

マグネシウム二次電池正極材料 $Mg_{1+x}(V,Ni)_{2-x}O_4$ 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 $Mg_{1+x}(V,Ni)_{2-x}O_4$ 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 $Mg_{1+x}(V,Ni)_{2-x}O_4$ を合成した。充放電過程における遷移金属の価数と局所構造の変化を XAFS にて検討した。XANES 領域において酸化状態を、EXAFS 領域より局所構造をそれぞれ検討した。Ni 置換量を増やすと、V の K 吸収端のエネルギーがシフトして V を高価数にする作用を示した。したがって Ni 置換は、放電における V の還元電位を高めてエネルギー密度を向上する効果を持つと考えられる。

キーワード： マグネシウム二次電池、正極材料、XANES、EXAFS

背景と研究目的：

現在、優れたポータブル電源としてリチウムイオン電池が挙げられるが、更なる大容量化が必要とされている。特に、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、負極に金属マグネシウムを用いると、その資源量が豊富で安価であることと、体積エネルギー密度 ($3830 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$) が金属リチウム ($2060 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$) よりも大幅に高いことから、大容量を示す次世代電池となることが期待されている。一方、正極材料の候補としては、 Mg^{2+} を挿入・脱離可能な酸化物が考えられるが、1 価のカチオンである Li^+ に比べて 2 価の Mg^{2+} は周囲の酸化物イオンとの静電的相互作用が強いため、固体内の拡散が極めて遅く室温の作動が難しい。さらに繰り返し放電・充電したときの容量の維持率が低く、サイクル特性を高めるための知見は未だない。そのような背景から実用的な酸化物正極材料の報告は極めて少ない現状であるが、スピネル型構造の $MgCo_2O_4$ は Mg 二次電池において比較的高いエネルギー密度を示すことが報告された [1]。当研究グループでは $MgCo_2O_4$ あるいは Co を Ni, V, Mn で置換した材料に着目し、正極特性の評価を行い、 $MgCo_2O_4$ の特性をさらに高めることに成功してきた [2]。このように検討してきたスピネルの中で MgV_2O_4 は、Mg 組成を過剰にした $Mg_{1+x}(V,Ni)_{2-x}O_4$ の組成において、比較的高容量で優れたサイクル特性を示すことが明らかになった [3]。そこで本課題では、 $Mg_{1+x}(V,Ni)_{2-x}O_4$ におけるバナジウムの酸化数が二価から五価まで変化する可能性があることから、 $Mg_{1+x}(V,Ni)_{2-x}O_4$ の充放電過程における V と Ni の酸化状態を XAFS により分析することを目的とした。対象とする化学組成は、 MgV_2O_4 を基準として、Mg 過剰組成である $Mg_{1+x}V_{2-x}O_4$ 、更に V に対して Ni を部分置換した $Mg_{1+x}(V,Ni)_{2-x}O_4$ とした。本系は、電気化学的に Mg を全て脱離して Mg が挿入される場合、その理論容量は約 $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ に達しており、Li イオン電池正極材料と同等以上の特性が期待される。 $Mg_{1+x}(V,Ni)_{2-x}O_4$ は、Ni の置換による V の価数や、充放電に伴う電荷補償を担う V, Ni の酸化還元は明らかにされていない。さらに EXAFS 領域から、Ni 置換による V の配位環境の変化と充放電に伴う V, Ni の局所構造変化を明らかにすることができる。以上より、本課題は $Mg_{1+x}(V,Ni)_{2-x}O_4$ を正極とした Mg 二次電池の充放電過程において、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と、部分置換された Ni の置換効果について酸化状態と局所構造の観点から検討を行った。

実験：

本課題では、スピネル型 $Mg_{1+x}(V,Ni)_{2-x}O_4$ に対して Mg の過剰量 $x = 0, 0.33, 0.5$ の試料と Ni 置換量 $0, 0.1, 0.2, 0.3$ の試料を真空炉を用いた還元雰囲気における固相反応法により合成した。いずれ

の試料も XRD と ICP-AES により、結晶構造と金属組成をそれぞれ決定した。マグネシウム二次電池特性の評価は、各材料を正極として、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で組み立てて、定電流の充放電試験により実施した。X 線吸収微細構造 (XAFS) は、V, Ni 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。合成された試料に加えて、各試料の初回放電過程と満充電状態に調整した電極試料も測定した。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の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：

