

マグネシウム二次電池用正極材料 $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$
系固溶体の電子・局所構造に与える固溶比の影響

Effects of Solid Solution Ratio on Electronic and Local Structures of
 $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ -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, 石橋 千晶^a, 荻野 泰代^a, 原田 康宏^b, 笹川 哲也^b
Yasushi Idemoto^a, Naoto Kitamura^a, Naoya Ishida^a, Chiaki Ishibashi^a, Yasuyo Ogino^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の正極材料として、スピネル型構造を有する $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ と $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ の固溶体に着目し、固溶比（組成）が異なる試料について 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、Co は 2-3 価、Ni は 2 価、Mn は 4 価であることが明らかになった。また、EXAFS 解析から、目的組成に対して V が不足している試料と V 組成が良く制御された試料では、V 周辺の局所構造が変化していることが分かった。

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を目的とした産学連携が精力的に行われている。このような取り組みの中核として、高容量の蓄エネルギーデバイス（充電可能な電池）の開発があげられており、ポストリチウムイオン電池の実現に対する社会的ニーズも高まっている。リチウムイオン電池よりも高い容量を達成するための方策の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の開発があげられる。しかし、現在提案されているマグネシウム二次電池用正極材料の容量は低く、その幅広い普及のためには新規正極材料の創製が必要不可欠である。このような背景から、当研究グループでは正極材料としてスピネル型構造を有する MgCo_2O_4 に着目し、Co を Ni, V, Mn で置換した物質の合成と正極特性の評価を行ってきた[1-4]。その結果、 MgCo_2O_4 の Co の一部を Mn で置換した $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0.4-0.6$) において高い初回放電容量が得られることを明らかにした。さらに、同じスピネル型構造の $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ ($y = 0.1-0.3$) 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た[5]。そこで本研究では、高い初回放電容量を有する $\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ と優れたサイクル特性を示す $\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ の固溶体に着目し、これらの優れた特性を両立する新たな正極材料を創製することを目的とした。そのため、本課題では固溶比が異なる試料について X 線吸収微細構造（XAFS）測定を実施し、得られた X 線吸収端近傍構造（XANES）スペクトルと広域 X 線吸収微細構造（EXAFS）を解析することにより電子・局所構造を検討した。

実験：

固溶比が異なる $z\text{MgCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4\text{-(1-z)}\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.67-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$ ($z \leq 0.5$) を逆共沈法により合成した。Mn 置換量 x , Ni 置換量 y については、予備実験により各端成分の最適組成と考えられる $x = 0.5$, $y = 0.2$ 付近で合成した。これらの試料に対して、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、各物質を正極材料として、銀参照極と金属マグネシウム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て、放電試験により評価した。これらの試料を十分に粉砕し、得られた粉末とチ化ホウ素を混合して 10 mm 径のペレットを作製し、透過法による XAFS 測定を行った。なお、測定は、各遷移金属の K 吸収端について行った。得られたスペクトルから XANES と EXAFS を取得し、遷

移金属の酸化状態とその周辺の局所構造を検討した。このとき、解析ソフトウェアとして Athena を用いた。

結果および考察：

固溶比（組成）が電子・局所構造に及ぼす影響を厳密に評価するため、まず固溶比 $z = 0.3$ の $0.3\text{MgCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4\text{-}0.7\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_4$ に着目し、合成時の溶液組成が生成物の構造と組成に及ぼす影響を検討した。その結果、溶液組成に依存せず、合成した試料はいずれもスピネル型構造の単一相であったが、ICPにより求めた金属成分の組成では V 組成が若干変化しており、V の仕込組成を過剰にすることによって、目的組成付近に制御できることが明らかになった。また、放電試験により正極特性を検討した結果、V 組成が良く制御された試料は V が不足している試料に比べ、優れた正極特性を示すことが分かった。

