

マグネシウム二次電池用正極材料 $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$
系固溶体の放充電サイクルに伴う電子・局所構造の変化
Change of Electronic and Local Structures during Discharge/Charge Cycles
in $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ based Solid Solution
as Cathode Material for Magnesium Rechargeable Battery

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

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

マグネシウム二次電池の正極材料として着目されているスピネル型構造の $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ と $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ の固溶体について、組成が異なる試料と放充電後の電極を作製し、XAFS 測定を行った。得られた XANES スペクトルから、放電により Mn や Co の還元は見られたが、V の電子状態に大きな変化は見られなかった。

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、低炭素社会・脱炭素社会の実現が求められ、産官学連携によるエネルギーの有効利用への取り組みが精力的に行われている。その取り組みの1つとして、安全性と高容量を両立する大型蓄エネルギーデバイスの開発があげられ、1価の Li イオンの代わりに2価の Mg 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。マグネシウム二次電池で負極として用いられる金属 Mg は、比較的安定な金属であるため安全性に優れており、その体積エネルギー密度が金属 Li よりも大幅に高いため、安全性に優れた高容量蓄電池の実現が期待できる。一方、正極材料として Mg^{2+} を挿入・脱離可能な酸化物が考えられるが、1価の Li^+ に比べて周囲の酸化物イオンとの静電的相互作用が強いため、固体内の拡散が極めて遅く、一般的に正極特性が悪い。従って新規材料の探索は最重要課題の1つである。

上記の背景から、我々はマグネシウム二次電池の正極材料としてスピネル型酸化物 MgM_2O_4 に着目し、M が 3d 遷移金属の酸化物について正極特性の評価を行ってきた。その結果、 $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x=0.4\sim 0.6$) では、放充電サイクルに伴う容量劣化があるものの高い初回放電容量が得られることを明らかにした[1-4]。さらに、遷移金属 M としてバナジウムを有する酸化物にも注目しており、Mg 組成を過剰にした $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ ($y=0.1\sim 0.3$) が優れたサイクル特性を示すことを明らかにしている[5]。そこで本研究では、高い初回放電容量を有する $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ と優れたサイクル特性を示す $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ の固溶体に着目し、X線吸収微細構造 (XAFS) 測定を実施した。また、放充電後の電子・局所構造を検討することにより、組成や正極特性との相関関係を解明することを目的とした。

実験：

$z\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-}z\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ を逆共沈法により合成した。これらの試料に対して、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。また、マグネシウム二次電池の正極特性は、各物質を正極材料として、銀参照極と金属 Mg 負極を用いた三電極式セルをグローブボックスで組み立てて、定電流の放充電試験により評価した。

これらの試料と放電後・充電後の電極を十分に粉碎し、得られた粉末とチッ化ホウ素を混合して、XAFS 測定用のペレットを作製した。測定は室温・大気中で行い、透過法により XAFS スペクトルを得た。各試料の電子・局所構造を明らかにするため、得られた X 線吸収端近傍構造 (XANES) と広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) を Athena を用いて解析した。なお、測定は、各

遷移金属の K 吸収端について行った。

結果および考察：

各種キャラクタリゼーションと放充電試験を行い、固溶比、Mn 置換量、Ni 置換量の最適化を行った。その結果、 $0.3\text{MgCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4\text{-}0.7\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_4$ はスピネル型構造の単一相であり、 200 mAh/g を超える放電・充電容量を示すことが明らかになった。

そこで、この組成に主に着目し、合成した粉末と放電・充電後の電極について XAFS 測定を行った。Figs. 1~3 に得られた XANES スペクトルの一例を示す。吸収端のエネルギーから、合成時の Mn の価数は 4 価、Co は 2~3 価、Ni は 2 価、V は 5 価であることがわかった。また、Fig. 1 からわかるように、放電することにより Mn の吸収端が低エネルギー側にシフトし、MnO の吸収端のエネルギーに近くなった。このことから、放電に伴う Mg^{2+} 挿入により Mn が 4 価から 2 価付近まで還元されたと考えられる。同様に Co も放電により 2 価へと還元されていることがわかった (Fig. 2)。一方、Fig. 3 に示すように V については放電後も吸収端のエネルギーに大きな変化は見られず、おおむね 5 価付近であった。このことは V が放電に伴う還元・酸化に寄与していないことを示唆している。これらの知見をもとに放充電サイクルが電子・局所構造に及ぼす影響を検討する。

