



次世代二次電池正極の電子状態追跡

小林 弘明, Truong Quang Duc, 本間 格
東北大学

キーワード : マグネシウムイオン電池, 二次電池正極, スピネル

1. 背景と研究目的

金属マグネシウムを負極に用いたマグネシウムイオン電池は現行のリチウムイオン電池と比べ安価・安全であり, また高エネルギー化が可能であることからポストリチウムイオン電池として研究が進められている. 正極材料としてはスピネル酸化物の三価/二価, あるいは四価/三価レドックスの利用が高エネルギー密度および固体内 Mg^{2+} イオン拡散速度の観点で有望とされており, 電解液の耐酸化性の観点などから遷移金属とレドックス反応の選択が重要となる¹. クロム含有スピネルは四価/三価レドックスの利用が期待できる材料だが, 酸化物スピネルの場合レドックス電位が高電位のため利用が難しく, よりレドックス電位が低い硫化物スピネルに関しては合成例がほとんどない. 本研究では, 超臨界流体プロセスを用いた酸化物の硫化プロセス²を応用し, クロム含有硫化物スピネルの合成を試みた.

2. 実験内容

$MgCr_2O_4$ はクエン酸錯体法によって合成した. $Cr(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$ を原料に用い, $600^\circ C$ で焼成した. 得られた $MgCr_2O_4$ と水, CS_2 をハステロイ製バッチ式リアクターに封入し, $400^\circ C$, 1h 処理し試料を得た. Cr *K*-edge XAFS 測定は BL11S2 にて透過法で測定し, 解析には Athena³ を用いた.

3. 結果および考察

図 1 に合成試料および Cr_2O_3 の Cr *K*-edge XANES スペクトルを示す. 試料中のクロムはともに 3 価であることが示唆された. 図 2 に Cr *K*-edge EXAFS スペクトルを示す. $MgCr_2O_4$ と $MgCr_2S_4$ とでは格子定数の違いによる EXAFS 信号の変化が予測されるが, $MgCr_2O_4$ と $MgCr_2S_4$ のスペクトルはほぼ重なったため, 硫化がほとんど進行しなかったと考えられる.

4. 参考文献

1. S. Okamoto, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi, Y. Kumagai, F. Oba, S. Yagi, K. Shimokawa, N. Goto, T. Doi, E. Matsubara, Adv. Sci. 2 (2015) 1500072.
2. Y. Nakayasu, Y. Yasui, R. Taniki, K. Oizumi, H. Kobayashi, N. Nagamura, T. Tomai, I. Honma, ACS Sustainable Chem. Eng. 6 (2018) 11502.
3. B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12 (2005) 537.

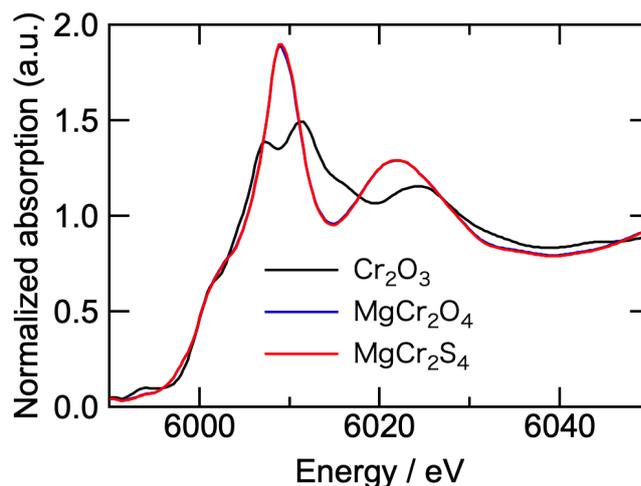


図 1 Cr *K*-edge XANES スペクトル

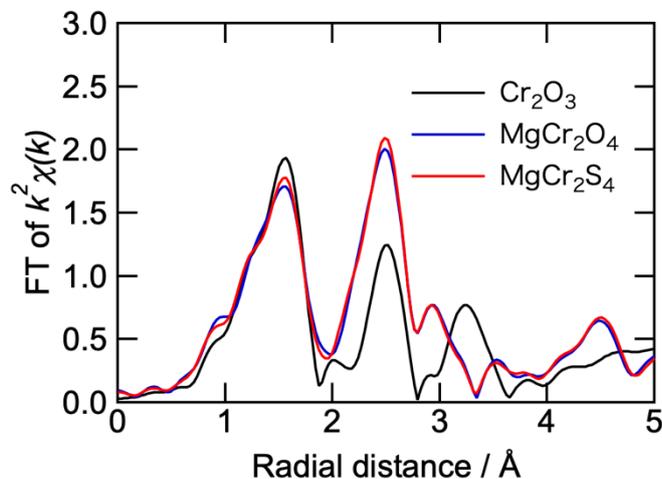


図 2 Cr *K*-edge EXAFS スペクトル