

R1123

## Cu を含有する層状二酸化マンガン層間化合物中の Cu と Mn の電子状態解析 Mn and Cu L-edge XANES study on layer-structured $\text{Cu}_{0.37}\text{MnO}_2$

張 話明<sup>a</sup>、鈴木真也<sup>a</sup>、与儀千尋<sup>b</sup>、太田俊明<sup>b</sup>、宮山 勝<sup>a,c</sup>

Hwamyung Jang, Shinya Suzuki, Chihiro Yogi, Toshiaki Ohta, Masaru Miyayama

<sup>a</sup> 先端科学技術研究センター、東京大学、<sup>b</sup> 立命館大学 SR センター<sup>c</sup> 戦略的創造研究推進事業、科学技術振興機構、<sup>a</sup> RCAST, The University of Tokyo, <sup>b</sup> The SR Center, Ritsumeikan University, <sup>c</sup> JST-CREST

積層構造を有する  $\text{MnO}_2$  は水系電解液中での還元反応においてスピネル構造を持つ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  への不可逆的な相変化を生じ、急激な容量低下を示す。ナノシートプロセスを用いることによるのみ得られる層間に Cu イオンを導入した  $\text{Cu}_{0.37}\text{MnO}_2$  ナノシートは、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  への相変化が比較的起こりにくくなっていた。Mn と Cu の L-edge XANES 測定結果、 $\text{Cu}_{0.37}\text{MnO}_2$  ナノシートでは Mn の酸化還元と共に Cu イオンの酸化還元が可逆的に生じていたため、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  への相変化が起こりにくくなっていたと考えられる。

In the aqueous electrolyte solution, layer-structured  $\text{MnO}_2$  phase shows the irreversible phase transformation into spinel-structured  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  phase with a large decrease in a capacity. Nanosheet-derived  $\text{Cu}_{0.37}\text{MnO}_2$  showed relatively stable cycle properties and slow phase transformation into  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  phase. According to Mn and Cu L-edge XANES measurements, Nanosheet-derived  $\text{Cu}_{0.37}\text{MnO}_2$  showed slow phase transformation into  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  phase due to reversible redox reactions of Mn and Cu ions.

**Keywords:** Electrochemical capacitors, Nanosheet processes, Layer-structured  $\text{MnO}_2$

**背景と研究目的：** 電気化学キャパシタは高容量かつ高安全性の両立が可能なエネルギー貯蔵デバイスとして注目を集めている。積層構造を有する  $\text{MnO}_2$  ( $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ) は、水溶液中で Mn が 2 価 4 価間の酸化還元を起こすため、電気化学キャパシタ用高容量電極材料として期待されている。しかし  $\text{MnO}_2$  は水系電解液中での還元反応においてスピネル構造を持つ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  への不可逆的な相変化を生じ、急激な容量低下を示すことが課題となっている。我々はこれまでの研究で、ナノシートプロセスを用いることによるのみ得られる層間に Cu イオンを導入した  $\text{Cu}_{0.37}\text{MnO}_2$  ナノシート ( $\text{CuNS-MnO}_2$ ) は、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  への相変化が比較的起こりにくくなっていることを見出した。本研究では、 $\text{CuNS-MnO}_2$  の還元状態における Cu イオンと Mn イオンの電子状態を評価することにより、電子状態が相変化に与える影響を明らかにすることを目的とする。本研究の遂行により電子状態と相変化の相関が明らかになれば、それを指針として高容量かつ長サイクル寿命の Mn 系電極材料の作製が可能になると期待される。

**実験：** ゼルゲル法により作製した  $\text{K}_{0.3}\text{MnO}_2$  を 1 M HCl 水溶液によりプロトン交換し、テトラブチルアンモニウム水溶液と反応させることで、層剥離した  $\text{MnO}_2$  ナノシートを得た。ナノシート懸濁液を 0.07 M の  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  と KOH 水溶液とそれぞれ反応させ再積層し、得られた再積層体をアセチレンブラックと重量比 1:1 になるように混合することで、層間イオンが  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  と  $\text{K}^+$  からなる二種類のナノシート電極  $\text{CuNS-MnO}_2$  と  $\text{KNS-MnO}_2$  を作製した。対極に Pt メッシュ、参照極に Hg/HgO、そして電解液に 1 M KOH を用いた三電極セルを組み-1-0.5 V (vs. Hg/HgO) の電位範囲で測定を行った。立命館大学 SR センター BL-2 にて、Mn と Cu の L 吸収端 XANES 測定をおこなった。測定モードは試料電流測定による全電子収量 (TEY) 法にて行われた。

**結果、および、考察：** Fig. 1 に  $\text{CuNS-MnO}_2$  と  $\text{KNS-MnO}_2$  のサイクル特性を示す。 $\text{CuNS-MnO}_2$  は比較的安定なサイクル特性を示しているのに対して、 $\text{KNS-MnO}_2$  は急激な容量低下を示した。これは  $\text{KNS-MnO}_2$  では  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  への相変化が生じていたためだと考

