



マンガン複酸化物ナノ材料の構造解析

小林 弘明, 本間 格
東北大学

キーワード : マンガン複酸化物, ナノ材料

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高エネルギー密度化, 低コスト化が可能な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. 本電池は正極反応におけるマグネシウムイオンの遅い固体内拡散が一つの課題であるが, 我々のグループでは Pechini 法やアルコール還元法などによって合成したマンガン酸マグネシウムスピネルナノ粒子を正極として用いることで可逆な充放電が進行することを見出した. 特に, アルコール還元法で合成した材料は結晶子径が極めて小さいことが Cu $K\alpha$ 線を用いた XRD 測定から明らかになっており, 本実験では放射光 XRD を用い詳細な構造評価を行った.

2. 実験内容

試料は既報を参考に合成した.

Pechini 法^[1] : $Mg(NO_3)_2$ 及び $Mn(NO_3)_2$ をクエン酸水溶液に溶解し $120^\circ C$ で 24 h 反応させ前駆体を作製後, $650^\circ C$ にて 12 h 焼成することで試料を得た.

アルコール還元法^[2] : $MgCl_2$ の EtOH 溶液に $n-Bu_4NMnO_4$ を加え 3 h 攪拌後, 濾過, 洗浄, 乾燥し試料を得た.

XRD 測定は BL5S2 ビームラインの粉末 X 線回折装置を用いた. 合成試料を内径 $0.5\text{ mm}\phi$, 厚み 0.01 mm のリンデマンガラスに充填し, 入射 X 線波長 0.775 \AA を用い二次元半導体検出器(PILATUS 100K)にて透過法で行った.

3. 結果および考察

図 1 に合成試料の XRD パターンを示す. Pechini 法で合成した試料は $MgMn_2O_4$ 単相に帰属可能であった. 一方でアルコール還元法で合成した試料はブロードな XRD パターンを示した. 9.2° のピークから結晶子径は約 2.4 nm と見積もられた. 本試料の組成は ICP-AES, Mn K -edge XAFS 測定から $Mg_{0.72}Mn_2O_4$ と見積もられており, 9.2° , 18.3° , 29.4° , 31.4° のピークはそれぞれ $MgMn_2O_4$ の 101, 202, 224, 400 に帰属可能であった. このことから合成試料は Mg 欠損によって歪んだスピネル構造をとる可能性がある. 今後さらなる解析を進める予定である.

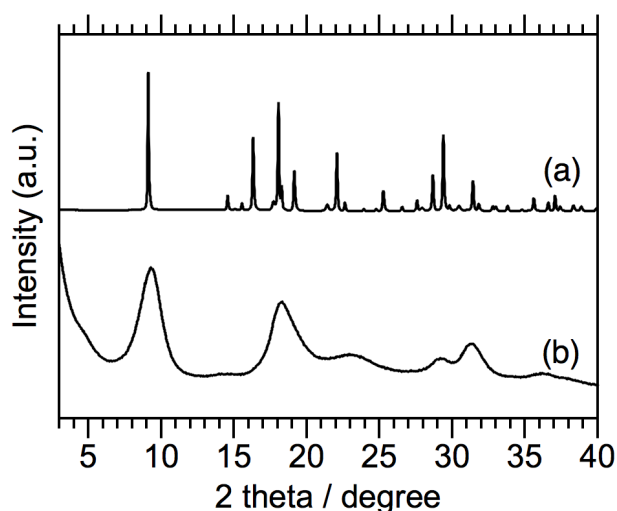


図 1. 合成試料の XRD パターン.
(a) Pechini 法. (b) アルコール還元法.

4. 参考文献

- 1) Q. D. Truong et al., Chem. Mater., 29, 6245 (2017).
- 2) Y. Miyamoto et al., Sci. Rep., 5, 15011 (2015).