



アルカリ電池正極材料に対する XAFS 測定

荒井 創, 小笹 亮平
東京工業大学

キーワード：二次電池, 蓄電池, アルカリ電池, 二酸化マンガン, 価数決定

1. 背景と研究目的

アルカリマンガン乾電池は、高容量・低コスト・安全性の高い一次電池として広く普及しており、その負極・正極である亜鉛・二酸化マンガンを用いた電池系は、安価で安全性の高い大型用途の二次電池（蓄電池）として期待されている。本研究では、二酸化マンガン正極の充放電可逆性の実現・特性向上に向けて、乾電池搭載品と異なる結晶構造を有する二酸化マンガンを合成し、その物性および電気化学特性を解明することを目的として、合成した二酸化マンガン粉末試料および電極試料に対して XAFS 測定を行い、その電子構造解析を試みた。

2. 実験内容

はじめに、試料の価数を明らかにする上で必要なリファレンスの XAFS 測定を行った。リファレンスには MnO 、 Mn_3O_4 、 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ の粉末試料を窒化ホウ素とそれぞれ所定の量混合し、厚さ 1.0 mm、直径 $\phi=10$ mm のペレットを作製し用いた。続いて、合成した化学組成の異なる Sample A と Sample B の粉末試料を用い、リファレンスと同様の方法でペレットを作製して XAFS 測定を行った。最後に Sample A に導電剤炭素とバインダーを混合して作製した電極を、アルカリ電解液に浸漬した電極試料 Electrode の XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

リファレンスの測定データを元に、Sample A および Sample B の粉末試料を透過法で解析したところ、図 1(a), (b)に示すように、いずれも $\gamma\text{-MnO}_2$ に類似のプロファイルが得られたことから、これらのマンガン価数は 4 価であることが確認できた。一方、(c)に示す Electrode 試料は電解液による光吸収のためか、透過法でスペクトルが得られなかったため、蛍光法で測定したところ、透過法で測定した粉末試料に類似のスペクトルが得られ、電解液に浸漬しても価数は 4 価のままであることが示唆された。

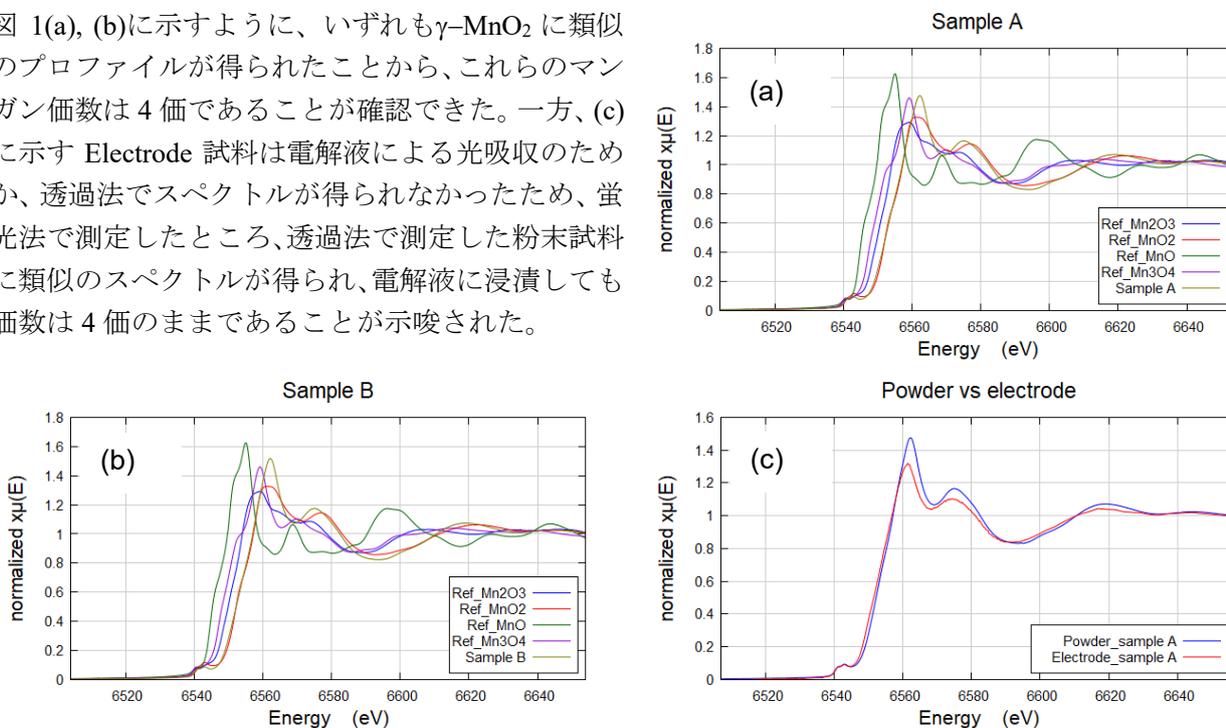


Fig. 1 XAFS spectra of (a) Sample A, (b) Sample B (compared with references) and (c) Electrode with Sample A immersed in the electrolyte (compared with Sample A). These spectra were measured in the transmission modes except for Electrode shown in (c) measured in the fluorescence mode.