



サイクル後の Mo 系酸化物正極材料の硬 X 線 XAFS 測定

河口智也，櫻井ひかり，市坪哲
東北大学金属材料研究所

キーワード：多価イオン蓄電池，正極材料，酸化物

1. 背景と研究目的

次々世代蓄電池として，安価，安全，高エネルギー密度を実現しうる Mg 蓄電池が注目されている。しかし，2 価の Mg イオンは酸化物イオンや他のカチオンとの静電的相互作用が大きく，室温では正極材料内部における Mg 固相拡散が極めて遅い。そのため，Mg 拡散促進のために昇温下で試験する必要がある。これまでの研究で，スピネル型酸化物正極材料では 150 °C^[1]，岩塩型酸化物では 90 °C^[2]，層状岩塩型酸化物では 60 °C^[3]と作動温度の低減が進められてきたが，実用化を見据え，室温で作動可能な Mg 蓄電池の実現が求められている。そこで本測定では，より低温で作動可能と期待される酸化物正極材料を対象に，電荷補償機構の解明を目的として，充放電に伴う構成元素の遷移金属 K 吸収端での X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。

2. 実験内容

正極活物質は Pechini 法および溶液燃焼法で合成した。電極は活物質，カーボンブラック，PVdF を混合し Al 箔に塗布し作製した。作製した電極はスプリットセルを用いて充放電を行った後，アセトニトリルにより洗浄し集電体から剥離した。その後，窒化ホウ素と混合し適切な吸収量を有する直径 3 mm の XAFS 測定用ペレットに成形した。充放電後試料のペレットはすべて Ar 雰囲気下で作製し，XAFS 測定も大気非暴露で実施した。硬 X 線 XAFS 測定は主要構成元素である Mo K 吸収端近傍において，透過法で実施した。

3. 結果および考察

透過法で得られた，各充放電状態における活物質および参照試料である Mo K 吸収端 X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを図 1 に示す。本正極活物質では，充電に伴い吸収端エネルギーが高エネルギー側へシフトし，放電では低エネルギー側にシフトした。参照試料である MoO₂ と MoO₃ から判断できるように，吸収端エネルギーのシフトは Mo の価数変化に対応する。したがって，本正極活物質では構成元素の一つである Mo の価数変化が，電荷補償反応に寄与していることが示唆された。またアスタリスクで示すプリエッジピークの特徴も併せて判断するに，充電時，放電時における Mo の価数はそれぞれ，6 価および 4 価に近い状態であることが示唆された。また，他の充放電状態のスペクトル(非掲載)との重ね合わせでは，矢印で示す等吸収点が観測されたことから，本系は二相反応で充放電が進行することが示唆された。

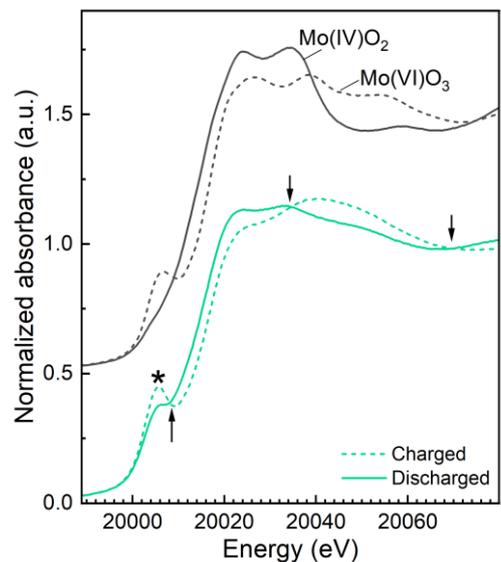


図 1. 透過法で取得した Mo K 吸収端 XANES スペクトル。上段は参照試料。下段は電極試料。

4. 参考文献

- [1] S. Okamoto, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi, K. Shimokawa, *et al.*, *Adv. Sci.* **2**, 1500072(2015)
- [2] T. Kawaguchi, M. Yasuda, N. Nemoto, T. Ichitsubo, *et al.*, *J. Mater. Chem. A.* **12**, 9088-9101(2024)
- [3] T. Kawaguchi, N. Nemoto, H. Sakurai, T. Ichitsubo, *et al.*, *Chem. Mater.* **36**, 4877-4887(2024)