



二酸化マンガンのレドックス反応解析

飯村玲於奈, 小林弘明, 川崎栞
東北大学

キーワード：マグネシウム電池，二次電池正極，マンガン酸化物

1. 背景と研究目的

高エネルギー蓄電デバイスである Li イオン電池(LIB)に変わる次々世代電池としてマグネシウム蓄電池(MRB)が注目を浴びている。MRB は高いエネルギー密度とレアメタルフリーを特徴に持つといった LIB の性能を凌駕する可能性を有しているが、実現には様々な課題がある。特に正極材料開発が重要であり、室温条件下で可逆的な Mg イオンの脱挿入を可能にする酸化物系正極材料は報告されていない。

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、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、洗浄・乾燥後取り出し、ナノ α - MnO_2 を得た。比較用として、標準的な α - MnO_2 を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 MnSO_4 、 H_2O を用いて水熱法で合成した。合成した粉末試料とアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを混練し、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 にアルコール溶液法により合成したナノ α - MnO_2 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 Mg 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。充電反応において、水熱法合成の α - MnO_2 のスペクトルは放電後のスペクトルと形状や位置にほとんど変化はなかったが、アルコール溶液法合成のナノ α - MnO_2 のスペクトルは、一部ではあるが pristine 状態のスペクトル位置に近づいた。これは、Mn の再酸化反応が進行していることを示しており、ナノ粒子化に伴い、充電過程で Mg イオンが脱離しやすくなったためである。

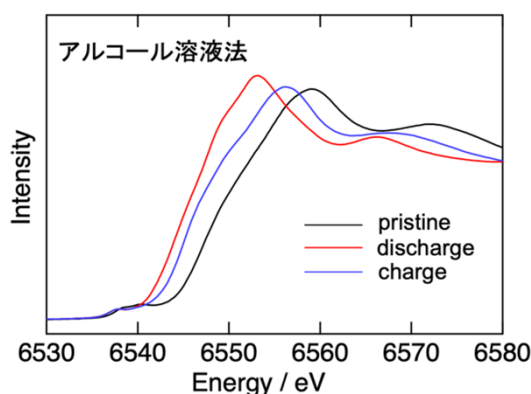


Fig.1 アルコール溶液法 α - MnO_2 の充放電前後における Mn K-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

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