



複数サイクル後の二次電池正極材料の硬 X 線 XAFS 測定

河口智也, 安田優哉, 市坪哲
東北大学金属材料研究所

キーワード：多価イオン蓄電池, 正極材料, 酸化物

1. 背景と研究目的

現在, 中型・大型蓄電池の需要拡大に伴い, 安価で豊富な元素を用いた新規蓄電池の開発が求められている. その候補の 1 つである Mg 蓄電池は, 安価で高エネルギー密度を有する新規蓄電池として注目されている. しかし, 従来のスピネル型構造を有する酸化物正極材料では, Mg 挿入に伴う不可逆な相転移によるサイクル劣化が課題であった. そこで本研究では, このような相転移を抑制した遷移金属元素等を含む酸化物正極材料を合成し, その電極性能の評価を行ってきた. 本測定では, 本酸化物正極材料の電荷補償機構の解明を目的として, 充放電に伴う各遷移金属の価数変化を調査するため, 遷移金属 K 吸収端での X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った.

2. 実験内容

正極活物質は Pechini 法で合成した. 電極は活物質, カーボンブラック, PVdF を混合し Al 箔に塗布し作製した. 作製した電極は Mg イオンを含む電解液で充放電後, 電解液溶媒により洗浄し集電体から剥離した. その後, 適正量を窒化ホウ素と混合し直径 6 mm の XAFS 測定用ペレットに成形した. 充放電後試料のペレットはすべて Ar 雰囲気下で作製し, XAFS 測定も大気非暴露で実施した. 硬 X 線 XAFS 測定は構成元素 K 吸収端近傍において, 透過法で実施した.

3. 結果および考察

透過法で得られた, 各充放電状態における活物質および参照試料である Mn 酸化物の K 吸収端 X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを図 1 に示す. 本正極活物質では, 充電に伴い吸収ピーク (ホワイトライン) が高エネルギー側へシフトした. 一方, 放電ではホワイトラインが低エネルギー側にシフトした. 一般に, ホワイトラインのエネルギーシフトは構成元素の価数変化に対応する. したがって, 本正極活物質では構成元素の一つである Mn の価数変化が, 電荷補償反応に寄与していることが示唆された. さらに, 各充放電状態の活物質と参照試料のスペクトル形状を比較すると, 合成時と充電時は Mn_2O_3 , 放電時は MnO と類似していた. したがって, 合成時と充電時, 放電時における Mn の価数はそれぞれ, 3 価および 2 価に近い状態であることが示唆された. 一方で, 電気化学測定で観測された電池容量は Mn の 2-3 価の価数変化のみで予想される容量を上回っていたため, Mn 以外の構成元素の電荷補償反応に対する寄与が示唆される.

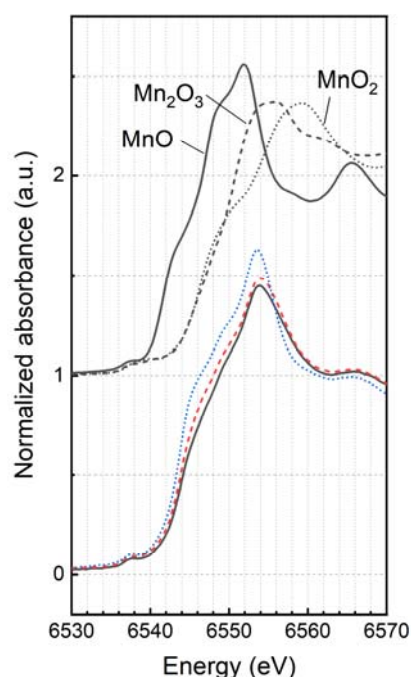


図 1. 透過法で取得した Mn K 吸収端 XANES スペクトル. 上段は参照試料. 下段は電極試料. 黒実線(合成時), 赤破線(2 サイクル目充電時), 青点線(2 サイクル目放電時).