

放充電サイクルに伴う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・局所構造の変化
Change in Electronic and Local Structures of $\text{Mg}(\text{Co},\text{Ni},\text{Mn},\text{Al})_2\text{O}_4$
Cathode Material for Magnesium Rechargeable Batteries during
Discharge/Charge Cycles

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
^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、スピネル型構造を有する $\text{Mg}(\text{Co},\text{Ni},\text{Mn},\text{Al})_2\text{O}_4$ に着目し、電子・局所構造を XAFS 測定により検討した。その結果、この物質では Mg^{2+} の挿入・脱離に伴う電荷補償を主に Co と Mn が担っていることが明らかになった。また、局所構造を検討した結果、Mn 周辺の歪みが大きい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、XAFS、電子構造、局所構造

背景と研究目的：

近年、エネルギーの有効利用の観点から再生可能エネルギーを蓄える必要が生じており、蓄電池の大容量化が求められている。このような背景から、リチウムイオン電池を超える容量を有する次世代蓄電池の開発が精力的に進められており、多価イオンをキャリアとして利用する蓄電池は、大型定置用電源としての利用が期待されている。特にマグネシウムは、リチウムに比べて資源量が豊富で安価であり、金属マグネシウムの体積エネルギー密度が金属リチウムよりも大幅に高いことから、金属マグネシウムを負極とするマグネシウム二次電池は大容量次世代電池として注目を集めている。既にマグネシウム二次電池の作動を報告した例は存在するが、商用化するためには克服すべき課題が主に二つある。一つは金属マグネシウムの溶解・析出を繰り返して、かつ電位窓の広い電解液の開発であり、もう一つは Mg^{2+} を挿入・脱離可能な高電位・高容量を示す正極材料の開発である。正極材料の候補については、スピネル型構造の MgCo_2O_4 が考えられており、当研究室では Co を他の遷移金属を置換した試料について放充電特性を報告してきた[1-3]。その結果、遷移金属として Co, Ni, Mn を含む $\text{MgCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_4$ 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。

このような問題を解決するため、当研究室では遷移金属を電気化学的に不活性な Al で置換した $\text{Mg}(\text{Co},\text{Ni},\text{Mn},\text{Al})_2\text{O}_4$ に着目した。放充電試験を行った結果、この物質が優れたサイクル特性を示すことを明らかにしているが、その電子・局所構造については不明な点が多く残されており、新規材料の設計指針も確立されていない。そこで本課題では、この物質の放充電サイクルに伴う電子・局所構造の変化を明らかにするため、合成した Al 置換体と放電・充電後の電極について X 線吸収微細構造(XAFS)測定を実施した。

実験：

正極特性を評価した結果に基づき、主にスピネル型構造の $\text{MgCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_4$ に着目した。この物質の遷移金属を Al で置換した試料を逆共沈法により合成した。Al 置換量としては最適値と考えられる 0.1 付近とした。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、正極特性は、Ag 参照極と Mg 合金(AZ31)を用いた 3 電極の定電流の放充電試験により評価した。これらの合成された粉末試料と放電・充電後の電極を十分に粉砕した後に、得られた粉末・電極とチッ化ホウ素を混合してペレットを作製し、BL14B2 において透過法により各遷移金属の K 吸収端の XAFS 測定(室

温・大気中)を行った。得られたデータについて、X線吸収端近傍構造(XANES)領域と広域X線吸収微細構造(EXAFS)領域を Athena, Artemis を用いて解析し、電子・局所構造と正極特性の関係を検討した。

結果および考察：

粉末X線回折測定を行った結果、合成した各試料は立方晶のスピネル型構造の単一相であることが分かった。また、ICP発光分光分析より、金属成分の組成比は概ね仕込組成通りであることが分かった。合成した試料について放充電試験を行った結果、100 mAh/g を超える放電容量を示すことが明らかになった。特に、遷移金属の一部を Al で置換することによって優れたサイクル特性（放電容量維持率）を示し、正極特性が改善することが明らかになった。

