

## 電気化学的マグネシウム挿入脱離反応時における トンネル構造 Mn 系酸化物の電子状態解析

### Electronic state in tunnel-structured Mn oxide during electrochemical Mg insertion/extraction reactions

川畑秀駿, 鈴木 真也, 宮山 勝

Hidetoshi Kawabata, Shinya Suzuki, Masaru Miyayama

東京大学大学院工学系研究科

School of Engineering, The University of Tokyo

一次元トンネル構造を持つトドロカイト型マンガン酸化物(tod-MO)は Mg 二次電池用正極材料として有望な材料である。その詳細な充放電機構を調べるため、tod-MO 及びその Fe 置換体電極(置換量 30%)に対し、種々の充放電状態における Mn, Fe の L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 吸収端測定を行い、充放電に伴う価数変化を評価した。その結果、非置換体では Mn<sup>III</sup>/Mn<sup>II</sup> の酸化還元反応が起きていた。一方、Fe 置換体では Mn<sup>IV</sup>/Mn<sup>II</sup> 及び Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> の酸化還元反応が発現していた。Fe 置換体は非置換体に比べ大幅に大きな容量を示す起源を明らかにした。

X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements were performed on todorokite-type tunnel-structured manganese oxides (tod-MO) and Fe-substituted tod-MO at discharged and charged states. The capacity of tod-MO is originated from the Mn<sup>III</sup>/Mn<sup>II</sup> redox reactions, and that of Fe-substituted tod-MO is from both Mn<sup>IV</sup>/Mn<sup>II</sup> and Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> redox reactions.

**Keywords:** tunnel-structured manganese oxides, Mn L<sub>2,3</sub>-XAFS, Fe L<sub>2,3</sub>-XAFS, Magnesium rechargeable batteries.

**背景と研究目的:** 近年の安価で大容量の蓄電デバイスの実現の要請から、Mg 二次電池が注目されている。Mg 二次電池は、負極に Mg 金属を用いることで高い安全性と大容量を実現できる。一方正極には電化密度の大きな Mg<sup>2+</sup>が拡散するのに十分なパスが求められ、現状では実用に足る容量と安定性を持つ材料は開発されていない。そこで、我々はトンネル構造を持つトドロカイト型マンガン酸化物(tod-MO, トンネルサイズ 3×3)に着目した。種々の測定の結果、tod-MO 電極は放電により α-MnOOH 型マンガン酸化物(トンネルサイズ 2×1)へと構造変化し、その生成物が約 100 mAh g<sup>-1</sup> の放電容量を示すことが分かった。さらに、tod-MO の Fe 置換を行ったところ、放電容量が約 190 mAh g<sup>-1</sup> へと大幅に増大した。これら非置換及び Fe 置換体の充放電機構の詳細を明らかにし、さらなる高特化の指針を得るため、XAFS 測定により充放電に伴う Mn, Fe の価数変化を評価した。

**実験:** 共沈法により得た Mn または Mn と Fe の水酸化物(置換元素量 30%)を過酸化水素

により酸化し、層状構造のバーネサイト型マンガン酸化物とした。さらに、得られた層状構造物質の層間 Na<sup>+</sup> を Mg<sup>2+</sup> へとイオン交換後、水熱合成により非置換及び Fe 置換 tod-MO を得た。tod-MO、導電助剤及び結着剤を混練したものを作用極、対極に Mg リボン、参照極に Ag<sup>+</sup>/Ag を用いて三電極セルとし、電流密度 10 mA g<sup>-1</sup>、掃引範囲 -1.5 - 1.0 V で定電流充放電試験を行った。電解液は 1M Mg[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub> のアセトニトリル溶液を用い、測定は Ar 雰囲気下で行った。なお、電極中 tod-MO は初期放電により 3 価の α-MnOOH 型へと構造変化していることが明らかとなっているが、以降も tod-MO 電極と表記する。立命館大学への移送はトランスファーベッセルを用い、Ar 雰囲気下の状態を保持した。

立命館大学 SR センター BL-11 において、Mn, Fe の L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 吸収端 XAFS 測定をおこなった。測定モードについては、結着剤中のフッ素原子の妨害を比較的受けにくい、全電子収量法(表面敏感)の測定結果を用いた。

**結果および考察:** Fig. 1(a)に、充電及び放電

状態での非置換 tod-MO 電極中の Mn の  $L_2, L_3$  吸収端 XAFS 測定結果を示す。充電状態では 3 価が主であり、一部 2 価が含まれていた。放電状態では、2 価の標準試料スペクトルに近いものとなっていた。これらの結果から、非置換 tod-MO 電極では、 $Mn^{III}/Mn^{II}$  の酸化還元反応が起こっていることが分かった。

各電位における Fe 置換 tod-MO 電極の Mn の  $L_2, L_3$  吸収端 XAFS 測定結果を Fig. 1(b) に示す。充電状態では、非置換体と異なり、4 価のスペクトルが含まれていた。半放電状態では 2 価と 3 価の混合状態となっていた。放電状態では、非置換体同様 2 価が主となっていた。これらの結果から、鉄置換体では、 $Mn^{III}/Mn^{II}$  に加え、 $Mn^{IV}/Mn^{III}$  の酸化還元反応が起こっていることが明らかとなった。この Mn の 2 価の価数変化は、Fe 置換体における容量の増大に大きく寄与していると考えられる。次に、Fe 置換 tod-MO 電極の Fe の  $L_2, L_3$  吸収端 XAFS 測定結果を Fig. 2 に示す。充電状態及び半放電状態においては、概ね 3 価となっていた。放電状態においては、3 価と 2 価の混合状態となっていた。このことから、低電位において Fe 置換体中の Fe 元素も  $Fe^{III}/Fe^{II}$  の酸化還元反応を起こしていることが分かった。

