



二次電池正極用マンガン酸化物の状態分析

小林 弘明¹、Truong Quang Duc¹、本間 格¹
¹ 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。本電池は正極反応におけるマグネシウムイオンの遅い固体内拡散が一つの課題であるが、我々のグループではクエン酸錯体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(MgMn_2O_4)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。充放電反応メカニズム解明に向け、本実験では合成試料及び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を調べた。

2. 実験内容

試料はクエン酸錯体法によって合成した。 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を原料に用い、 650°C で焼成し MgMn_2O_4 を得た。合成試料、アセチレンブラック、PTFEをそれぞれ80:10:10で混練し正極とし、負極に多孔質カーボン(Maxsorb)、電解液に0.5 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{CH}_3\text{CN}$ を用いた2032型コインセルを作製し、電圧範囲-1~1 Vで電流密度5 mA g^{-1} にて充放電試験を行った。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、真空乾燥後にAlラミジップに密封した。Mn *K*-edge XAFSはBL5S1にて透過法で測定した。

3. 結果および考察

図1に合成試料の Mn *K*-edge XANES スペクトルを示す。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。合成した MgMn_2O_4 の吸収端エネルギーは Mn_2O_3 と類似し、試料中のマンガンは3価であることが示唆された。次に、充放電試験前後の電極の Mn *K*-edge XANES スペクトルを図2に示す。充放電前後で吸収端エネルギーの変化はほとんど観察されなかった。マンガンの電子状態が変化しなかった原因として、マンガン以外の元素が酸化還元に参加した、充放電試験後の洗浄過程で電極の化学状態が変化した、本測定に用いたセルで充放電が正常に動作しなかったなどが考えられる。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。

謝辞.

本研究の一部はJST ALCA-SPRINGの支援を受けて実施された。

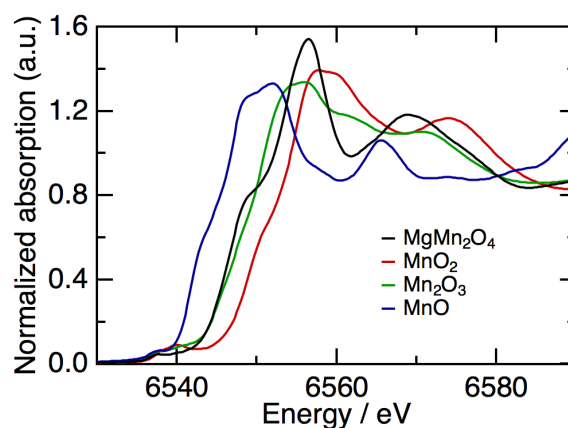


図1. 合成試料の Mn *K*-edge XANES スペクトル。

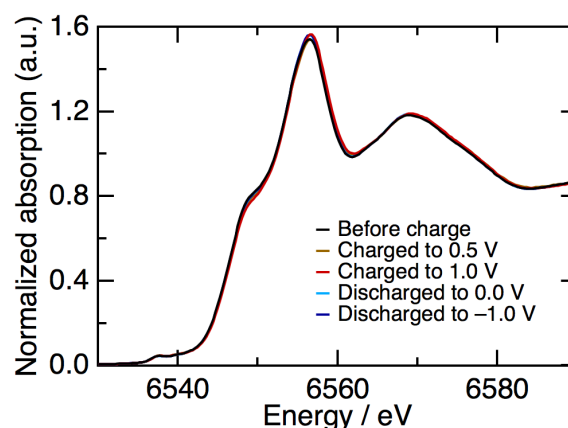


図2. 充放電前後の Mn *K*-edge XANES スペクトル。