns.

参考文献：

[1] Y. Idemoto, M. Takamatsu, C. Ishibashi, N. Ishida, T. Mandai and N. Kitamura, *J. Electroanal. Chem.*, **928**, 117064 (2023)