

R1344

カルシウム挿入脱離反応におけるトンネル構造 Mn, Fe 酸化物中の Mn, Fe の電子状態解析

Evaluation of the electronic state of Mn and Fe in tunnel-structured MnO₂ during electrochemical Ca insertion/extraction reaction

加藤 翼^a, 鈴木真也^a, 宮山 勝^{a, b}
Tsubasa Kato^a, Shinya Suzuki^a, Masaru Miyayama^{a, b}

^a東京大学先端科学技術研究センター, ^bJST, CREST

^aResearch Center of Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, ^bJST, CREST

トンネル構造のトドロカイト型 MnO₂(tod-MnO₂)は Ca イオン電池用正極材料として有望な材料である。その詳細な充放電機構を調べるため、tod-MnO₂ 及び Fe 置換 tod-MnO₂ に対し、種々の充放電状態における Mn, Fe の L₂, L₃ 吸収端において XAS 測定を行い、放電に伴う価数変化を評価した。その結果、tod-MnO₂ では放電に伴い Mn の 4 価から 2 価への還元、Fe 置換 tod-MnO₂ ではそれに加えて Fe の 3 価から 2 価への還元が起こっていることを初めて明らかにした。

Todorokite-type MnO₂ (tod-MnO₂) with tunnel structure shows relatively large capacity as a cathode of calcium ion batteries. In order to reveal the reaction mechanism in detail, Mn and Fe L₂, L₃-edge XANES measurements were performed for tod-MnO₂ and Fe-substituted tod-MnO₂ with various state of discharge. As a result, it has been revealed that reduction from Mn⁴⁺ to Mn²⁺ and reduction from Fe³⁺ to Fe²⁺ occur during electrochemical calcium insertion reaction into tod-MnO₂ and Fe-substituted tod-MnO₂.

Keywords: tunnel-structured MnO₂, Mn L₂, L₃-XANES, Fe L₂, L₃-XANES, calcium ion batteries

背景と研究目的: Caイオン電池は二価イオンが電荷担体であるためLiイオン電池よりも大容量が期待され、次世代蓄電デバイスの候補の一つと考えられている。しかし、大容量を実現するためには、電極材料自体も大きな価数変化が可能である必要がある。また、Ca²⁺ は大きな二価イオンであるため、電極材料にはCa²⁺の低い拡散性を補う良好な拡散パスが必要である。そこで本研究ではトドロカイト型MnO₂(tod-MnO₂)に注目した。tod-MnO₂はMn^{II}⇌Mn^{IV}反応による大きな価数変化が期待できる。またトンネル構造を有し、これがCa²⁺の拡散パスとして機能すると期待できる。

tod-MnO₂を合成し電気化学測定を行ったところ、117 mAh g⁻¹の比較的大きな容量が得られた。また、tod-MnO₂のMnをFeに置換したtod-Mn_{0.7}Fe_{0.3}O₂を合成したところ、Feが結晶成長を阻害するために粒子が微細化して拡散性が向上し、放電容量も219 mAh g⁻¹と大幅に増大した。この充放電機構の詳細を明らかにし、さらなる高特性化の指針を得るため、XANES測定により充放電に伴うMn, Feの価数変化を評価した。

実験: MnSO₄とFeSO₄との混合溶液を出発原料とし、共沈法とそれに続く水熱法によりtod-MnO₂、tod-Mn_{0.7}Fe_{0.3}O₂の粉体を得た。得られた粉体をアセチレンブラック(導電助剤)、ポリテトラフルオロエチレン(結着剤)と重量比6:3:1で混練した。混練体を作用極としCa[N(SO₂CF₃)₂]₂のアセトニトリル(AN)溶液中で放電反応を行い、種々の電位に制御した。なお、電位は全てvs. Ag/Ag⁺(0.68 V vs. NHE)で表す。電位が一定になった後、混練体を取り出して洗浄・乾燥後、XANES試験に供した。なお、空気中の酸素による酸化を避けるため、XANES試験まで大気暴露させないようにした。XANES試験は、立命館大学SRセンターBL-2を利用し、Mn, FeのL₂, L₃吸収端において全電子収量法で行った。

結果および考察: 電気化学的なCa挿入反応によって種々の電位に制御したtod-MnO₂のMnのL₂, L₃吸収端XANESスペクトルをFig. 1(a)に示す。As prepared(開回路電位は約0.3 V)の試料中のMnの価数はほぼ4価であった。電気化学的なCaの挿入反応によって電位を下げていくにしたがってMnの平均価数は小さ

