

マグネシウム二次電池用正極材料 $Mg_{x-y}Co_yV_{3-x}O_4$ の 充放電過程における局所構造と酸化状態

Local Structure and Oxidation State of Mg Rechargeable Battery Cathode Material $Mg_{x-y}Co_yV_{3-x}O_4$ during charge and discharge process

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
^a Tokyo University of Science, ^b Toshiba Co., Ltd.

本研究ではマグネシウム二次電池正極材料として様々な Mg, Co の組成をもつスピネル型構造の $Mg_{x-y}Co_yV_{3-x}O_4$ を合成し電気化学的試験を行った。その結果 $Mg_{1.33}V_{1.5}Co_{0.17}O_4$ で最も高い充放電容量とサイクル特性を示した。そこで、X線吸収微細構造(XAFS)の測定を行った結果、Vの価数はおよそ3~4価付近、Coの価数が2価であることが分かった。また、粉末試料とMgを脱離した電極試料を比較した結果、Vが充電時に価数変化し酸化還元に寄与していることが明らかになった。

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：

これまで蓄電池の用途はポータブル電源が主流であったが、近年、その用途の多様化によって更なる大容量蓄電池の開発が期待されている。二価の陽イオンをキャリアとして利用するマグネシウム二次電池は、キャリアイオンの電荷の高さから高体積エネルギー密度が期待でき、電気自動車や定置用の大型電源の候補として有望視されている。既にマグネシウム二次電池の作動を報告した例はいくつかあるが、実用化するためには克服すべき研究課題が多い。その一つが、高電位・高容量を示す正極材料の開発である。正極材料の候補とされる物質として、スピネル型構造の $MgCo_2O_4$ が挙げられ、当研究グループではCoをNiやMnで置換することによって正極特性の向上を試みてきた[1]。しかし、放充電サイクルに伴う容量の低下が顕著であり、その改善が求められている。

このような背景から、当研究グループでは新たに多様な酸化数をとるV(+2~+5)に着目し、Mg-V-O系スピネル酸化物[2]を母体とする高容量のマグネシウム二次電池正極材料の開発を試みた。これまでの研究により、スピネル型構造を有する $Mg_xV_{3-x}O_4$ において $x = 1.5$ 付近で最も優れた正極特性を示すことが明らかとなり、さらにMgの一部をCoで置換した $Mg_{x-y}Co_yV_{3-x}O_4$ が高い放電容量と優れたサイクル特性を示すことを明らかにした。しかし、組成が各遷移金属の酸化状態と局所構造に与える影響は明らかになっておらず、正極特性との相関関係も明らかになっていない。また、放充電過程における電子・局所構造の変化についても不明な点が残されており、その解明が望まれている。

このような背景から、本課題ではマグネシウム二次電池正極材料の有望な候補であるスピネル型構造の $Mg_{x-y}Co_yV_{3-x}O_4$ に着目し、X線吸収微細構造(XAFS)の測定により、遷移金属の酸化数と局所構造変化を詳細に検討することを目的とした。

実験：

$Mg_{x-y}Co_yV_{3-x}O_4$ を固相法により合成した。なお、Vの価数を制御するため、真空還元下で焼成した。合成した試料について、X線回折(XRD)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。

これらの合成した試料と放電後・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所定量で混合して、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。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、電子・局所構造の組成依存性と放充電過程における変化を検討した。

結果および考察：

XRD と ICP より、真空下で合成した $Mg_{x-y}Co_yV_{3-x}O_4$ はスピネル型構造の単一相であり、組成も制御されていることがわかった。また、種々の組成の試料について放充電試験を行った結果、 $Mg_{1.33}V_{1.5}Co_{0.17}O_4$ にて約 200 mAh/g の最大充電および放電容量を示し、良好な電池特性を示すことが明らかになった。

