

マグネシウム二次電池用正極材料 $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, V) の
充放電に伴う遷移金属元素の価数変化と局所構造の検討
Change of Valence State and Local Structure of Transition Metals in
Secondary Mg Battery Cathode Material $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, V) 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.

スピネル型構造を有する MgCo_2O_4 において、Co に Ni や V を置換した $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, V) の充放電に伴う遷移金属の価数変化と局所構造を XAFS にて検討した。XANES 領域において電子構造を、EXAFS 領域より局所構造をそれぞれ検討した。その結果、Ni 置換量の増加とともに Co の価数が増加することから、Ni が選択的に Mg サイトに置換される可能性が明らかになった。

キーワード： マグネシウム二次電池、正極材料、局所構造

背景と研究目的：

近年多用される蓄電池の中で、リチウムイオン電池は特に高機能なモバイル機器を支える電源として利用されており、その他の大型な電気自動車や定置用電源等にまで利用されている。このような背景の中、リチウムイオン電池を超える高エネルギーの二次電池が要求されており、特に、負極に金属マグネシウムを用いたマグネシウム二次電池が有力な候補である。マグネシウムは、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 ($3830 \text{ Ah} \cdot \text{dm}^{-3}$) 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、リチウムイオン電池よりも高い体積エネルギー密度を有する二次電池が構築されると期待される。マグネシウム二次電池の実現に向けて、高電位・高容量を示す正極材料の開発が必須である。現在、正極材料の候補となる物質は、スピネル型構造の MgCo_2O_4 であり、この物質を正極とした試験セルは、金属マグネシウム負極に対して比較的高い放電電位を示し、他の酸化物正極材料と比べて高いエネルギー密度を示すことが報告されている [1]。しかし、リチウムイオン電池のように 3 V から 4 V の高い放電電位を示す電池に対して、 MgCo_2O_4 を用いた Mg 二次電池の電位は低く、高エネルギー密度化が難しいことが課題である。そこで、当研究グループは Co に Ni や V を置換した $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, V) を合成して MgCo_2O_4 よりも優れた電気化学特性を持つ正極材料を探索した。Ni や V を置換して合成された正極材料は、 MgCo_2O_4 の電気化学特性とは異なっており、その充放電過程において酸化還元を担う遷移金属が異なる可能性がある。また、置換した元素の配位環境は、結晶構造解析のような平均構造データからは直接の知見が得られないため、遷移金属元素の EXAFS から置換元素の配位環境を考察する必要がある。このような観点から、本研究では X 線吸収微細構造(XAFS)測定を実施して、マグネシウム二次電池の正極材料 $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, V) の遷移金属元素の価数と局所構造の変化を調べることを目的とした。

実験：

Mg 二次電池正極材料 $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, V) を測定対象とした。合成には既報[2]の合成方法を参考にして、逆共沈法で調整した前駆体を焼成することにより MgCo_2O_4 に Ni や V を置換した測定対象を得た。得られた試料について粉末 X 線回折測定による相の同定と、誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-AES)による金属成分の組成分析を行った。また、正極特性は HS セルを用いた充放電サイクル試験で評価した。充放電過程における局所・電子構造を明らかにするため、電極試料に対しても XAFS 測定を実施した。電極試料は、初回の充電後と放電後及び充電・放電過程の

SOC50%と2サイクル充電後において、それぞれ充放電を停止して、セルから電極試料を取り出した後に有機溶媒で洗浄することで調整した。XAFS測定は、得られた試料の粉末(約数十mg; 吸収端・組成により異なる)とチッ化ホウ素を混合して直径10mmのペレットを作製し、透過法によりBL14B2で行った。なお、測定はCo, V, Niの各K吸収端について実施し、モノクロメーターはSi(111)を用いた。得られたデータはREX2000またはAthenaで解析を行った。