今後の課題：

$z\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-}z\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ において組成が異なる試料や放電後、充電後の電極について同様の XAFS 解析を行い、電子・局所構造の観点から正極特性の組成依存性を考察し、新規材料設計の指針とする。

参考文献：

- [1] Y. Idemoto, Y. Mizutani, C. Ishibashi *et al.*, *Electrochemistry*, **87**, 220 (2019).
- [2] C. Ishibashi, Y. Mizutani, N. Ishida *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **92**, 1950 (2019).
- [3] Y. Idemoto, M. Ichiyama, N. Ishida *et al.*, *J. Power Sources*, **482**, 228920 (2021).
- [4] C. Ishibashi, M. Ichiyama, N. Ishida *et al.*, *Electrochemistry*, **89**, 256 (2021).
- [5] Y. Idemoto, N. Kawakami, N. Ishida *et al.*, *J. Power Sources*, **455**, 227962 (2020).

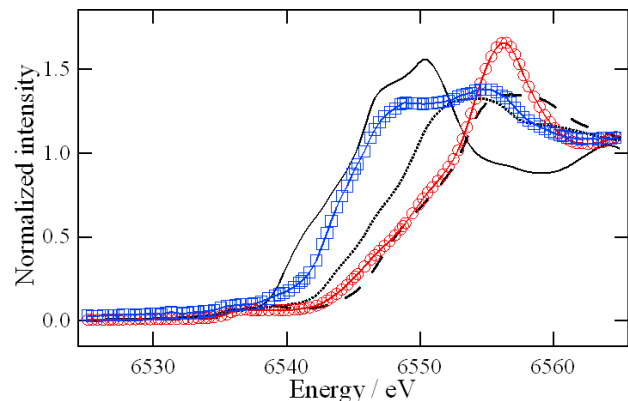


Figure 1 Mn K-edge XANES spectra of $0.3\text{MgCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4\text{-}0.7\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_4$. Red circles and blue squares represent pristine powder and discharged electrode. Black solid, dotted, and broken lines represent MnO, Mn_2O_3 , and MnO_2 , respectively.

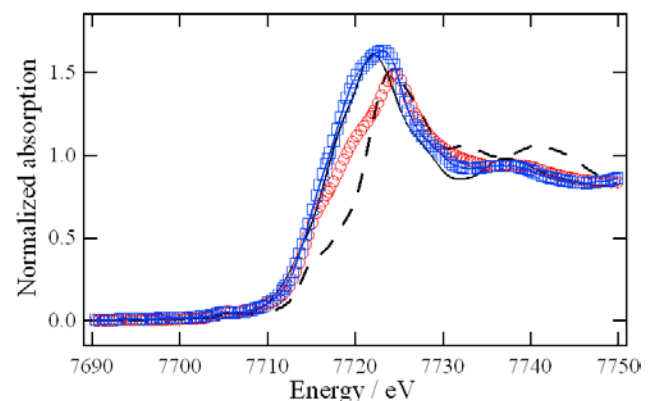


Figure 2 Co K-edge XANES spectra of $0.3\text{MgCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4\text{-}0.7\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_4$. Red circles and blue squares represent pristine powder and discharged electrode. Black solid and broken lines represent CoO and LiCoO_2 , respectively.

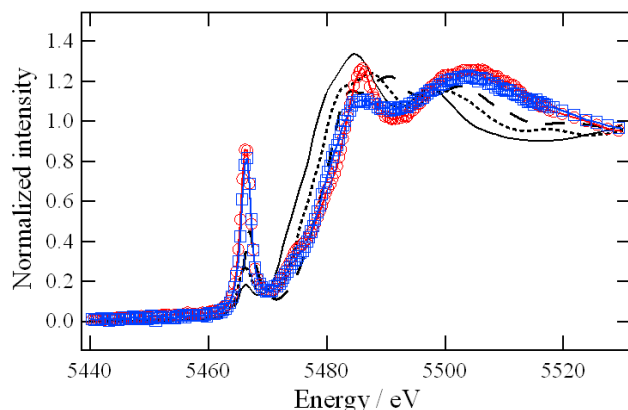


Figure 3 V K-edge XANES spectra of $0.3\text{MgCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4\text{-}0.7\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_4$. Red circles and blue squares represent pristine powder and discharged electrode. Black solid, dotted and broken lines represent V_2O_3 , VO_2 , and V_2O_5 , respectively.