



薄層金属水酸化物の構造解析

堀之内理紗, 岡村卓実, 石井陽祐, 川崎晋司
名古屋工業大学大学院 工学研究科

キーワード：ニッケル水素電池, 水酸化マンガン, 水酸化ニッケル, ナノ化, 薄層化

1. 背景と研究目的

水酸化ニッケルはニッケル水素電池に応用されている。電気自動車用のニッケル水素電池では、充放電の高速化のため水酸化ニッケル電極の特性向上が求められている。そこで、当研究室では水酸化ニッケルのナノサイズ化に関する研究を行っている。さらに、水酸化ニッケルの代替材料としてマンガン化合物のナノサイズ化も行っている。ナノサイズ化した試料は明瞭な X 線回折パターンを示さず、構造解析が非常に困難である。本実験では Mn K 吸収端を対象とした XAFS 観察を行い、結晶解析を試みた。

2. 実験内容

薄層マンガン化合物の合成方法として、イオン交換により二酸化マンガンを合成する方法^[1] (これを MnO_2 と表記する)、水不足の環境下で水酸化マンガンを合成する方法^[2] (これを S.L. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ と表記する)、ポリオキソメタレートのバナジウム種であるポリオキソバナデート (polyoxovanadate: POV) を挿入することにより、水酸化マンガンを合成する方法^[3] (これを $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{POV}$ と表記する) の、三種類を試みた。

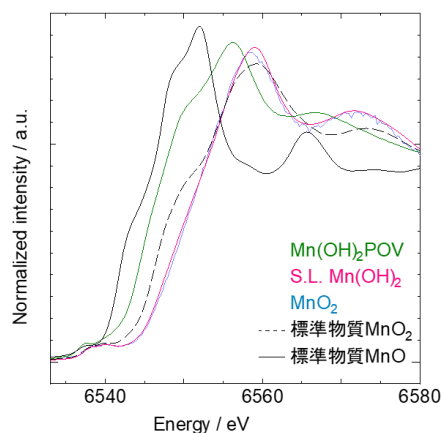


Fig. 1 XANES spectra of Mn K-edge for MnO_2 , S.L. $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{POV}$

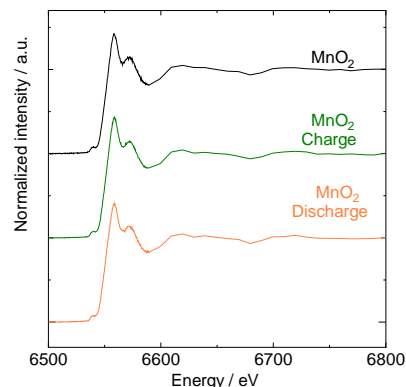


Fig. 2 XANES spectra of Mn K-edge for MnO_2 (black line), after charge (green line), after discharge (orange line)

3. 結果および考察

得られた試料の XANES を Fig. 1 に示す。標準物質と比較すると、S.L. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ と MnO_2 は 4 価に近い形状であり、 $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{POV}$ は 2 価に近い形状であることが確認できた。 MnO_2 の充放電前後の XANES を Fig. 2 に示す。充放電前後で、スペクトル形状の変化は見られず、Mn の価数変化は見られなかった。これは XPS の結果と一致しており、Mn ではなく O が変化している可能性が示唆された。

4. 参考文献

[1] Ziyuan Yang, Jiangfeng Gong, Chunmei Tang, Weihua Zhu, Zhaojun Cheng, Jinghua Jiang, Aibin Ma, Qingping Ding, *Mater Electron.*, **2017**, 28, 17533-17540