



マンガン複酸化物のレドックス反応追跡

小林弘明, 横崎理花
東北大学

キーワード：マンガン複酸化物、ナノ粒子

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二次電池は安価・安全・高エネルギーが可能であり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。正極活物質候補材料としてはマグネシウム含有スピネルが注目されており¹、中でも MgMn_2O_4 は $\text{Mn}^{2+/4+}$ の 2 電子レドックスが期待できる正極材料として有望である。本研究では、 MgMn_2O_4 に Al を置換した $\text{MgMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ を合成し、レドックス反応における Mn の電子状態変化を調べた。

2. 実験内容

試料は Pechini 法により合成した。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ をクエン酸水溶液に溶解し、エチレングリコールを加え加熱することでゲル化させた。得られたゲルを 200°C で 24 h 反応させ炭化後、 300°C で 12 h 焼成することで試料を得た。試料、アセチレンブラック、ポリテトラフルオロエチレンを重量比 60:30:10 で混練し、Al メッシュに圧着し正極とした。正極、金属 Mg 負極、 $0.3\text{ M Mg}[\text{B}(\text{HFIP})_4]_2/\text{G3}$ 電解液からなるコインセルを作製し、充放電試験を行った。Mn K-edge XAS 測定試料はセルを解体後、電極を DME で洗浄、真空乾燥し、アルミラミジップに封入した。測定は透過法にて行い、解析には Athena を用いた²。

3. 結果および考察

Fig. 1a に MgMn_2O_4 の充放電前後における Mn K-edge XANES スペクトルを示す。放電による吸収端エネルギーの低エネルギーシフト、再充電による高エネルギーシフトが観察され、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ レドックス反応の進行が示唆された。一方で、再充電後の吸収端エネルギーは放電前に一致しておらず、再酸化が不十分と考えられる。 $\text{MgMn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ も充放電過程での $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 価数変化が観察されたが (Fig. 1b)、Al 無置換体と比べてシフト量は少なく、Al 固溶により導電性が低下しレドックス容量が低下したためと考えられる。

4. 参考文献

1. S. Okamoto *et al.*, *Adv. Sci.*, **2**, 6245 (2015).
2. B. Ravel *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).

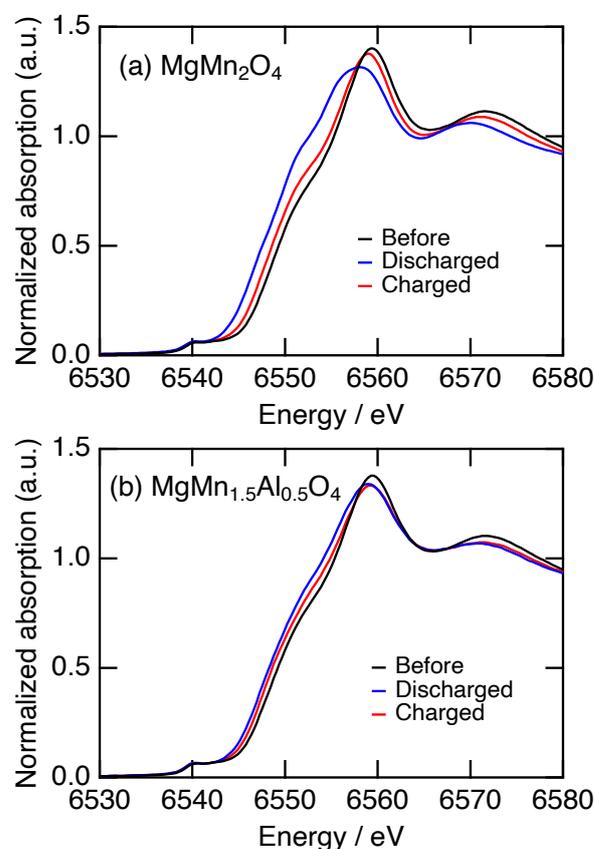


Fig. 1. Mn K-edge XANES spectra during charge and discharge.