



XANES によるマグネシウム二次電池正極活物質 $Mg_{1-x}Mn_2O_4$ の Mn 価数の評価

今井 宏明
慶應義塾大学理工学部

キーワード : 正極活物質, Mn 価数の解析, XANES

1. 背景と研究目的

マグネシウム二次電池正極活物質として用いる $MgMn_2O_4$ は四面体サイトに Mg、八面体サイトに Mn を有するスピネル酸化物(AB_2O_4)である。マグネシウム二次電池の正極では、遷移金属の酸化還元反応を利用して放電や充電を繰り返すため、遷移金属 Mn の価数を制御する必要がある。そこで我々は、Mg を欠損させることで Mn の平均価数の増加を試みた。本申請では、合成した $Mg_{1-x}Mn_2O_4$ における Mn 価数の解析を目的とする。

2. 実験内容

Mg を欠損させた $Mg_{1-x}Mn_2O_4$ ($x = 0 \sim 0.3$) はゾルゲル法を用いて合成した。乳鉢と乳棒で 10.2 mg の試料及び 258 mg の窒化ボロンを約 20 分混合し、油圧プレスを用いてペレットを作製した。Mn K-edge 測定では、6540 ~ 6560 eV の X 線光子エネルギーを測定した。

3. 結果および考察

$Mg_{1-x}Mn_2O_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) および標準サンプル Mn_2O_3 、 MnO_2 の 6 サンプルの XANES 測定による Mn K-edge のスペクトルを Fig. 1 に示した。6560 eV 付近のピークは Mn 価数の増加に伴い、高エネルギー側へシフトするはずだが、Mg 欠損試料においてピークシフトが見られなかった。しかし、6550 eV 付近のショルダーは Mg 欠損比率の増加に伴って低エネルギー側へ増加した。これは、 Mn^{4+} である MnO_2 試料でも見られた傾向であることから、Mg 欠損比率の増加に伴い Mn 価数が増加したことが示唆された。

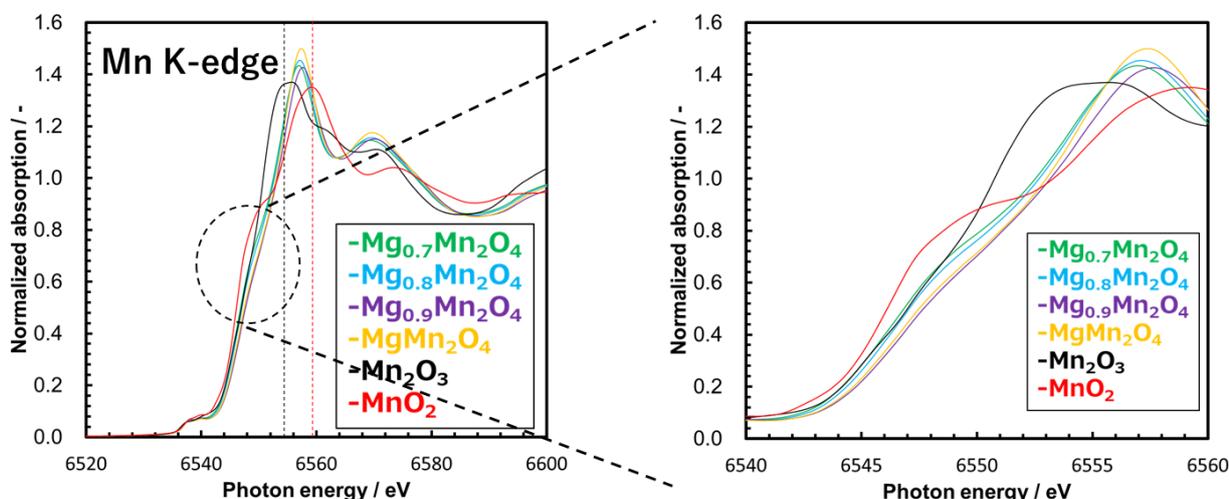


Fig. 1 $Mg_{1-x}Mn_2O_4$ の XANES スペクトル.