



ナノサイズ酸化物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

1. 背景と研究目的

昨今の不安定化するエネルギー情勢を鑑みて、Li イオン電池(LIB)に変わる高エネルギー蓄電デバイスとしてマグネシウム蓄電池(MRB)が注目されている。MRB は LIB を凌駕する様々なメリットを有するが実現には多くの課題があり、その中でも正極材料開発は特に重要視されている。有望な正極材料の一つであるスピネル型酸化物は高電位・高容量を満足する候補材料であるが、通常の焼成操作を含む合成法では粒子サイズが大きくなり、Mg イオンの固体内拡散速度が非常に遅いという性質から室温動作化できない。そこで我々のグループでは正極材料を極小ナノ粒子化し、Mg イオンの固体内拡散距離を減少させることで室温動作化に成功した。本研究では、様々な種類のナノ Mn 含有スピネル酸化物の合成を行い、放電前後のマンガン電子状態を解析した。

2. 実験内容

MeOH に金属塩(Mg, Co, Cu)を溶かし、その溶液に $n\text{-Bu}_4\text{NMnO}_4$ を投入して室温で 1 時間反応させた。洗浄・乾燥後、ナノサイズ Mn 含有スピネル酸化物を得た。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 にナノサイズ Cu-Mn スピネル酸化物の Mn K-edge および Cu K-edge XANES スペクトルを示す。Mn K-edge スペクトルに関して、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。また、同様に Cu K-edge XANES スペクトルに関して、放電後に CuO-reference のようにプリエッジピークが出現していることから、Cu の還元が進行したと言える。このように、ナノサイズ Cu-Mn スピネルにおいて Mn と Cu のデュアルレドックス反応が進行しており、これは他のナノサイズスピネル酸化物(Mg-Mn, Co-Mn スピネル)と比較しても特異なレドックス反応であることが分かった。

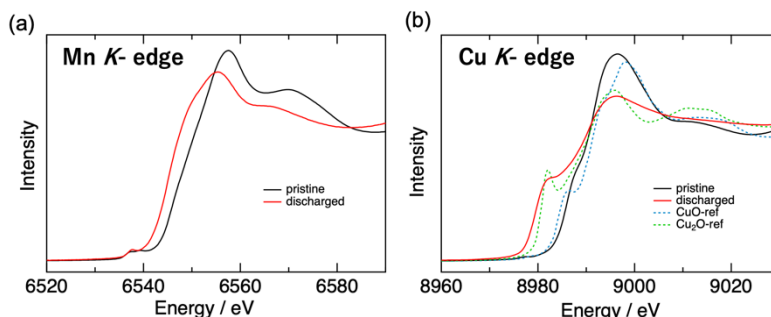


Fig.1 ナノサイズ Cu-Mn スピネル酸化物の XANES スペクトル(a) Mn K-edge, (b) Cu K-edge

4. 参考文献

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