2024B1597 BL14B2

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 $Mg_{1+x}(V,Mn,Co)_{2-x}O_4$ の電子・局所構造の変化

Change in Electronic and Local Structures of $Mg_{1+x}(V,Mn,Co)_{2-x}O_4$ 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
[a] Tokyo University of Science, [b] Toshiba Co., Ltd.

本研究ではマグネシウム二次電池に着目し、正極材料としての応用が期待されているスピネル型構造の $Mg_{1+x}(Co,Mn,V)_{2-x}O_4$ の電子・局所構造を XAFS 測定により検討した。真空炉を用いて合成した試料について各遷移金属の価数を検討した結果、組成に依らず Co と Mn の価数はほぼ 2 価、V は 3〜4 価であることがわかった。また、Mg^{2+}の挿入・脱離に伴い、遷移金属周辺の歪みが変化す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、XAFS、電子構造、局所構造

背景と研究目的：

大容量蓄電池の開発は低炭素社会・脱炭素社会の実現に必要不可欠であり、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いる。その候補のひとつとして多価イオンをキャリアとして利用する蓄電池が着目されており、特にマグネシウムイオンの挿入・脱離反応を利用するマグネシウム二次電池の実用化に対する期待は大きい。例えばマグネシウム二次電池の利点として、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ること、負極として用いられる金属マグネシウムの体積容量(3830 Ah dm^{-3})が金属リチウム(2060 Ah dm^{-3})よりも大幅に高いこと等があげられる。しかし、実用化するためには克服すべき課題が主に二つある。ひとつは金属マグネシウムの溶解・析出を繰り返し行える電位窓の広い電解液の開発であり、もうひとつは高電位・高容量を示す正極材料の開発である。このような背景から、当研究室では新規正極材料の探索を進めており[1-3]、Co を Ni と Mn で共置換した $MgCo_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{1.0}O_4$ や、V を主成分とする $Mg_{1+x}(V,Mn)_{2-x}O_4$ が 90℃の作動温度において高い放電容量を示すことを報告してきた。しかし、その放電容量が放充電サイクルに伴って低下することや高い作動温度が問題となっている。

上記のような問題を解決するため、当研究室では新たに $Mg_{1+x}(V,Mn)_{2-x}O_4$ の遷移金属をさらに Co で置換したスピネル型構造の $Mg_{1+x}(Co,Mn,V)_{2-x}O_4$ に着目し、この試料が優れたサイクル特性を示すことを明らかにした。そこで本課題では $Mg_{1+x}(Co,Mn,V)_{2-x}O_4$ について、X 線吸収微細構造（XAFS）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した。得られた結果にもとづき、正極材料の電子・局所構造と正極特性の関係を考察した。

実験：

各試料を、真空炉を用いて固相法により合成した。これらの試料について 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、得られた試料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。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、合成した各試料は組成に依らず立方晶のスピネル型構造の単一相であった。また、ICP 発光分光分析より、金属成分の組成は概ね仕込組成通りであることが分かった。そこで合成した組成が異なる試料について定電流の放充電試験を行った。その結果、正極特性は組成に依存しており、一部の $Mg_{1+x}(Co,Mn,V)_{2-x}O_4$ は 150 mAh/g を超える放電容量を示すことが明らかになった。

電子・局所構造の組成依存性を明らかにするため、合成した試料について XAFS 測定を行った。一例として、Fig. 1 (a)に $Mg_{1.33}Co_{0.17}V_{1.5}O_4$ を母体として V の一部を Mn で置換した $Mg_{1.33}Co_{0.17}Mn_{0.1}V_{1.4}O_4$ (MCMVO14) と $Mg_{1.33}Co_{0.17}Mn_{0.2}V_{1.3}O_4$ (MCMVO23) の Co の XANES スペクトルを示す。真空還元下で合成したため、これらの試料において Co の価数はほぼ 2 価であることがわかった。同様に、Mn と V について XAFS 測定を行った結果（Fig. 1 (b), (c)）、Mn は主に 2 価であり、V は 3～4 価であることがわかった。各カチオンの価数については他の試料も同様であり、顕著な組成依存性は見られないことが明らかになった。

