

マグネシウム二次電池用正極材料の充放電過程における
置換金属の酸化還元と局所構造に及ぼす効果
Effect of Substituted Metals on Redox Behavior and Local Structure in Mg
Rechargeable Cathode Material During Charge and Discharge Process

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
^aTokyo University of Science, ^bToshiba Co., Ltd.

マグネシウム二次電池正極材料 $MgCo_{2-x}M_xO_4$ (M: Ni, Mn) を合成した。Ni と Mn を共置換した $x = 0.25$ の試料について、充放電過程における遷移金属の価数と局所構造を蛍光法による XAFS にて検討した。少量の電極かつ Ni と Mn が微量なため、透過法よりも S/N 比の良いデータの取得に成功して、Mn が充放電過程で酸化還元することが明らかとなった。一方 EXAFS 領域からは、放電に伴うスピネルと岩塩の相転移と整合する局所構造変化が示された。

キーワード： マグネシウム二次電池、正極材料、XANES、EXAFS、蛍光法

背景と研究目的：

様々なポータブル機器の電源として多用される蓄電池は、その大容量化が必要とされており、次世代蓄電池に関する新しい技術が盛んに研究されている。特に二価の陽イオンをキャリアとした Mg 二次電池は、安価かつ高体積容量密度($3830 \text{ Ah} \cdot \text{dm}^{-3}$)の金属 Mg を負極として用いることにより、次世代蓄電池となることが期待される。既に Mg 二次電池が作動した報告はあるが、実用化するためには電解液と正極材料の特性の向上が必須である。しかしいずれの研究も途上であり、正極材料の候補物質としてはスピネル型構造 $MgCo_2O_4$ [1] が代表的である。当研究グループは、Co に Mn を置換することでサイクル特性が高まることを報告した[2]。また主成分を Co ではなく V とした新規の正極材料を報告した[3]。本課題では、Co に対する Mn の置換の中でも特に正極特性が高い $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ に注目した。それに加えて、本系を中心組成としてさらに Mn を Ni に置換した系と、Mn, Ni の共置換の系を対象として Co, Mn, Ni の酸化還元反応について検討を行う。なお、測定する試料は電池作動後の電極であるため、現行の電池測定において試料量はほぼ既定であり、かつ 5 mg 未満の微量である。さらに Mn, Ni の置換量が微量な試料では、X 線吸収微細構造 (XAFS) を測定するのに適した試料量を準備することは極めて難しい。したがって、電極試料における微量な置換元素の XAFS について検討する必要があるため、蛍光法による測定を本課題では新たに実施した。

本申請は 2019A1626 で実施した実験において、主要元素の Co の測定には成功したが、置換元素の Mn, Ni については組成比が少ないため、特に電極試料の透過法では解析に適したデータを得ることができなかった。この原因は、電極試料は実験上それに含まれる測定対象の物質が 5 mg 未満と少なく、かつ置換された金属元素の組成も少ない結果、X 線吸収量が少なく S/N 比が悪いことと考えられる。そこで、置換された微量な金属元素による酸化還元の寄与と、局所構造への影響を明らかにするために蛍光法による測定を行った。本課題では、スピネル型 $MgCo_{2-x}M_xO_4$ (M: Ni, Mn) に対して M の置換量 x の異なる試料と、Mn, Ni を共置換した試料について、XAFS 分析を行った。初回放電の状態とその後の満充電状態に調整した電極試料を測定する。測定した各試料に対して、Co, Ni, Mn の XANES スペクトルと EXAFS スペクトルを取得して、遷移金属の酸化状態と局所構造の変化を検討した。

実験：

本課題では、スピネル型 $MgCo_{2-x}M_xO_4$ (M: Ni, Mn) に対して M の置換量 x の異なる試料と、Mn, Ni を共置換した試料 $MgCo_{2-2x}Ni_xMn_xO_4$ を逆共沈法を経由した固相法により合成して測定対象とした。X 線

吸収微細構造 (XAFS) は、Mn, Ni, Co の K 吸収端について Si (111) モノクロメーターで透過法により実施した。合成された試料粉末に加えて、各試料を電極として Mg 二次電池測定を行い、その初回充電過程と満充電状態に調整した電極試料を測定した。なお電極試料は 5 mg 未満と微量でかつ Ni と Mn は置換量が少ないため蛍光法による測定を行った。測定した各試料に対して、Co, Ni, Mn の XANES スペクトルと EXAFS スペクトルを取得して、遷移金属の酸化状態と局所構造を調査して、充放電に伴う変化を検討した。特に、充放電過程で生じる Mg の挿入・脱離に伴う各遷移金属の酸化・還元を XANES で、局所構造を EXAFS で精査した。