そこで、これらの V 組成が若干異なる試料について XAFS 測定を行い、XANES 解析による価数分析を行った。Fig. 1 に、目的組成に対して V が不足している試料と、V 組成がより制御された試料の XANES スペクトルの一例を示す。この図から示唆されるように、いずれの試料においても V は 5 価付近であるが、組成が電子状態に若干影響していることが明らかになった。また、他の吸収端の XANES スペクトルから、Mn は 4 価、Co は 2-3 価、Ni は 2 価であることが示唆された。Fig. 2 に V の K 吸収端における EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルを示す。この図から、V 組成を制御することによって第一近接 (V-O) のピーク強度が低くなり、V 組成が制御された試料における歪みの増加あるいは配位数の減少が示唆された。このような局所構造の変化が、V 組成が正極特性に影響を及ぼし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, Y. Mizutani, C. Ishibashi *et al.*, *Electrochemistry*, **87**, 220 (2019).
- [2] C. Ishibashi, Y. Mizutani, N. Ishida *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **92**, 1950 (2019).
- [3] Y. Idemoto, M. Ichiyama, N. Ishida *et al.*, *J. Power Sources*, **482**, 228920 (2021).
- [4] C. Ishibashi, M. Ichiyama, N. Ishida *et al.*, *Electrochemistry*, **89**, 256 (2021).
- [5] Y. Idemoto, N. Kawakami, N. Ishida *et al.*, *J. Power Sources*, **455**, 227962 (2020).

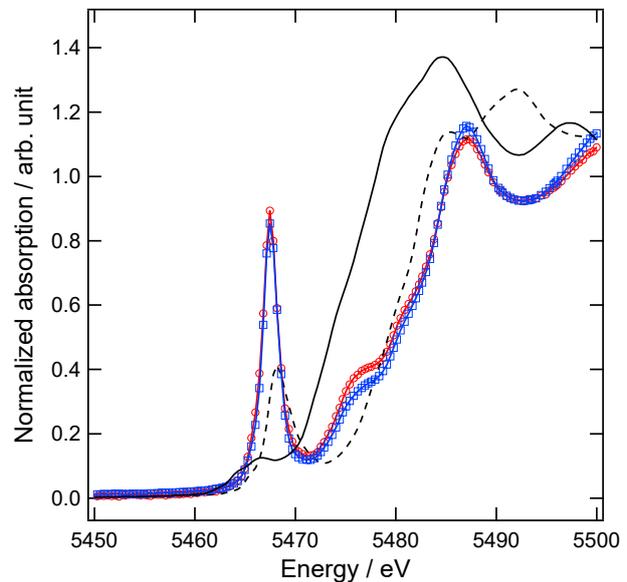


Figure 1 V K-edge XANES spectra of $0.3\text{MgCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4\text{-}0.7\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_4$. Red circle: Composition-controlled sample. Blue square: V-poor sample. Black broken line: V_2O_5 . Black solid line: V_2O_3 .

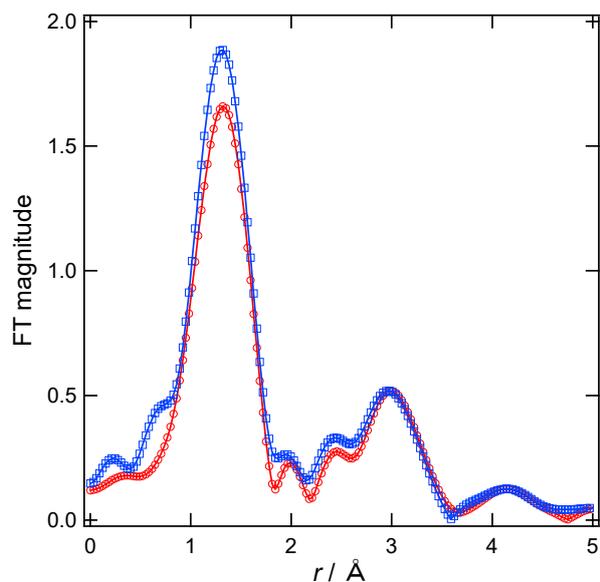


Figure 2 Fourier transforms of EXAFS spectra at V K-edge of $0.3\text{MgCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4\text{-}0.7\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_4$. Red circle: Composition-controlled sample. Blue square: V-poor sample.