

マグネシウム二次電池用正極材料
MgCo_{2-x}Mn_xO₄-Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O₄系固溶体の電子・局所構造解析
Electronic and Local Structure Analysis of
MgCo_{2-x}Mn_xO₄-Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O₄-Based Solid Solution
as Cathode Material for Magnesium Rechargeable Battery

井手本 康^a, 北村 尚斗^a, 石田 直哉^a, 原田 康宏^b, 笹川 哲也^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Naoya Ishida^a, Yasuhiro Harada^b, Tetsuya Sasakawa^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の正極材料として期待されている MgCo_{2-x}Mn_xO₄ と Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O₄ の固溶体に着目し、合成した粉末と充放電試験後の正極について XAFS 測定を行った。その結果、合成した粉末において V は 5 価、Ni は 2 価、Co は 2-3 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、放電により各遷移金属周辺の歪みが大きくなるが、その歪みは充電によって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、低炭素化社会の実現に向けた取り組みが本格化しており、エネルギーの有効利用が喫緊の課題になっている。このような社会情勢を受けて、二次電池に求められる性能も多様化しており、これまで主力であったリチウムイオン電池よりも安価で高体積エネルギー密度を有する次世代二次電池に対する社会的ニーズが高まっている。次世代二次電池の候補の 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、当研究室ではスピネル型構造を有する MgCo₂O₄ の Co を Ni, V, Mn で置換した物質に着目し、系統的な研究を行ってきた[1, 2]。その結果、MgCo₂O₄ の Co を Mn で部分置換した MgCo_{2-x}Mn_xO₄ において優れたエネルギー密度が得られることを見だし、その正極特性と結晶・電子構造に相関関係があることを明らかにしてきた。さらに、MgV₂O₄ を母体として Mg 組成を過剰にした Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O₄ が優れた放電容量維持率（サイクル特性）を示すことを明らかにし、その結晶構造と電子・局所構造を詳細に検討してきた[3]。

このような背景から、本研究では新たに高エネルギー密度を有する MgCo_{2-x}Mn_xO₄ と優れたサイクル特性を示す Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O₄ の固溶体に着目した。Ni, Mn 置換量と固溶比 z が異なる固溶体 zMgCo_{2-x}Mn_xO₄-(1-z)Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O₄ を合成し、充放電試験によってその正極特性を評価するとともに、X 線吸収微細構造(XAFS)測定により組成と正極特性、電子・局所構造の関係を検討することを目的とした。また、充放電試験後の正極についても同様に XAFS 測定を行い、充放電に伴う電子・局所構造の変化を検討した。

実験：

本課題では、組成および固溶比が異なる zMgCo_{2-x}Mn_xO₄-(1-z)Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O₄ を、各金属の硝酸塩と VOSO₄、Na₂CO₃ を用いて逆共沈法により合成した。これらの試料について、粉末 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としての正極特性を評価するため、各物質を正極材料として、銀参照極とマグネシウム合金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、90°Cにおいて定電流充放電試験を実施した。また、充放電試験後に電池を解体することにより、放電後・充電後の正極を XAFS 測定用に準備した。合成した試料あるいは充放電後の正極を窒化ホウ素と混合して 10 mmφ のペレットに成形した後、透過法を用いて各遷移金属(V, Mn, Co, Ni)の K 吸収端の XAFS スペクトルを BL14B2 にて測定した。得られたスペクトルから XANES と EXAFS を取得して、遷移

金属の酸化状態（電子構造）と局所構造をそれぞれ検討した。なお、解析には Athena と Artemis を用いた。

結果および考察：

X線回折測定の結果、合成した試料は組成に依らずスピネル型構造の単一相であることがわかった。また、組成分析から、金属成分の組成は仕込組成にほぼ等しいことが確認された。これらの試料について充放電試験を行った結果、正極特性は組成に大きく依存することが明らかとなり、Mn 置換量 $x=0.5$ 、Ni 置換量 $y=0.1$ 、固溶比 $z=0.3$ の試料が最も優れた充放電特性を示すことがわかった。

