

マグネシウム二次電池正極材料 $Mg_{1+x}(V, Mn)_{2-x}O_4$ の放充電過程の
局所・電子構造変化に基づく組成最適化
**Composition Optimization of Mg Rechargeable Battery Cathode Material
 $Mg_{1+x}(V, Mn)_{2-x}O_4$ Based on Changes in Local and Electronic Structures
during Charge and Discharge Process**

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正極材料として様々な Mg 過剰組成を有するスピネル型の $Mg_{1+x}(V, Mn)_{2-x}O_4$ を合成し、放充電特性と電子・局所構造の関係を明らかにするため、X線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。その結果、Mn の価数は 2 価付近であった。V の価数については、2~3 価であり、放充電後に酸化されていることがわかった。

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：

優れたポータブル電源としてリチウムイオン電池が幅広く用いられているが、近年の蓄電池の用途の多様化によって更なる大容量の達成が求められている。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り、金属マグネシウムの体積エネルギー密度が金属リチウムよりも大幅に高いことから、金属マグネシウムを負極とするマグネシウム二次電池は大容量次世代電池として注目を集めている。既にマグネシウム二次電池の作動報告はいくつかあるが、実用化するためには克服すべき課題も多い。その一つとして、高電位・高容量を示す正極材料の開発があげられる。現在、正極材料の候補としてスピネル型構造の $MgCo_2O_4$ を母体とする材料が着目されており、当研究室においても Co を他の遷移金属を置換することによって正極特性を向上させることに成功している[1, 2]。しかし、1 個のマグネシウムイオンが挿入・脱離した際の理論容量(約 270 mAh/g)よりも低い放電容量しか得られておらず、改善が求められている。

このような背景から、本課題では酸化数が 2 価から 5 価まで取りうるバナジウムを主成分とした新規高容量正極材料の開発を試みる。これまでの研究において、スピネル型構造の MgV_2O_4 を基準として Mg を過剰にすることで正極特性を改善することに成功しており、さらに V の一部を Mn で置換した $Mg_{1+x}(V, Mn)_{2-x}O_4$ が高い放電容量を示すことを明らかにしてきた[3]。この Mn 置換体について特に注目すべき点は、放充電を繰り返すことにより容量が徐々に増加し、10 サイクルを超えると容量が約 200 mAh/g に達する点である。Mn 置換により正極特性が改善した要因を明らかにするため、一部の試料については X線吸収微細構造(XAFS)測定による局所・電子構造解析を行っているが、放充電サイクルに伴う各遷移金属の酸化状態とその周辺の局所構造の変化については不明な点が残されており、特異な正極特性 (サイクルに伴う容量の増加) の起源は明らかになっていない。

そこで本課題では、 $Mg_{1+x}(V, Mn)_{2-x}O_4$ を正極としたマグネシウム二次電池の放充電過程について、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、本系特有の正極特性の起源を明らかにすることを目的とした。

実験：

V の価数を制御するため、固相法 (真空還元下で焼成) により $Mg_{1+x}(V, Mn)_{2-x}O_4$ を合成した。これらの試料について、X線回折(XRD)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、正極特性を評価するため、各物質と結着材、導電材を混合して正極を作製し、銀参照極と Mg 合金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、

放電試験を行った。これらの合成した試料と放電後・充電後の電極を十分に粉砕し、得られた粉末とチツ化ホウ素を所定量で混合して、XAFS 測定用のペレットを作製した。測定は透過法により実施した。得られたスペクトルを Athena を用いて解析し、電子・局所構造の組成依存性と放電過程における変化を検討した。

結果および考察：

粉末 X 線回折測定を行った結果、真空雰囲気下で合成した各試料はスピネル型構造を有しており、副相はほとんど見られないことがわかった。また、ICP 発光分光分析を行った結果、金属成分の組成比は概ね仕込組成通りであることが確認できた。合成した試料について放電試験を行った。その結果、Mg を過剰にして Mn を置換した $\text{Mg}_{1.25}\text{V}_{1.60}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_4$ は初回放電容量が 100 mAh/g であるものの、放電サイクルに伴って放電容量が徐々に増加していくことが明らかになった。

