



アルカリ電池正極材料に対する XAFS 測定

小笹 亮平, 池澤 篤憲, 岡島 武義, 荒井 創
東京科学大学

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・高安全性の一次電池として広く普及しており、安価で安全性の高い大型用途の二次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、その充放電メカニズムを解明することを目的とした。その実現に向けて、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、充放電に伴う価数変化の測定を試みた。

2. 実験内容

価数を明らかにする上で必要な基準試料と合成した二酸化マンガン試料の XAFS 測定を行った。基準試料には、 MnO 、 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ と窒化ホウ素の混合粉末を用い、厚さ 1.0 mm、直径 $\phi=10$ mm のペレット状態で測定した。合成した二酸化マンガン試料は導電剤炭素とバインダーを混合して作製した電極状態で測定した。アルカリ電解液中で充電状態を維持しながら XAFS 測定が可能なセルに導入し、その場測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に二酸化マンガン電極のその場 XAFS スペクトルを示す。充放電状態の変化に伴い、吸収端 E_0 のシフトを観測した。得られた E_0 の値と基準試料の E_0 を元に価数を決定すると、充放電前 (point a) では約 3.6 価、満放電状態にあたる point e では約 2.1 価となり、全体で 1.5 電子の放電反応が進行することが明らかとなった (Fig. 2)。また、放電時は E_0 が時間に対して線形に変化しており、放電容量から算出した価数変化も 1.5 価であったことから、還元電流が放電全体にわたってマンガンの還元に使われていることが明らかとなった。

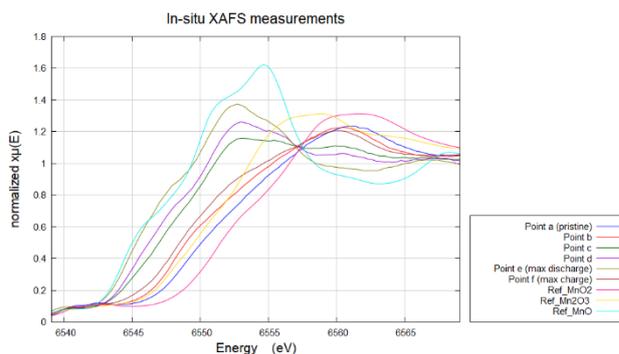


Fig. 1 In-situ XAFS spectra of Sample A.

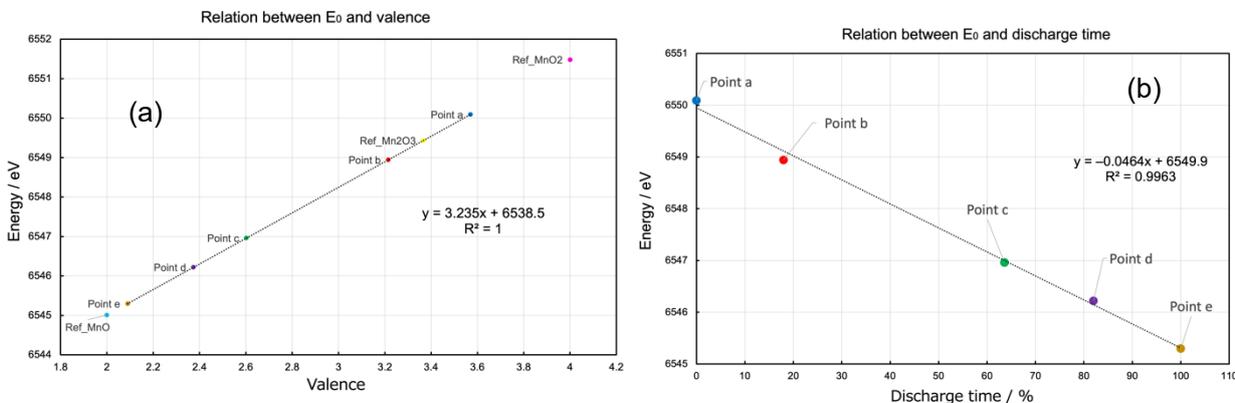


Fig. 2 (a) Relationship between E_0 and valence of Mn. (b) Relation between E_0 and discharge time. Each absorption edge was determined by the value of $x\mu(E) = 0.5$ in the normalized XAFS spectra.