結果および考察：

MgCo_{2-x}M_xO₄ (x < 1.0, M: Mn, Ni)について多岐の置換量 x で合成した結果、いずれの試料も XRD よりスピネル型構造 (空間群 *Fd-3m*) であることが確かめられた。ICP-AES で金属成分を定量した結果、概ね仕込み組成通りの組成を示したが、Mg は仕込みよりも少なく試料により異なることが分かった。Mg 二次電池正極特性は、三極式セルを用いて評価した結果、いずれの試料も初回充電よりも放電の方が容量が大きいため、放電に伴う Mg の挿入が Mg 二次電池の作動機構であることが確かめられた。2 サイクル以降は充電容量は十分に高いため、初回放電で挿入された Mg は、充電に伴い脱離されると考えられる。一方、MgCo_{2-2x}Ni_xMn_xO₄は、Co に対して Ni と Mn が共置換された試料である。置換量 x が大きいほど 2 サイクル以降のクーロン効率が大きく、その結果として放電容量が向上することが分かった。共置換量 x = 0.4 の場合に、検討した組成の中で最も高い Mg 二次電池正極特性を示すことが判明した。

XAFS 測定は比較のため、透過法でも実施した。透過法では二回の測定をマージしても蛍光法による測定データと比べて S/N 比が悪く XANES 領域の定性的な評価は可能でも EXAFS 領域は蛍光法が必須であることが明らかとなった。蛍光法で測定したデータを精査した結果、Mn と Ni を置換すると、Ni はほぼ 2 価でかつ局所構造は充放電過程で変化しないことが判明した。一方、Mn は充放電過程で価数の変化が明瞭であり、それに伴い局所構造が変化することがわかった。Fig. 1 に Mn の EXAFS スペクトルのフーリエ変換を示す。(a)は 2 サイクル充電後、(b)は初回放電後を示しており、充電すると第一近接ピークの強度が高まり、Mn-O の配位環境が秩序的であり、歪がより少ない MnO₆ 八面体となったことを示唆する。このことから、放電により Mg が挿入されると、電気的中性を保つため Mn が還元されてヤーンテラー効果を引き起こすと考えられ、その後の充電で Mg が脱離されることで再び Mn が 4 価へ酸化されることで放充電したことが確かめられた。本系は放電後にスピネル型から岩塩型に相転移して、その後の充電で再びスピネル型に戻ると考えられており、本課題によって得られた EXAFS スペクトルの変化はこの相転移機構を支持する結果と結論付けられる。

今後の課題：

透過法によって得られた EXAFS スペクトルについて、EXAFS フィッティングを行い局所構造を解析する。置換された元素が局所構造に及ぼす影響を明らかにする。

参考文献：

- [1] T. Ichitsubo *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764 (2011).
- [2] Y. Idemoto *et al.*, *Electrochem.*, **87**, 220 (2019).
- [3] Y. Idemoto *et al.*, *Electrochem.*, **87**, 281 (2019).

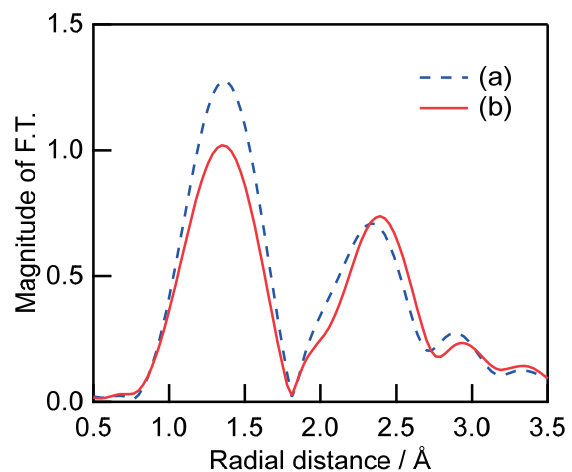


Fig. 1 Fourier transformed EXAFS spectra at Mn *K*-edge for MgCo_{1.5}Ni_{0.25}Mn_{0.25}O₄ after (a) second charge and (b) first discharge.