MgCo_{0.7}Ni_{0.2}MnAl_{0.1}O₄(MCNMAO0.1)について、放充電過程における電子・局所構造の変化を明らかにするため、放充電前の試料と放充電後の電極についてXAFS測定を行った。一例として、Fig. 1に初回放電・充電後のCo, Mn, NiのK吸収端のXANESスペクトルを示す。この図からわかるように、合成した試料ではCoの価数は2価と3価の間であるが、放電後に2価まで還元され、充電により酸化することが明らかになった。同様にMnも放充電過程で酸化還元することがわかったが、Niについては放充電により価数があまり変化しないことがわかった。このことから、CoとMnがMg²⁺の挿入・脱離に伴う酸化還元に参加していると考えられる。さらに、EXAFSの解析を行った結果、Mnが平均構造とは異なる位置に存在しており、Mn周辺の歪みが特に大きいことが示唆された。

今後の課題：

Al置換量が異なる試料（合成した粉末、放電・充電後の電極）についてEXAFS振動のフィッティングを行い、各遷移金属周辺の局所的な歪みを定量的に評価する。これにより、放充電過程における局所構造の組成依存性を明らかにし、金属成分の組成の最適化を行う。

参考文献：

- [1] Y. Idemoto, M. Ichiyama, N. Ishida *et al.*, *J. Power Sources*, **482**, 228920 (2021).
- [2] Y. Idemoto, Y. Mizutani, C. Ishibashi *et al.*, *Electrochemistry*, **87**, 220 (2019).
- [3] Y. Idemoto, M. Takamatsu, C. Ishibashi *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **928**, 117064 (2023).

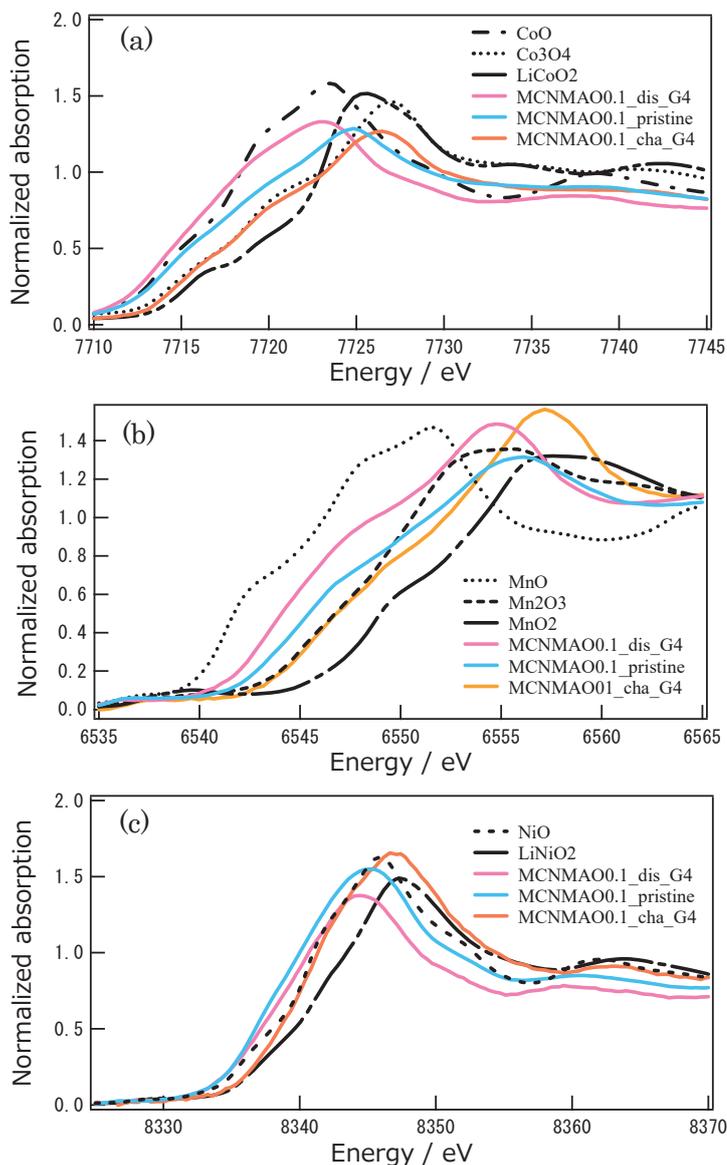


Fig. 1 XANES spectra at (a) Co, (b) Mn, and (c) Ni K-edge of MgCo_{0.7}Ni_{0.2}MnAl_{0.1}O₄ (pristine, 1st discharge, and 1st charge).