



エネルギー蓄電材料の状態分析

寒川 洸太, 小林 弘明, 本間 格
東北大学

キーワード：マグネシウム二次電池, マンガン酸化物, 正極材料

1. 背景と研究目的

現行の二次電池はリチウムイオン電池が広く普及しているが, 原料の Li は埋蔵量が限られるためコストが高い等の問題を抱えている. そのため, 豊富な資源であり Li よりも高い理論体積エネルギー密度を有する Mg を用いた二次電池が注目されている. Mg 二次電池では正極中での Mg^{2+} イオンの拡散及び挿入脱離の緩慢さが課題であり, 本研究では Hot Injection 法による酸化物ナノスピネル合成法^[1]を基に Mg-Mn 複酸化物ナノ粒子を合成し, 正極特性評価を行った. 本実験では充放電前後の試料の Mn K-edge XAFS 測定により Mn の電子状態変化を調べた.

2. 実験内容

塩化マグネシウム六水和物, 酢酸マンガン(II)四水和物, ステアリン酸, オレイルアミンをキシレンに溶解し, 80°C で反応させ試料を得た. 合成したナノ粒子の凝集を避けるため, 反応後試料のヘキサ分散液とカーボンナノチューブ(CNT)のジメチルホルムアミド分散液とを混合後, 超音波処理し担持体を作製した. 電気化学測定は試料:アセチレンブラック(AB):ポリテトラフルオロエチレン(PTFE) = 7: 2: 1 で混練し Al メッシュに圧着した正極, 活性炭: AB: PTFE = 8: 1: 1 で作製した負極, 0.5 M $Mg(ClO_4)_2/CH_3CN$ 電解液を用いたコインセルを作製し, 25°C, 10 mA g⁻¹ で定電流充放電測定を行った. 充放電後の電極は Ar 置換グローブボックス中で開封後 CH_3CN で洗浄し Al ラミジップに密封した. Mn K-edge XAFS 測定は BL11S2 にて透過法で実施した.

3. 結果および考察

XRD パターン, TEM 像から試料は粒径約 5 nm のスピネル構造を有することが示唆された. 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, Mn_2O_3 , MnO_2 のスペクトルも重ねて示す. 充放電前の試料の Mn の価数は 3 価より低価数であることが示唆された. ICP-AES から試料の組成は $Mg_{0.3}Mn_2O_4$ と見積もられたことから, 試料中に $MgMn_2O_4$ と Mn_3O_4 とが混在していると考えられる. 初回放電後の試料では吸収端は低エネルギー側にシフトし, スピネル構造中に Mg^{2+} が挿入され Mn の還元反応が進行したことが示唆された. 一方で, 10 サイクル放電後の吸収端は充放電前と変化がなく, 繰り返し充放電により充放電容量が低下したためと考えられる.

4. 参考文献

[1] J. Shi *et al.*, *Chem. Mater.*, **10**, 3836 (2017).

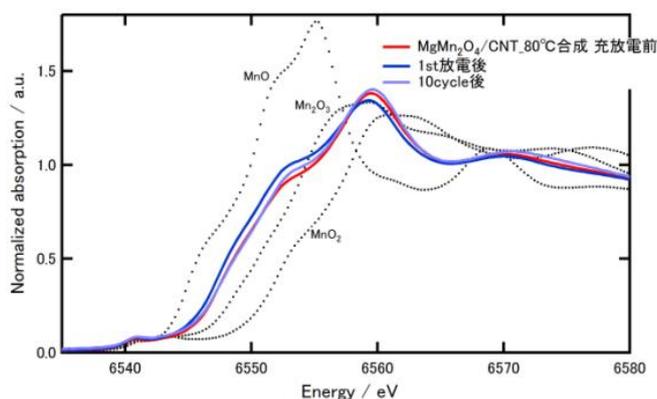


図 1. 充放電前後の試料の Mn K-edge XANES スペクトル.