

マグネシウム二次電池用正極材料  $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$  の  
電子・局所構造に与える Al 置換の影響  
Effects of Al Substitution on Electronic and Local Structures  
of  $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$  as Cathode Material  
for Magnesium Rechargeable Battery

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の正極材料として、スピネル型構造を有する  $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})_2\text{O}_4$  の遷移金属を Al で置換した試料に着目し、合成した  $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$  と放電後の正極について XAFS 測定を行った。その結果、合成した粉末において Co は 2–2.67 価、Ni は 2 価、Mn は 4 価であり、放電により Mn と Co の価数が大きく変化していることが明らかになった。また、EXAFS 解析から、Al 置換により各遷移金属周辺の歪みが緩和されることがわかった。

キーワード： マグネシウム二次電池、正極材料、電子・局所構造

背景と研究目的：

近年、蓄電池の有効利用による低炭素社会の実現と持続可能な開発目標(SDGs)の達成が期待されており、従来利用されてきたリチウムイオン電池よりも安価で高エネルギー密度を有する次世代蓄電池の開発が精力的に進められている。その候補の 1 つとして、1 価のリチウムイオンの代わりに 2 価のマグネシウムイオンを利用したマグネシウム二次電池が着目されている。その正極材料として、マグネシウムイオンを挿入・脱離可能な酸化物が考えられているが、マグネシウムイオンの価数は 2 価であるため、リチウムイオンに比べて周囲の酸化物イオンとの静電的相互作用が強く、固体内の拡散が極めて遅い点が問題になっている。したがって、報告されている正極材料もスピネル型構造の  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  や  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  などに限られており[1]、その正極特性についても更なる改善が必要不可欠である。このような背景から、当研究グループではスピネル型構造の  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  を母体とする材料に着目し、Co の一部を Ni や Mn で置換した物質について、正極特性の評価を行ってきた[2–5]。その結果、Co を Ni と Mn で共置換した  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_4$  が特に優れた初期放電容量を示すことを明らかにしたが、その放電容量が放充電サイクルに伴って低下することが問題となっている。この問題を解決するため、電気化学的に不活性な Al で遷移金属を置換した試料を新たに合成し、サイクル特性を改善できることを見いだした。しかし、Al 置換による各構成イオンの電子状態(価数)やその周辺の局所構造の変化については、依然不明な点が残されている。そこで本研究では、X 線吸収微細構造(XAFS)の解析により、 $\text{Mg}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$  の電子・局所構造を解明することを目的とした。

実験：

本実験では、 $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$  (特に、優れたエネルギー密度を示す  $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_4$ ) に着目し、その遷移金属を Al で置換した試料を逆共沈法により合成した。測定予定の試料については、事前に 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、正極特性は、各物質を正極材料として、銀参照極と金属マグネシウム負極を用いた三電極式セルをグローブボックス内で組み立てて、放電試験により評価した。合成した試料と放電過程の電極をチッ化ホウ素と混合してペレットを作製し、透過法により XAFS 測定を行った。なお、電極については、三電極式セルを電気化学的に放電した後、グローブボックス内で解体・洗浄することにより用意した。得られたスペクトルから XANES と EXAFS を取得し、遷移金

属の酸化状態と局所構造をそれぞれ検討した。このとき、解析ソフトウェアとして Athena を用いた。

### 結果および考察：

粉末 X 線回折測定を行った結果、合成した  $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$  ( $x \leq 0.5, y=1.0, z \leq 0.3$ ) はスピネル型構造 (空間群:  $Fd-3m$ ) の単一相であることがわかった。また、各カチオンの分析組成は、概ね仕込組成どおりに制御できていることを確認した。これらの試料について放充電試験を行った結果、 $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_4$  を母体として Co あるいは Ni を Al で置換することにより、サイクル特性が向上することが明らかになった。特に Co を Al で部分置換した  $\text{MgCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$  では容量・電位ともにサイクルに伴う低下が見られず、優れた正極特性を示すことがわかった。