えられる<sup>4)</sup>。Fig. 2 に測定前 (as prepared) と充放電後のKNS-MnO<sub>2</sub> 電極においてMn L-edge XANES測定結果を示す。KNS-MnO<sub>2</sub> は 1<sup>st</sup> discharge後(1d)にピークが低エネルギー側にシフトしていた。その後充放電(charge / discharge)を繰り返してもピークのシフトはほとんど見られなかった。これらの結果をもとに平均酸化数を算出した結果、KNS-MnO<sub>2</sub> は初期の放電においてMnの平均酸化数が 3.4+から 2.7+まで還元されており、その後は安定していた。これより、KNS-MnO<sub>2</sub> では、初期のサイクルにおいてMnO<sub>2</sub> からMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Mn: 2.7+)への相変化が生じ、その後は電極の酸化還元反応がほとんど起こらないことが分かった。Fig. 3 に測定前と充放電後のCuNS-MnO<sub>2</sub> 電極においてMn L-edge XANES 測定結果を示す。CuNS-MnO<sub>2</sub> では、充放電に伴いMnの平均酸化数が 3.7+から 2.8+の間で可逆的に変化していることが分かった。サイクルに伴いMnの平均酸化数の変化は徐々に小さくなっていったが、100 サイクル後も 3.0+とMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> よりも高い酸化数を維持していた。Fig. 4 に測定前と充放電後のCuNS-MnO<sub>2</sub> 電極においてCu L-edge XANES測定結果を示す。放電後のCuNS-MnO<sub>2</sub> ではCu<sup>2+</sup>イオンの還元ピーク(Cu<sup>1+</sup>)と思われる新しいピークが 933.4 eV付近で観測された<sup>4)</sup>。この結果からCuNS-MnO<sub>2</sub> では、Mnの酸化還元と共にCuイオンの酸化還元が可逆的に生じていたため、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> への相変化が起こりにくくなっていたと考えられる。これより、ナノシートプロセスを用いてMnO<sub>2</sub> の層間に酸化還元が可能なゲストイオンを選択し導入することにより、MnO<sub>2</sub> 電極安定性の向上が期待できる。

文献 [1] J. McBreen, *Electrochim. Acta.*, **20** (1975) 221. [2] J. Yang, T. Regier, J. J. Dynes, J. Wang, J. Shi, D. Peak, Y. Zhao, T. Hu, Y. Chen, and J. S. Tse, *Anal. Chem.*, **83** (2011) 7856.

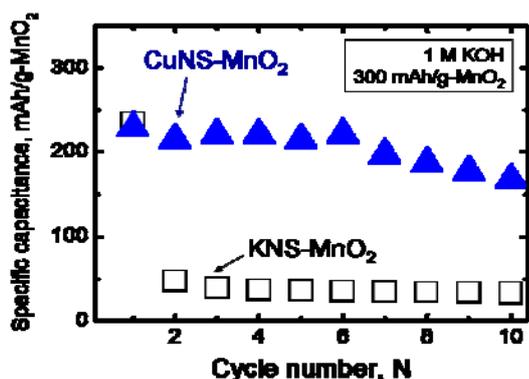


Fig. 1. Observed Mg K-edge XANES spectra

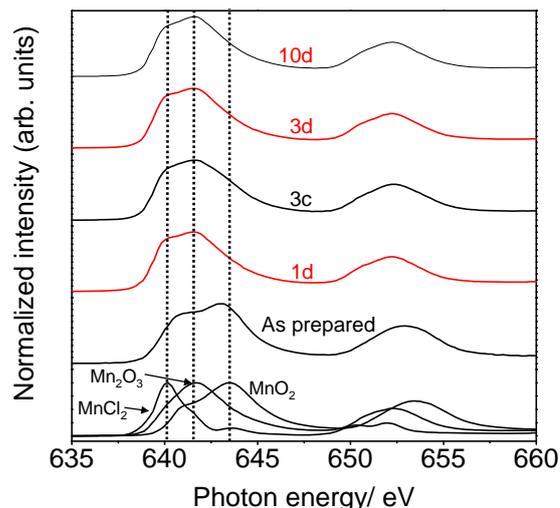


Fig. 2. Observed Mn L-edge XANES Spectra for KNS-MnO<sub>2</sub> at various cycles

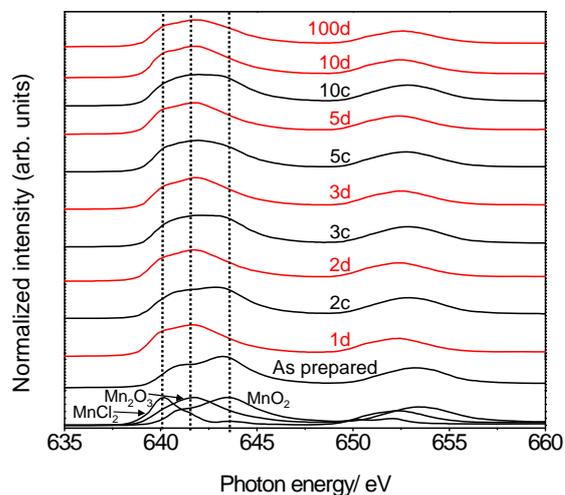


Fig. 3. Observed Mn L-edge XANES Spectra for CuNS-MnO<sub>2</sub> at various cycles

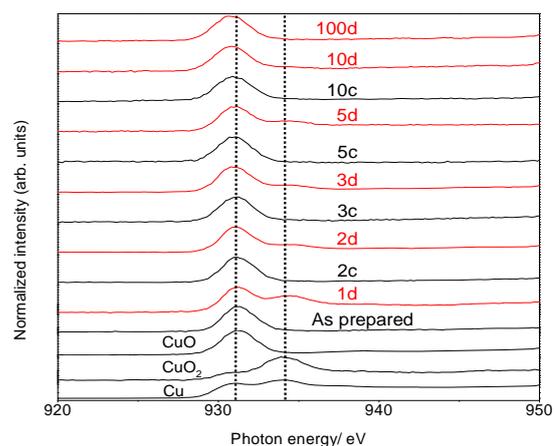


Fig. 4. Observed Cu L-edge XANES Spectra for CuNS-MnO<sub>2</sub> at various cycles

論文・学会等発表(予定) [1] H. Jang, S. Suzuki, and M. Miyayama, under preparation.