

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, Mn) の
充放電過程における電荷補償機構と局所構造解析
Charge Compensation Mechanism and Local Structure Analysis of Mg
Rechargeable Cathode Material $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, Mn) 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.

新規のマグネシウム二次電池正極材料として $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Ni, Mn) 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。その結果、Mn の XANES より、合成された試料では Mn^{4+} であるが、放電によって Mn^{3+} に還元されることが明らかになった。

キーワード： マグネシウム二次電池、正極材料、XANES、EXAFS

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の中で、Li イオン電池は代表的なものであるが、近年、その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た Mg 二次電池は、大型な電気自動車や定置用電源に利用されることを想定して研究されている。負極に金属 Mg 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 Li ($2060 \text{ Ah} \cdot \text{dm}^{-3}$) よりも二倍近く高いことから、金属 Mg 負極を用いた Mg 二次電池は大容量の次世代電池として期待される。既に Mg 二次電池の作動報告はいくつかあるが、実用化に至るためには、電解液と正極材料の開発が必要である。しかし、いずれも研究が盛んに始まる段階であり、正極材料の候補とされる物質はスピネル型構造の MgCo_2O_4 [1] がまずはあげられる。当研究グループは、Co に Ni や Mn を置換することや、主成分を Co から V へ変えた系を新たに合成することにより特性の向上に成功してきた。しかし、既存の電解液の電位窓は狭いため、 MgCo_2O_4 は、理論容量よりも低い放電容量しか得られていない。本課題では、これまでの検討で最も特性の高い $\text{MgCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ に注目して、Mn を Ni に置換した場合と、Mn, Ni の置換量をわずかに変えた場合と、Mn と Ni を共置換した場合の Co, Mn, Ni の電荷補償機構について検討を行う。目的とする化学組成は、 $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Mn, Ni) を基準として、 $x = 0.4, 0.5, 0.6$ の検討を行う。更に Mn, Ni を共置換した $\text{MgCo}_{2-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{O}_4$ も研究対象として検討を行った。Mg が挿入される場合の理論容量は、約 $260 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、現行の Li イオン電池正極材料よりも高い特性が期待される。次世代の二次電池への要求から、Li イオン電池の二倍を目指したエネルギー密度を有する Mg 二次電池正極-負極構成が発見されれば、低コストかつ安全性の高い次世代蓄電池として有望視される。上記のような背景から当グループはこれまでにスピネル型 $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, Mn) を合成し、その Mg 二次電池特性と結晶構造の関係を明らかにしてきた [2]。さらにスピネル型 $\text{Mg}_{1+x}(\text{V}, \text{Ni})_{2-x}\text{O}_4$ を正極とした Mg 二次電池作動に伴う Mg の挿入・脱離に対して XAFS と放射光 X 線回折を用いて価数と平均・局所構造の検討を行った [3]。本課題は、対象とする $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M: Ni, Mn) において、組成を精密に制御することで遷移金属が充放電に及ぼす影響を明らかにする。また、Ni と Mn の共置換は未だ報告されておらず、新たな試みとして合成を行い、最適な遷移金属組成に関する知見を得ることを目的とする。

実験：

本課題では、スピネル型 $\text{MgCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (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 $\text{MgCo}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_4$ を逆共沈法を経由した固相法により合成して測定対象試

料とした。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で精査する。

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が、Mgの組成比は仕込みよりも少ない傾向が得られ、試料によって異なることが分かった。三極式セルを用いたMg二次電池正極特性を評価した結果、いずれの試料も充電よりも放電の容量が大きく、放電に伴うMgの挿入が優位な電気化学特性を示した。しかし、2サイクル以降は初回放電容量よりも顕著に低いため、初回放電に伴い挿入されたMgは、一部不可逆であると考えられる。耐酸化性の高い電解液によって、高電位まで充電できればMgの脱離が期待され、そのような電解液が発見されればMg二次正極材料として有望であると考えられる。一方、 $MgCo_{2-2x}Ni_xMn_xO_4$ は、NiとMnをCoに対して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高く、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 $x = 0.4$ の場合に最も高いMg二次電池正極特性を示した。

合成された試料についてXAFS測定を行った。Fig. 1に合成された試料のNi K吸収端のXANESスペクトルを示す。標準試料として、NiO, LiNiO₂のスペクトルも示す。合成された試料のNiは2価と3価の間を示した。充電後では3価まで酸化されず、放電後にわずかに還元されて2価に近づくことが分かった。Niの酸化還元を利用するためには、電解液の酸化耐性をより高くする必要がある。なお、MnとCoのXANESスペクトルから、合成された試料のMnは4価、Coは3価未満を示した。いずれも充電後にほとんど酸化されておらず、放電後Mnは3価、Coは2価まで還元されたことが分かった。MnのEXAFSをフーリエ変換したスペクトルをFig. 2に示す。合成された試料のMnは4価であったため、充電後に変化は少なく、放電後にEXAFSスペクトルの第一近接ピークが顕著に低下した。これはMn-Oに歪みが生じた可能性を示唆しており、放電によってMn⁴⁺がMn³⁺に還元されて、ヤーンテラー効果が表れたと解釈される。

今後の課題：

今回、XANESから判明したように、NiとCoが充電によって酸化されていないため、酸化耐性の高い電解液を用いて充放電試験を行い、局所構造変化を解明していく。

参考文献：

- [1] T. Ichitsubo *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764 (2011)
- [2] 井手本 康 他、平成29年度 重点産業利用課題報告書(2017A), p. 64-65, 2017A1578.
- [3] 井手本 康 他、第59回電池討論会講演要旨集, pp. 375 (2018)

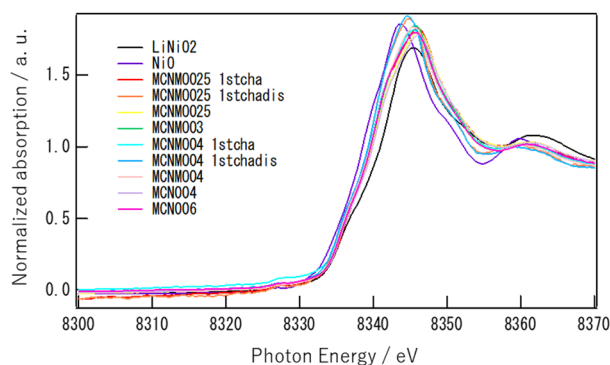


Fig. 1 XANES spectra at Ni K-edge of $MgCo_{2-2x}Ni_xMn_xO_4$ (MCNMO) and their first charge or discharge state and $MgCo_{2-x}Ni_xO_4$ (MCN).

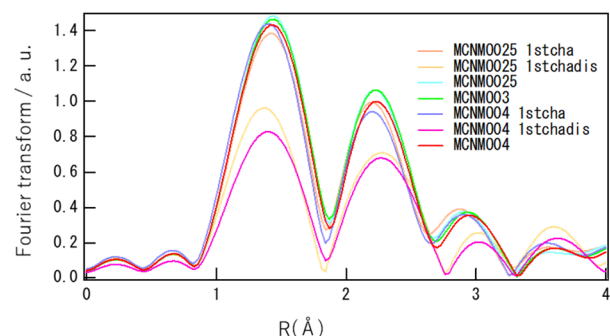


Fig. 2 Fourier transformed EXAFS spectra of Mn in $MgCo_{2-2x}Ni_xMn_xO_4$ (MCNMO) and their first charge or discharge state.