そこで、主にこの組成に着目し、合成した粉末(Pristine powder)と Mg 脱離後の電極(Mg Desorption electrode)について XAFS 測定を行った。 $Mg_{1.33}V_{1.5}Co_{0.17}O_4$ の V K-edge および Co K-edge の XANES スペクトルをそれぞれ Figure 1 および Figure 2 に示す。Figure 1 より粉末および電極試料は共に V_2O_3 の V K-edge 吸収端(5473 eV)と VO_2 の V K-edge 吸収端(5475.6 eV)の間のエネルギー値であるため、V は 3~4 価であることが分かる。Mg 脱離後の電極試料は粉末と比べ高エネルギー側にシフトしており、V が酸化され高価数に変化していることが明らかになった。Figure 2 より、粉末および電極試料は共に CoO の Co K-edge 付近のエネルギー値であるため、Co は 2 価であることが明らかになった。また、粉末と電極試料共にほぼ同じエネルギー値であることから、充電後に V が酸化し Co は酸化還元に寄与しないことがわかった。このことは Mg^{2+} の挿入・脱離に伴う電荷補償の一部を V が担っていることを示している。これらの知見をもとに、組成が電子・局所構造に及ぼす影響を明らかにし、正極特性との相関関係を検討していく。

今後の課題：

他の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, M. Ichiyama, N. Ishida *et al.*, *J. Power Sources*, **482**, 228920 (2021).
 [2] Y. Idemoto, N. Kawakami, N. Ishida, N. Kitamura, *J. Power Sources*, **455**, 227962 (2020).

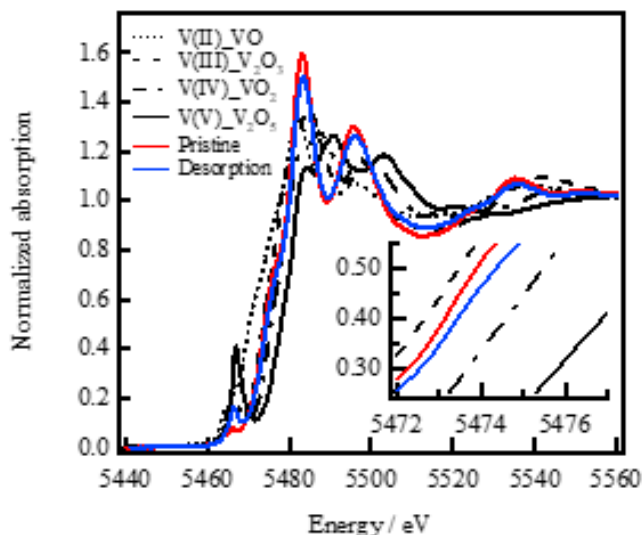


Figure 1 V K-edge XANES spectra of $Mg_{1.33}V_{1.5}Co_{0.17}O_4$. Red and blue lines represent pristine powder and Mg desorption electrode. Black solid, dotted, long, and short broken lines represent V_2O_5 , VO, VO_2 , and V_2O_3 respectively.

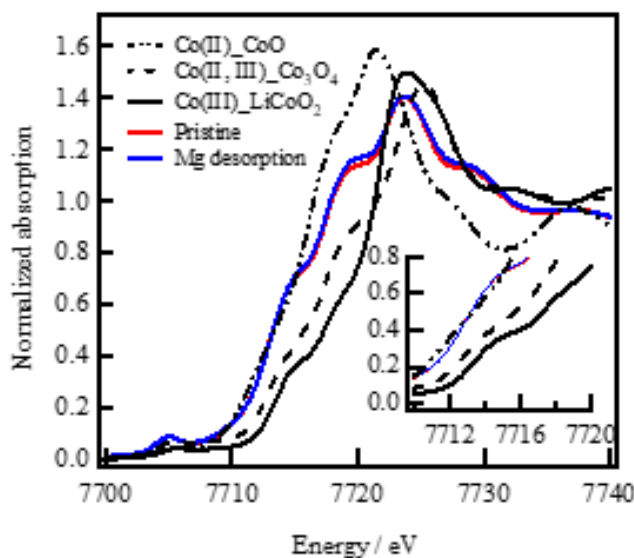


Figure 2 Co K-edge XANES spectra of $Mg_{1.33}V_{1.5}Co_{0.17}O_4$. Red and blue lines represent pristine powder and Mg desorption electrode. Black solid, dotted, and broken lines represent $LiCoO_2$, CoO, Co_3O_4 , respectively.