そこで、上記の Al 置換体に着目し、合成時の粉末と放電後 (マグネシウム挿入後) の電極について XAFS 測定を行った。Fig. 1 に得られた XANES スペクトルを示す。吸収端のエネルギーから、合成した粉末において Co は 2-2.67 価、Ni は 2 価、Mn は 4 価であることがわかった。放電により Co と Mn の吸収端が低エネルギー側にシフトしており、Co は 2 価、Mn は 3.5 価付近まで還元していることがわかった。一方、Ni については XANES スペクトルの変化は見られず、マグネシウム挿入の電荷補償に寄与していないことが明らかになった。このことから、放電により価数が変化する Co を Al で置換することにより、優れたサイクル特性を示したと考えられる。

さらに EXAFS 振動の解析を行った結果、いずれの試料においても放電によって各遷移金属周辺の歪みが増大する傾向が見られたが、Al 置換によりその歪みは緩和されることが示唆された。

### 今後の課題：

組成が異なる試料についても同様の XANES 解析と EXAFS 振動の解析を行い、組成と正極特性の相関関係を電子・局所構造の観点から検討していく。

### 参考文献：

- [1] S. Okamoto, T. Ichitsubo, Y. Kawaguchi, et al., *Adv. Sci.*, **2**, 1500072 (2015).
- [2] Y. Idemoto, Y. Mizutani, N. Ishida, N. Kitamura., *Electrochemistry*, **87**, 220 (2019).
- [3] C. Ishibashi, Y. Mizutani, Y. Idemoto, et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **92**, 1950 (2019).
- [4] Y. Idemoto, M. Ichiyama, N. Ishida, N. Kitamura, *J. Power Sources*, **482**, 228920 (2021).
- [5] C. Ishibashi, M. Ichiyama, Y. Idemoto, et al., *Electrochemistry*, **89**, 256 (2021)..

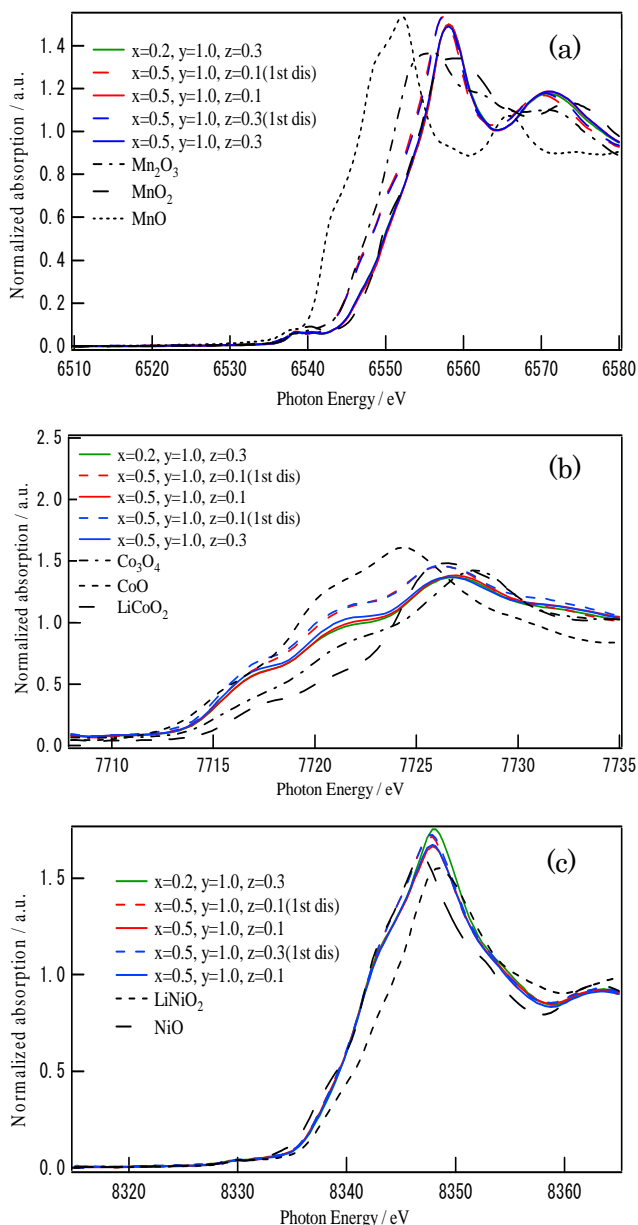


Fig. 1 XANES spectra of  $\text{MgCo}_{2-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_4$  at pristine and first discharge states (1st dis): (a) Mn  $K$ -edge, (b) Co  $K$ -edge, and (c) Ni  $K$ -edge.