上記の反応が完全に起こる際の放電容量は、非置換体では  $308 \text{ mAh g}^{-1}$ 、Fe 置換体では  $522 \text{ mAh g}^{-1}$  となる。一方で、実際の放電容量は非置換体で約  $100 \text{ mAh g}^{-1}$ 、Fe 置換体で約  $190 \text{ mAh g}^{-1}$  に留まっている。これは、 $Mg^{2+}$  の電荷密度が大きく、反応が表面付近に限られているためであると考えられる。今後、容量の増大のためには、微粒子化といったモルフォロジーの制御が有効である。

今回の XAFS 測定により、tod-MO 電極では  $Mn^{III}/Mn^{II}$  反応であるのに対し、Fe 置換 tod-MO 電極では  $Mn^{IV}/Mn^{III}$  間の反応が起こっていた。この反応が発現した理由については調査中であるが、Fe 置換による大容量化に大きく寄与していると考えられる。今後このような Mn の活性化メカニズムが明らかになることで、マグネシウム電池正極の材料開発において有用な指針が得られると考えられる。

論文・学会等発表 (予定)  
準備中。

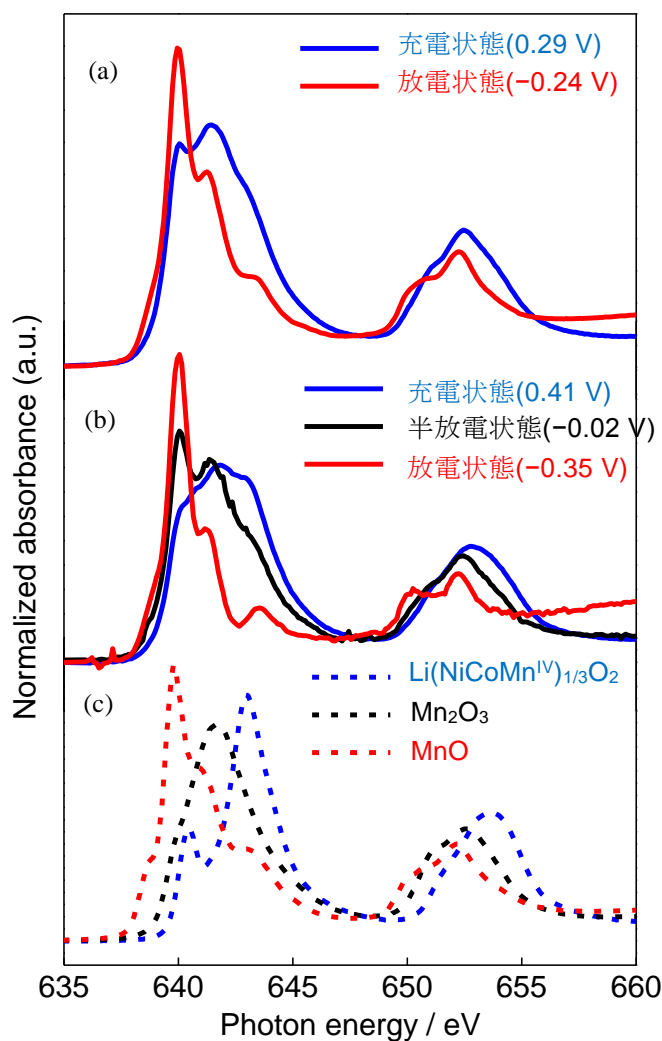


Fig. 1. Mn  $L_{2,3}$ -edge XAFS spectra of (a) tod-MO electrodes, (b) Fe-substituted tod-MO electrodes, and (c) standard samples.

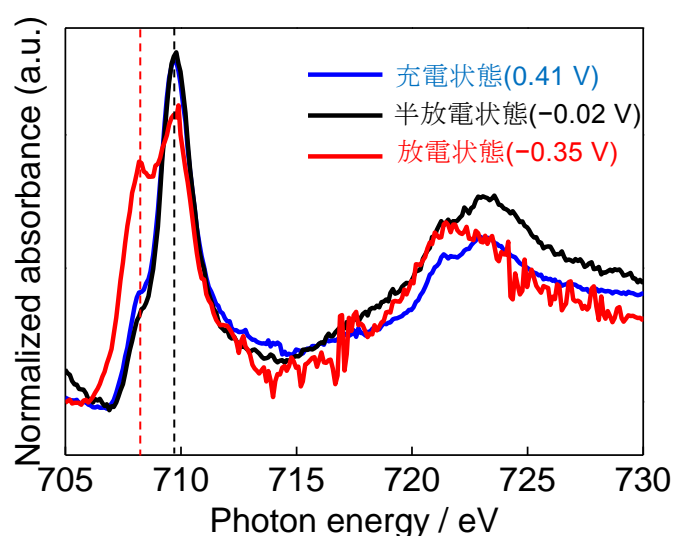


Fig. 2. Fe  $L_{2,3}$ -edge XAFS spectra of tod- $Mn_{0.7}Fe_{0.3}O_2$ .