



マンガン複酸化物スピネルの電子状態追跡

小林弘明, 横崎理花
東北大学

キーワード : マグネシウム二次電池, 正極材料, マンガン複酸化物

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。一方で、マグネシウムイオンはアニオンとの静電相互作用が強いため正極内での固体内拡散が極めて遅く、出力特性に問題を抱えている。マグネシウム含有スピネルは酸化物群の中でもマグネシウムイオンの固体内拡散長が長く、マグネシウム二次電池の正極材料として有望である。我々のグループではアルコール還元法により合成したマンガン複酸化物スピネル極小ナノ粒子が正極材料として高出力特性を示すことを見出しており、本実験ではアルコール還元法による合成条件をさらに詳細に検討し、生成物の Mn の電子状態解析解析を行った。

2. 実験内容

試料はアルコール還元法により合成した。塩化マグネシウムまたは塩化亜鉛を無水第一級アルコールに溶解後、過マンガン酸テトラブチルアンモニウムを加え 0.5 h 反応させ Mg-Mn 複酸化物(MMO)、Zn-Mn 複酸化物(ZMO)を得た。得られた粉末を窒化ホウ素と混合、ペレット化し測定試料とした。Mn *K*-edge XAFS 測定は透過法にて行い、解析は Athena および Artemis を用いた^[1]。

3. 結果および考察

Fig. 1a に合成試料の Mn *K*-edge XANES スペクトルを示す。本合成法は Mn⁷⁺の還元反応によって Mn 複酸化物を得るが、MMO と比べ ZMO では Mn はより低価数まで還元されていることが示唆された。また、Fig.1b に示す Mn *K*-edge EXAFS スペクトルでは Mn-Mn に帰属される 2~3 Å のピーク挙動に違いが見られ、ZMO では Mn³⁺の Jahn-Teller 効果による局所歪みが生じていると考えられる。

4. 参考文献

1. B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12 (2005) 537.

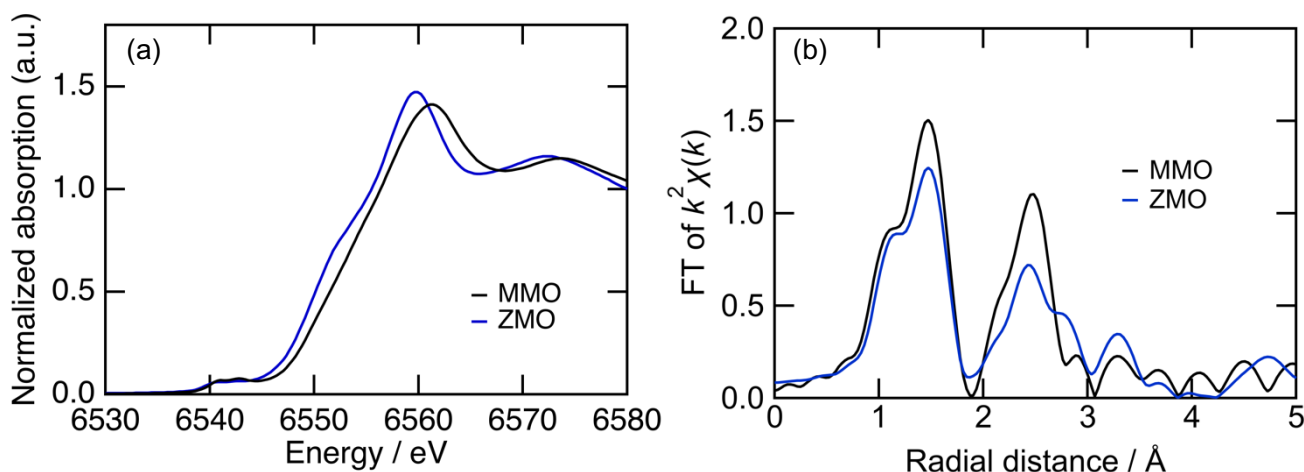


Fig. 1 (a) Mn *K*-edge XANES スペクトルおよび (b) EXAFS スペクトル。