



マンガン酸化物電極の価数分析

飯村玲於奈，小林 弘明
東北大学

キーワード：マグネシウム電池，二次電池正極，マンガン酸化物

1. 背景と研究目的

リチウムイオン電池の高まる高性能化需要を受け、レアメタルフリー、高エネルギーな蓄電池システムが求められている。ポストリチウムイオン電池としてマグネシウムをエネルギーキャリアとするマグネシウム電池は、高い体積エネルギー密度と安全性、レアメタルフリーを特徴にもつ。実現に向けた課題に正極材料開発があり、室温条件下でマグネシウムイオンを容易に脱挿入する正極材料を探索する必要がある。本研究では、高電位動作が可能なマンガン酸化物の中でもトンネル型構造の α - MnO_2 (OMS-2)に注目し、充放電前後のマンガン電子状態を解析した。

2. 実験内容

ペルオキシニ硫酸アンモニウムと硫酸マンガン($\text{NH}_4^+/\text{Mn} = 1/1$ (mol/mol)の比)を純水に溶かし、溶液を高圧用反応分解容器に入れ、120度で10時間加熱して合成した^[1]。Mn K-edge XAFS測定は透過法にて測定し、解析にはAthenaを用いた^[2]。

3. 結果および考察

Fig. 1に合成したOMS-2の充放電前後のMn K-edge XANESスペクトルを示す。合成したOMS-2の吸収端スペクトルの位置より MnO_2 であることが確認された。放電後のサンプルではスペクトルの吸収端の位置が低エネルギー側にシフトしたことがわかり、これはMgの挿入反応に伴ってMnが還元したことを示している。充電後のサンプルについて、放電後のサンプルの吸収端位置に変化がなかったことから再酸化反応が進行していないことを示唆している。これは、正極活物質から充電反応に伴ってMgイオンが脱離できなかったことや電解液分解の副反応が生じている可能性がある。

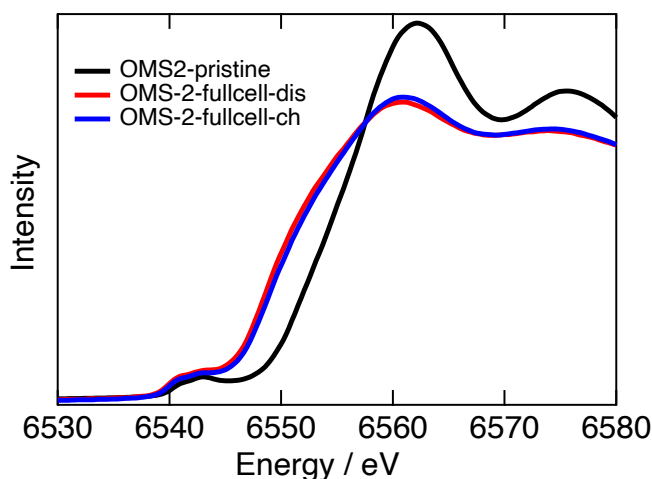


Fig.1 OMS-2 電極の充放電前後 Mn K-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

1. J.-H. Moon et al., Electrochemistry 81, 2 (2013).
2. B. Ravel et al., J. Synchrotron Rad. 12, 537 (2005).