



## 二次電池正極用マンガン酸化物の状態分析

小林 弘明, Truong Quang Duc, 本間 格  
東北大学

キーワード : マンガン酸化物, マグネシウムイオン電池, 二次電池正極

### 1. 背景と研究目的

マグネシウムイオン二次電池は高エネルギー密度化, 低コスト化が可能なポストリチウムイオン電池として研究が進められている. 一方で, マグネシウムイオンはアニオンとの静電相互作用が強いため正極内での固体内拡散が極めて遅く, 出力特性に問題を抱えている. 我々のグループでは Pechini 法などによって合成したマンガン酸マグネシウムスピネルナノ粒子を正極として用いることで可逆な充放電が進行することを見出した<sup>[1]</sup>. 本実験では充放電前後の試料の Mn *K*-edge XAFS 測定によりマンガンの電子状態変化を調べた.

### 2. 実験内容

試料は Pechini 法によって合成した.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  と  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  をクエン酸水溶液に溶解し  $120^\circ\text{C}$  で 24 h 反応させ前駆体を作製後,  $650^\circ\text{C}$  にて 12 h 焼成することで試料を得た. 合成試料, アセチレンブラック, PTFE をそれぞれ 60:30:10 で混練し正極とし, 負極に電気二重層キャパシタ電極として活性炭 (MSC-30), 電解液に  $0.5 \text{ M Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , セパレーターに PP またはガラスフィルターを用いた 2032 型コインセルを作製し,  $25^\circ\text{C}$ ,  $5 \text{ mA g}^{-1}$ ,  $-1\sim 1 \text{ V}$  で電気化学測定を行った. 充放電後の電極は Ar 置換グローブボックス中で開封後  $\text{CH}_3\text{CN}$  で洗浄, 真空乾燥後に Al ラミジップに密封した. Mn *K*-edge XAFS は BL11S2 にて透過法で測定した.

### 3. 結果および考察

充放電試験前後の電極の Mn *K*-edge XANES スペクトルを図 1 に示す. 参照物質として MnO,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  のスペクトルも重ねて示す. 初回充電時にはスペクトルの変化はほとんど見られなかったことから初回充電時には電解液の酸化分解反応の進行が示唆された. 続く放電時には吸収端エネルギーはほとんど変化が見られなかったが, ホワイトラインピーク強度が増大した. 一部の  $\text{Mn}^{3+}$  の還元が進行している可能性がある. 一方で本試料は繰り返し充放電によって 1 電子反応電気量に相当する充放電が進行することを考慮すると, 今回観察されたスペクトルの変化は著しく小さかった. 電解液の分解など他の還元反応の進行が考えられる. 今後更なる測定を実施し充放電反応メカニズムの解明を進める予定である.

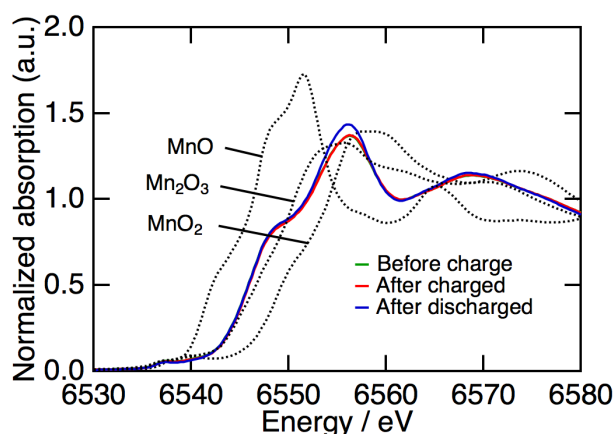


図 1. 充放電前後の Mn *K*-edge XANES スペクトル.

### 参考文献

[1] Q. D. Truong *et al.*, *Chem. Mater.*, **29**, 6245 (2017).