さらに EXAFS のフーリエ変換を行い、得られたスペクトルの解析を行った結果、Co 周辺の歪みは Mn 組成（V 組成）に依存することが明らかとなり、放電後に歪みが大きく緩和される傾向が見られた。このような局所的な歪みの変化が正極特性に影響を及ぼしていると考えられる。

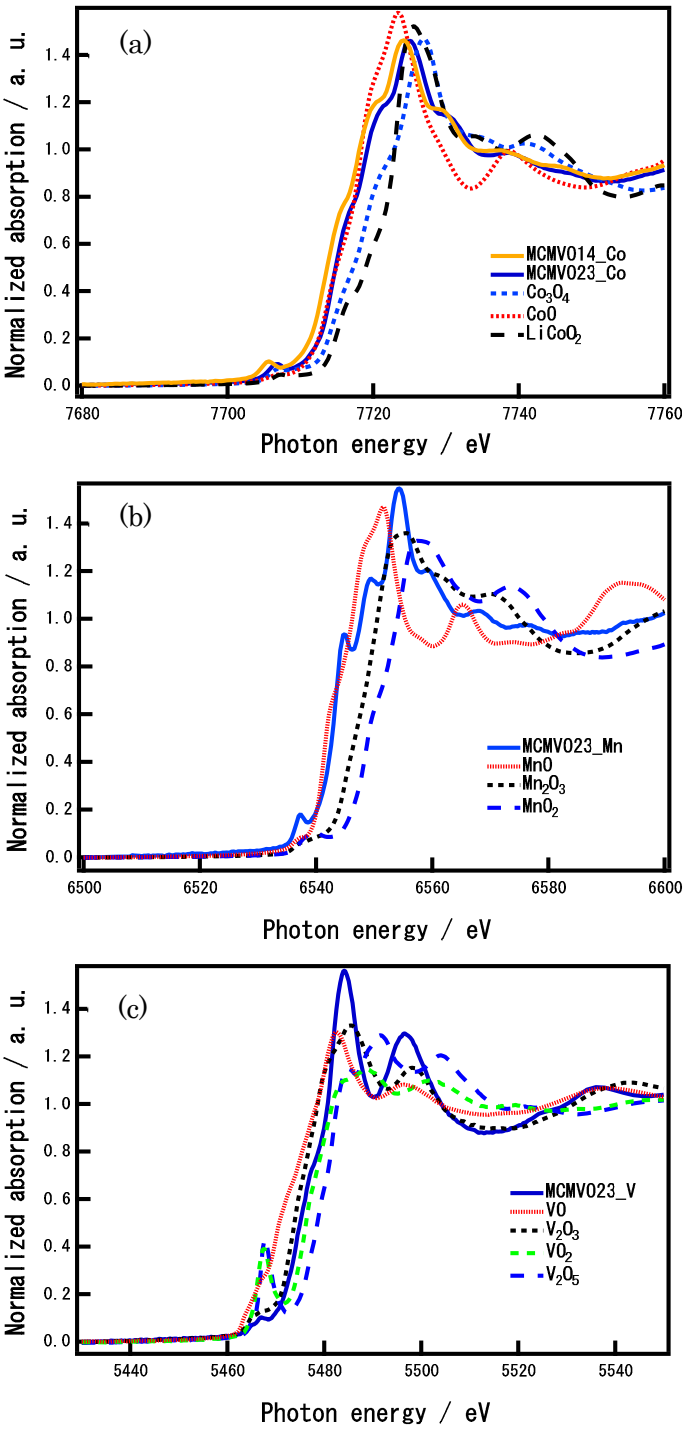

Fig. 1 XANES spectra of $Mg_{1+x}(Co,Mn,V)_{2-x}O_4$ at (a) Co, (b) Mn, and (c) V.

今後の課題：

組成が異なる試料（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、正極特性と比較することによって、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).