結果および考察：

試料は、 $\text{MgCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ の組成において、 $x = 0.1$ から $x = 0.8$ に対して合成された。粉末X線回折測定を行った結果、いずれの試料も既報[1]と同様に、ブロードなピーク形状を示しており、スピネル型構造に帰属された。また、 $x = 0.7, 0.8$ の試料では、NiOが副生成物として検出されたことから、Niの固溶限界は $x = 0.6$ と考えられる。ICP-AESによる金属成分分析の結果、CoとNiの組成比は、仕込み組成通りの結果が得られたが、Mgの組成はいずれの試料も目的の組成よりも低く、0.8から1.0 apfuの範囲であった。従って、8aサイトはMgで完全に占有されておらず、CoやNiが占有したカチオンミキシングが生じていると考えられる。充放電に伴うMgイオンの伝導は、伝導経路に異種元素が含まれることで強く妨げられて、過電圧として電池特性の低下を導く。充放電試験の結果、Ni置換量 $x = 0.6$ において、得られた試料の中で特に可逆的な充放電特性を示した。Coの価数を確かめるためにXANESを測定した結果、Coの価数は三価未満であり、定比の化学式から計算された形式価数の三価よりも低い結果を示した(Fig. 1)。このことは、低いMg組成を補うために、 Co^{2+} が Mg^{2+} のサイトを占有することを示唆している。また、Ni置換量 $x = 0.1, 0.3, 0.5$ を比較すると、NiのK吸収端ではほとんど吸収端のエネルギーシフトはなく、二価の Ni^{2+} であることが分かった(Fig. 2)。一方、CoのK吸収端は、 x の増加とともに高エネルギー側にシフトしたことから、Coの価数が増加したことを示唆しており、 Mg^{2+} が占有する8aサイトには、 Ni^{2+} が Co^{2+} よりも優先的にミキシングすることを示唆した。このことを検討するために、各試料のEXAFSスペクトルを比較した。EXAFSのスペクトル形状は、各試料で差が小さく、四配位の8aサイトを占有する Ni^{2+} と Co^{2+} は、六配位の16dサイトに比べると占有率ははるかに小さいことから、カチオンミキシングの検出は不明瞭であった。NiとCoのEXAFSスペクトルを四配位と六配位でフィッティングすることで明らかになると考えられる。

今後の課題：

Mgを含めた化学組成の精密な制御を行う合成法を検討して、Ni置換量を厳密に決定することで、置換量と価数の関係および遷移金属周辺の局所構造の変化を詳細に検討する。また、EXAFSスペクトルのフィッティングにより充放電過程における局所構造の変化を明らかにしていく。

参考文献：

- [1] T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi, T. Doi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764 (2011)
 [2] T. Ichitsubo, S. Okamoto, T. Kawaguchi, et al., *J. Mater. Chem. A*, **3**, 10188 (2015)

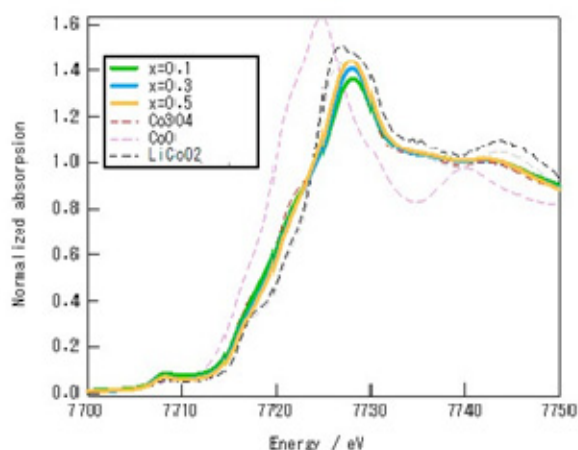


Fig. 1. Co K-edge XANES spectra for $\text{MgCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$)

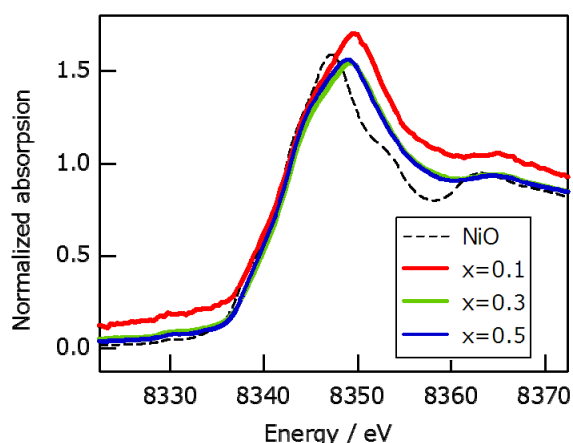


Fig. 2. Ni K-edge XANES spectra for $\text{MgCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$)