



マンガン酸化物のレドックス反応時の電子状態解析

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，カルシウム電池，二次電池正極，マンガン酸化物

1. 背景と研究目的

高まる電池需要に対し、昨今の不安定化する世界情勢を鑑みると、安価かつ安全な Mg や Ca をエネルギーキャリアとすることが有効である。高いエネルギー密度とレアメタルフリーを特徴にもつ多価金属電池の実現には様々な課題があり、特に正極材料開発が重要である。現在までに、室温条件下で多価イオン(Mg^{2+} , Ca^{2+})の脱挿入を可能にする正極材料は未開発である。本研究では、高電位動作が可能な α - MnO_2 に着目し、アルコールを用いた溶液プロセスによりナノ粒子化に成功した。そして、Mg 電池および Ca 電池として充放電前後のマンガン電子状態を解析した。

2. 実験内容

iPrOH に MnCl_2 、 NaMnO_4 、 NH_4Cl 、 H_2O を適量ずつ投入し還流条件下で反応させた。洗浄・乾燥後取り出しナノ α - MnO_2 を得た。粉末試料とアセチレンブラック、ポリテトラフルオロエチレンを混練し、正極を作成した。充放電前後の正極を Mn K-edge XAFS 測定を透過法にて測定し、解析には Athena を用いた。^[1]

3. 結果および考察

Fig.1 に Ca 電池における充放電前後の Mn K-edge XANES スペクトルを示す。放電後のスペクトル吸収端が低エネルギー側にシフトしていることから Ca の挿入に伴う Mn の還元反応が進行したことを示唆している。しかしながら、充電反応では、放電後のスペクトルと形状や位置に変化はないことから Mn の再酸化反応が進行していないことがわかった。また、Mg 電池系でも同様の傾向が見られた。これは、正極材料の再酸化反応より、集電体 Al の腐食反応や電解液分解反応が支配的に進行した可能性がある。

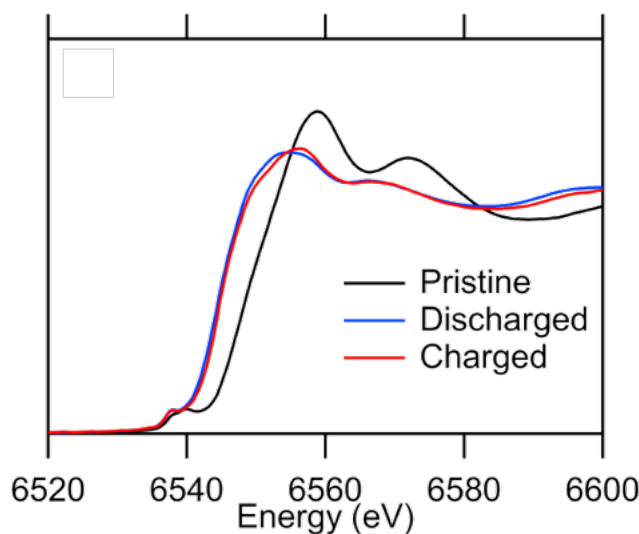


Fig. 1. 充放電前後の Mn K-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

[1] B. Ravel et al., J. Synchrotron Rad. 12, 537 (2005).