



多型二酸化マンガンの電子状態分析

藪 貴, 小林 弘明
北海道大学

キーワード：マグネシウム電池，二次電池正極，マンガン酸化物

1. 背景と研究目的

近年ポストリチウムイオン電池として、金属マグネシウムを負極に使用するマグネシウム電池の研究開発が進められている。マグネシウム電池の高エネルギー化を目指すためには高電圧動作が可能な酸化物の正極材料を用いる必要があり、最近の研究では二酸化マンガン正極材料が注目されている。キャリアイオンを挿入可能な構造としてはトンネル型構造が有望であるが、二酸化マンガンにおいてそのトンネルサイズは多様であり、 MnO_6 ユニットが 2×2 のHollanditeを代表に多くの結晶多形が存在する。我々はHollanditeのナノ粒子化技術を開発し、マグネシウム電池への展開研究開発を進めている^[1]が、近年 3×2 のより大きなトンネルを有するRomanechiteにも着目している^[2]。本実験では、X線吸収分光によりRomanechiteナノ粒子の電子状態評価を行った。

2. 実験内容

Romanechiteはアルコールを用いた溶液プロセスにて合成した。 MnCl_2 が溶解した*i*-PrOH溶液に、 NaMnO_4 と BaCl_2 の混合水溶液を滴下し、室温で1時間攪拌後、濾過・洗浄・乾燥により合成した。試料のMn *K*-edge XAFS測定は透過法にて行い、解析にはAthenaを用いた^[3]。

3. 結果および考察

X線回折および電子顕微鏡から一次粒子径10 nm程度のRomanechiteナノ粒子が得られた。Fig. 1にアルコール溶液法により合成したRomanechiteのMn *K*-edge XANESスペクトルを示す。吸収端エネルギーは Mn^{3+} 、 Mn^{4+} の参照試料スペクトルの間に位置し、価数としては3価と4価の間であると考えられる。この吸収端エネルギー位置はHollanditeナノ粒子の吸収端エネルギーと類似しており、還元性のアルコール溶媒中での合成プロセスであること、およびナノ粒子化により価数が4価から低下したと考えられる。

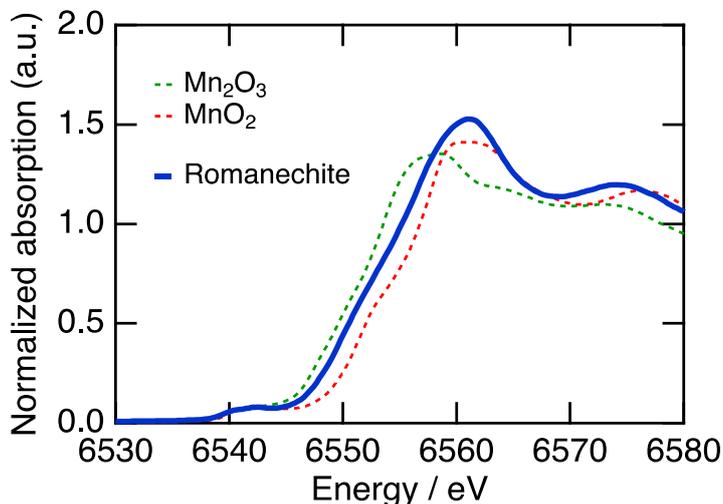


Fig. 1 Mn *K*-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

1. R. Iimura, H. Kobayashi et al., submitted.
2. T. Yabu, H. Kobayashi et al., submitted.
3. B. Ravel et al., J. Synchrotron Rad. 12, 537 (2005).