くなり、 -0.83 Vの電位を示した試料では、ほぼ2価であった。同様に電気化学的なCaの挿入反応によって種々の電位に制御した $\text{tod-Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ の Mn L_2 , L_3 吸収端XANESスペクトルをFig. 1(b)に示す。Fe置換を行わなかった試料と同様に、Mnの価数は合成時ではほぼ4価であったのに対して、Ca挿入によって電位を下げることによって価数が小さくなり、電位を -0.90 Vまで電位を下げた $\text{tod-Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ ではほぼ2価であった。Caイオンの電気化学的な挿入によってMnが2価まで還元することを初めて明らかにした。

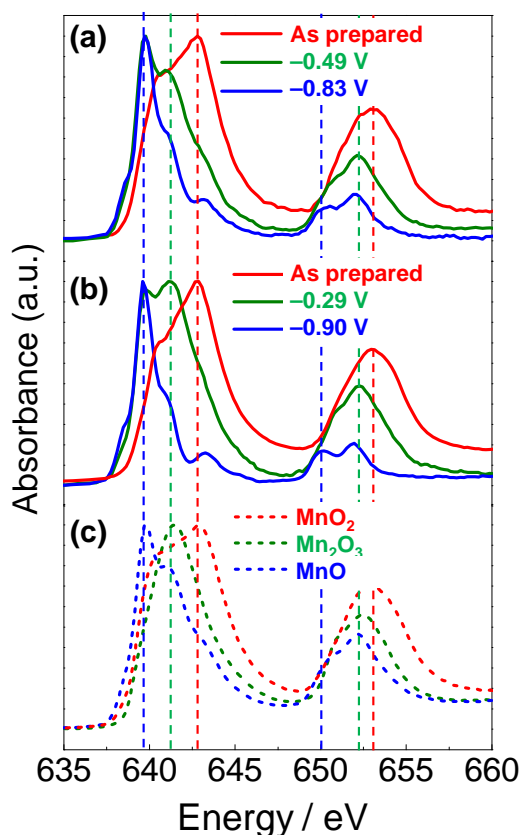


Fig. 1. Mn L_2 , L_3 -edge XANES spectra of (a) tod-MnO_2 , (b) $\text{tod-Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ measured at various discharge states.

Fig 1(b)で示した試料と同一の試料について試験した Fe L_2 , L_3 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。電位を下げることによってFeの還元が観察された。Mnが2価まで還元されている環境においてFeの2価が存在するのは妥当である。

MnO_2 に含まれるMnイオンがCa挿入反応によってすべて4価から2価に還元する場合には理想的には 616 mAh g^{-1} の容量が得られ

る。 tod-MnO_2 で実測された Ca 挿入による可逆容量である 117 mAh g^{-1} はその 17%にとどまっており、 $\text{tod-Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ の容量も理論容量の 42%である。軟 X 線の励起による電子の脱出深さが小さいため、全電子収量法は試料表面数 nm の情報を得ている。XANES 測定で観察された Mn の価数変化と、実際に観察された容量の違いは、Mn の 2 価への還元が MnO_2 粒子表面にとどまっている可能性を示唆している。

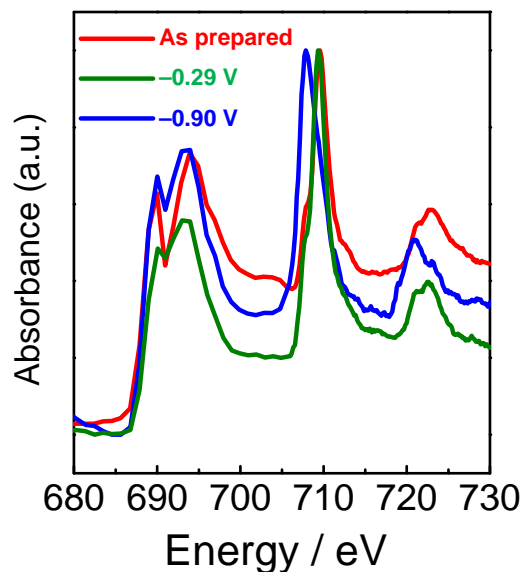


Fig. 2. Fe L_2 , L_3 -edge XAFS spectra of $\text{tod-Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ measured at various discharge states.

tod-MnO_2 中の Ca^{2+} の拡散係数を評価したところ、 tod-MnO_2 中の Li イオンの拡散係数と比較して約 5 桁小さい $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度の値が見積もられた。固体内での Ca^{2+} イオン拡散係数が非常に小さいため、電気化学試験における現実的な時間スケールでは粒子表面のみが Ca 挿入反応に寄与しており、理論容量よりはるかに小さな容量しか発現していないものと予想される。今後は tod-MnO_2 中のナノ粒子化によって電極材料の利用効率を向上させ、理論容量にせまる大きな容量の発現を目指す予定である。

論文・学会等発表

1. 加藤、鈴木、宮山、第 52 回 セラミック基礎科学討論会 2E18 (2014. 1).