合成された試料は、いずれも XRD によってスピネル型構造(空間群 $Fd\bar{3}m$)に帰属された。ICP-AES の結果、金属組成比は概ね仕込み組成通りに制御された。三電極式セルを用いた Mg 二次電池正極特性を評価した結果、 $Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ (MVNO1301) の試料で放電容量 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ で 10 サイクル以上が可能であることが明らかになった。

Fig. 1 に $Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ (MVNO1301) の V K 吸収端の XANES スペクトルを示す。比較のため、 V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 のデータも示す。5467 eV 近辺のプレッジピークにおいて試料間の違いが顕著に認められ、充放電前の試料ではプレッジピークが顕著に小さい特徴を示した。一方、MVNO1301 の初回充電以降はプレッジピークが増大しており、充放電に伴い V の電子状態が変化したことを示唆する。この変化は、充放電に伴う V の酸化還元に伴うと考えられるが、より詳細な電子状態について検討する必要がある。

一方、Ni K 吸収端の XANES スペクトルは、Fig. 2 に示すように Ni の置換量に関わらず、二価で置換されたことが確認された。なお、電気的中性条件を確かめるため、V K 吸収端について、Ni 無置換と Ni 置換 ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) を比較した結果、Ni の置換量と共に高エネルギー側にシフトしたことが確認された。したがって Ni 置換は、V の価数を高める効果があると考えられ、放電においても V の価数の増加による還元電位の向上によりエネルギー密度がわずかに増加することが判明した。さらに、V の還元範囲が増加したことから、 $y = 0.1$ で放電容量が高いことが説明される。しかし、Ni は充放電に伴い酸化還元することなく、不活性であったため、Ni 置換量が 0.2 以上の時は容量向上に寄与しないと推察される。さらに、 Ni^{2+} の置換は導電性を低下させることから、正極特性を高める上で適切な Ni 置換量は 0.1 である可能性が示唆された。

今後の課題：

今後は、EXAFS データのフィッティングにより、V と Ni の局所構造を解析することによって、充放電過程におけるサイクル特性と V の局所構造の関係を明らかにしていく。

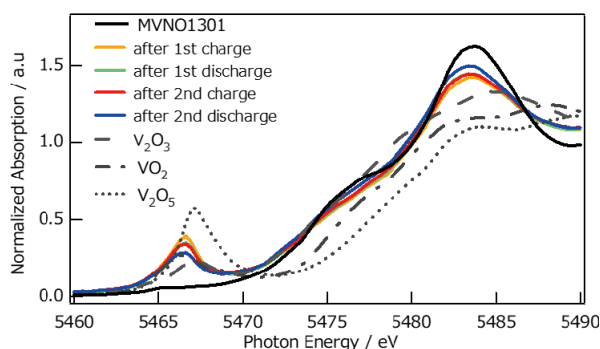


Fig.1 V K-edge XANES spectra of $Mg_{1.33}V_{1.56}Ni_{0.10}O_4$ (MVNO1301) in pristine, first charge, first discharge, second charge, and second discharge.

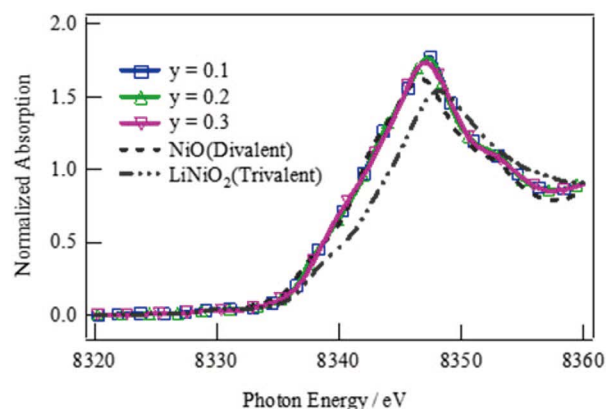


Fig.2 Ni K-edge XANES spectra of $Mg_{1.33}V_{1.67-y}Ni_yO_4$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) in pristine.

参考文献：

- [1] T. Ichitsubo *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764 (2011)
- [2] 井手本 康 他、第 59 回電池討論会講演要旨集, pp. 377 (2018)
- [3] 井手本 康 他、第 59 回電池討論会講演要旨集, pp. 375 (2018)