



多価イオン電池用トンネル構造型正極材料の レドックス特性評価

飯村玲於奈, 藪貴, 小林弘明
東北大学, 北海道大学

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、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トンネル構造型正極材料は Mg イオンの高い表面電荷密度に耐えうる堅固なホスト構造として盛んに研究されている。しかしながら、Mg イオンは固体内拡散速度が非常に遅いため、マイクロオーダーの正極粒子は室温動作には不向きである。そこで本研究では、ナノ粒子化による拡散距離短縮が有効であると考え、六角形トンネル構造を有する $h\text{-MoO}_3$ に着目し、ナノ粒子化を行った。そして、Mg イオン脱挿入前後の Mo のレドックス状態を解析した。

2. 実験内容

市販の MoO_3 を 30% H_2O_2 に溶かし 2 日間攪拌した。 $\text{MoO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液に NH_4Cl を加えた後に、水熱反応容器に入れ、150 度で 1 時間反応させた。反応物を純粋で洗浄後、真空乾燥を行い、 $h\text{-MoO}_3$ を得た。合成した $h\text{-MoO}_3$ はボールミル装置で粉碎し、ナノ粒子化した。合成した活物質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 Mo 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

Nano $h\text{-MoO}_3$ 正極、Mg 金属負極を用いて行った初回充放電後の正極の Mo K-edge XANES スペクトルを Figure.1 に示す。充放電前後のスペクトル吸収端および XANES 領域のスペクトル形状が可逆的にシフトしていることから、Mo の可逆的なレドックスが進行したと言える。さらに、EXAFS 解析により、Mo-O の結合距離が可逆的に伸縮していることを考慮すると、Mg の脱挿入反応が可逆的に進行し、そのホスト構造である $h\text{-MoO}_3$ は Mg イオンの脱挿入に耐えうる堅固な結晶構造を有すると言える。

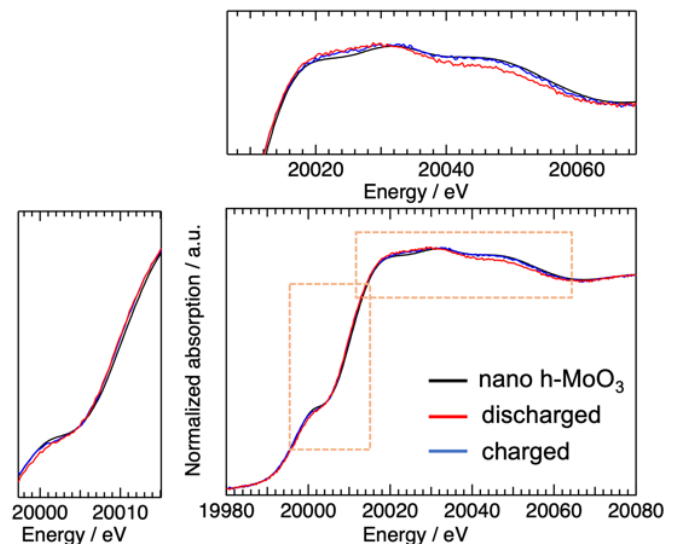


Figure 1. Mg 蓄電池正極材料
nano $h\text{-MoO}_3$ の XANES スペクトル

4. 参考文献

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