組成と正極特性の関係を詳細に検討するため、合成した試料と放電後・充電後の正極について XAFS 測定を行った。Fig. 1 に、最も優れた正極特性を示した試料の XANES スペクトルの一例を示す。吸収端のエネルギーから、合成した粉末において V は 5 価、Ni は 2 価、Co は 2-3 価、Mn は 4 価であることがわかった。放電（マグネシウムイオンの挿入）により Mn と Co の吸収端が低エネルギー側にシフトしており、還元していることがわかった。また、V の電子状態についても若干変化が見られた。一方、Ni については XANES スペクトルの変化は見られず、 Mg^{2+} の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。

さらに、EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルから、放電（Mg 挿入）により各遷移金属周辺の歪みが大きくなるが、充電により挿入された Mg が脱離すると、歪みは緩和されることがわかった。このような可逆的な変化が、Mn 置換量 $x=0.5$ 、Ni 置換量 $y=0.1$ 、固溶比 $z=0.3$ の試料において優れた充放電特性が得られた一因であると考えられる。

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] Y. Idemoto, *et al.*, *Electrochemistry*, **87**, 220 (2019).
- [2] Y. Idemoto, M. Ichiyama, N. Ishida and N. Kitamura, *J. Power Sources*, **482**, 228920 (2020).
- [3] Y. Idemoto, N. Kawakami, N. Ishida and N. Kitamura, *J. Power Sources*, **455**, 227962 (2020).

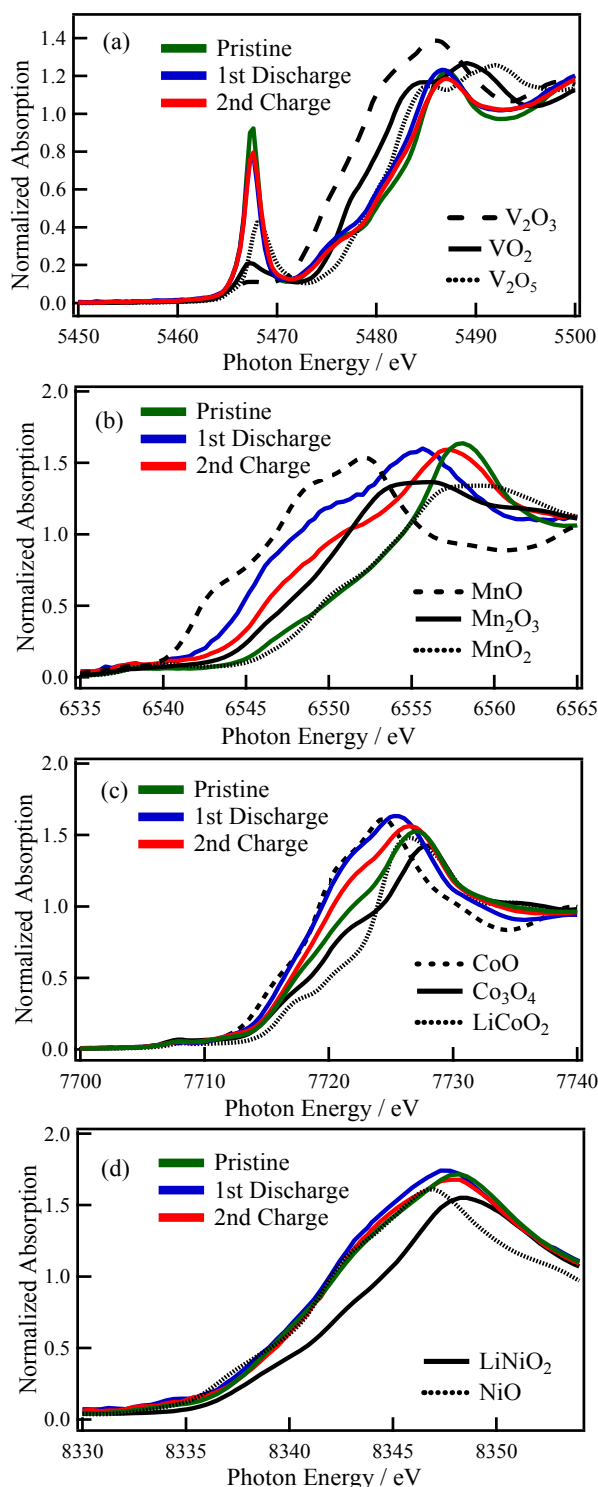


Fig. 1 XANES spectra at K-edge of transition metals of a sample with $x=0.5$, $y=0.1$, $z=0.5$: (a) V, (b) Mn, (c) Co, (d) Ni.