



## 二次電池正極材料の状態分析

小林 弘明, 本間 格  
東北大学

キーワード：マンガン酸化物, アルコール還元法, 二次電池正極

### 1. 背景と研究目的

金属マグネシウムを負極に用いたマグネシウムイオン電池は現行のリチウムイオン電池と比べ安価・安全であり, また高エネルギー化が可能であることから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. 高出力化には正極材料のナノ粒子化による固体内拡散距離の低減が重要である. 本研究では, 近年報告されたアルコール還元法によるマンガン酸化物ナノ粒子合成法<sup>[1]</sup>を応用し, マグネシウムイオン二次電池正極材料に適用可能なマンガン酸マグネシウム複酸化物ナノ粒子の合成を目指した. 本実験では合成試料の 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

試料は既報を参考に合成した<sup>[1]</sup>.  $\text{MgCl}_2$  の EtOH 溶液に  $n\text{-Bu}_4\text{NMnO}_4$  を加え 3 h 加熱還流し試料を得た. Mn *K*-edge XAFS 測定は BL5S1 にて透過法で実施した.

### 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,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  のスペクトルも重ねて示す. 合成試料の吸収端エネルギーは  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  と  $\text{MnO}_2$  との間に位置しており, 試料中のマンガンは 3 価と 4 価の混合原子価状態であることが示唆された. Mn *K*-edge XANES, XRD, ICP-AES, TEM の測定結果から合成試料は  $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  であることが示唆された.

次に合成条件の違いによる生成物の変化を調べた. 反応時間や溶液中の  $\text{Mg}^{2+}$  濃度が異なる条件で合成した試料は図 1 と同じ Mn *K*-edge XANES スペクトルを示した, 一方で, 溶媒として用いるアルコールの種類によって図 2 に示すように顕著なスペクトルの変化が見られ,  $n\text{-PrOH}$  を用いた場合に低エネルギーシフトが観察された. より高沸点の溶媒を用いたことで 3 価まで還元反応が進行したと考えられる.

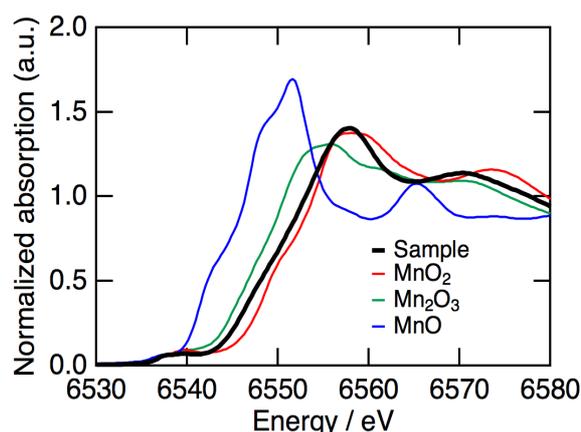


図 1. 合成試料の Mn *K*-edge XANES スペクトル.

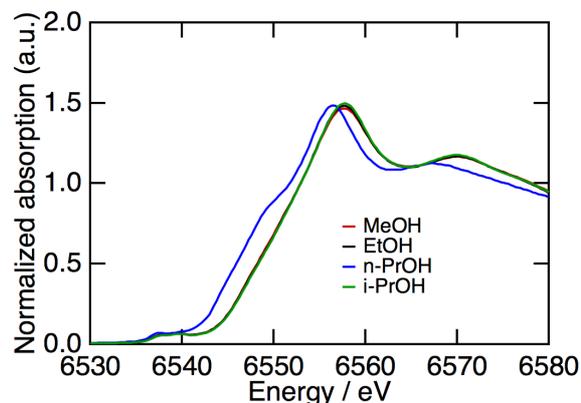


図 2. 種々の溶媒で合成した試料の Mn *K*-edge XANES スペクトル.

参考文献: [1] Y. Miyamoto *et al.*, *Sci. Rep.*, **5**, 15011 (2015).