放電容量が増加した要因を明らかにするため、放電前の試料と放電後の電極について XAFS 測定 (V と Mn の K 端) を行った。Figs. 1, 2 に、各試料と参照物質の X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを示す。Fig. 1 の吸収端の位置からわかるように、合成した試料の Mn の価数は概ね 2 価であり、放電後も大きな変化が見られないことがわかった。真空雰囲気下で合成したことが Mn の価数が低いことの要因と考えられ、放電試験後もその電子状態は保持されていると考えられる。一方、V の XANES スペクトルから、合成した試料では V の価数が 2 価と 3 価の間であるが、放電後において V が酸化されていることが明らかになった。このことから、V が Mg^{2+} の挿入・脱離に伴う酸化還元に寄与しており、放電により V 周辺の構造が変化していることが示唆された。このような V の変化が、V 含有スピネル型酸化物において高い放電容量を示した一因であると考えられる。

今後の課題：

組成が異なる試料やその放電後の電極について XAFS 解析(XANES, EXAFS)を行い、電子・局所構造の観点から正極特性の組成依存性を考察し、 $\text{Mg}_{1+x}(\text{V}, \text{Mn})_{2-x}\text{O}_4$ 系新規材料の設計指針を構築する。

参考文献：

- [1] Y. Idemoto *et al.*, *J. Power Sources*, **482**, 228920 (2021).
- [2] Y. Idemoto *et al.*, *Electrochemistry*, **87**, 220 (2019).
- [3] Y. Idemoto *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **928**, 117064 (2023).

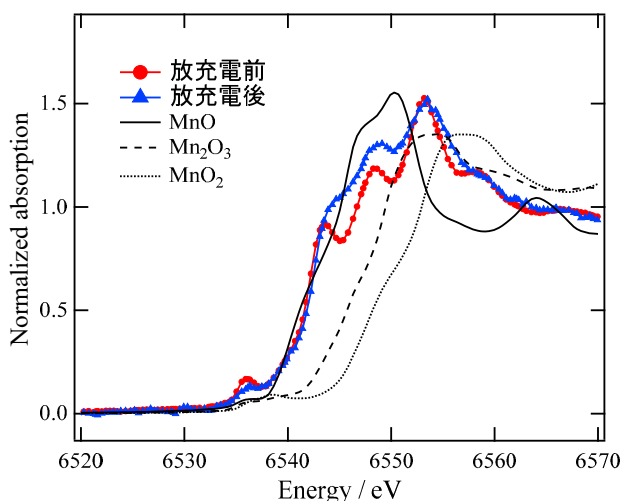


Fig. 1 XANES spectra at Mn K-edge of $\text{Mg}_{1.25}\text{V}_{1.60}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_4$ before and after discharge/charge cycles.

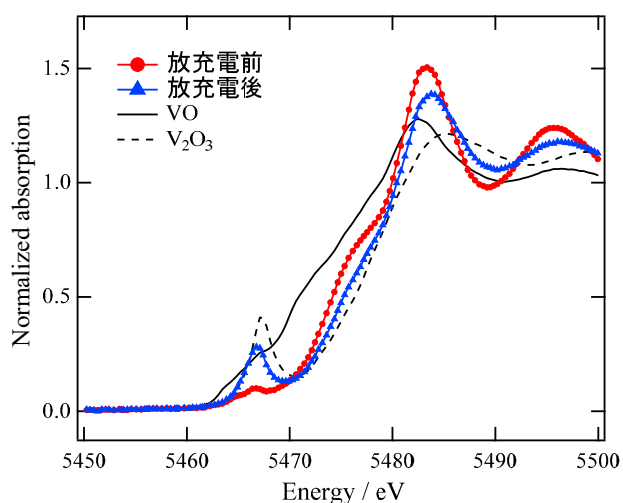


Fig. 2 XANES spectra at V K-edge of $\text{Mg}_{1.25}\text{V}_{1.60}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_4$ before and after discharge/charge cycles.