

マンガンプルシャンブルー類似体のリチウムイオン二次電池負極挙動

Mechanism of Anode Behavior in Manganese Hexacyanoferrate

○柴田恭幸¹, 浦瀬翔太¹, 守友浩^{1,2} (1. 筑波大数理, 2. 筑波大 CiRfSE)○Takayuki Shibata¹, Shota Urase¹, Yutaka Moritomo^{1,2}

(1. Univ. of Tsukuba, 2. CiRfSE, Univ. of Tsukuba)

E-mail: shibata.takayuki.ka@u.tsukuba.ac.jp

プルシャンブルー類似体($A_xM[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$; A はアルカリ金属イオン, M は遷移金属)は、2種の遷移金属がシアノ基により架橋される3次元ネットワーク構造を有している。このネットワーク空隙にはアルカリ金属イオンが占有し、可逆的にアルカリ金属イオンを挿入・脱離できるため、二次電池正極材料[1]への応用が期待されている。他方、プルシャンブルー類似体はリチウムイオン二次電池負極としての振る舞いを示すことが報告されている[2,3]。しかしながら、負極挙動が起こる機構は、イオンインターカレーションによるレドックス反応[2]、コンバージョン/置換反応[3]など諸説あり、まだ明確に解明されていない。本研究では、負極挙動の機構解明を目指して、マンガンプルシャンブルー類似体($Na_{1.32}Mn[Fe(CN)_6]_{0.83} \cdot 3.5H_2O$; NMF83)膜を用い、負極動作させた試料を大気非暴露状態でX線吸収およびX線回折パターンを測定を行った。

NMF83 膜は電解析出法にて ITO 透明電極上に作成した。電気化学測定は、電解液に 1mol/L $LiClO_4$ を含む EC/DEC(体積比 1:1)を使用し、対極には Li 金属を用いた 2 極式ビーカーセルも用いて行った。図 1 に、充放電レートを 0.1C ($25.16 \mu A/cm^2$) とした時の充放電曲線を示す。負極動作では、初期放電において大きな不可逆容量を示し、その後の充電・放電では可逆的な充放電を繰り返す。図 2 に、FeK 端の XANES スペクトルの結果を示す。初期放電後のスペクトルの吸収端が金属鉄と一致 (図 2 の矢印) している。これにより、鉄が金属まで還元されていることがわかる。充電後のスペクトルでは、金属のスペクトル成分が減少している。これは、鉄が酸化していることが示唆される。講演では、充放電前後での X 線回折パターンで反応物を同定し、マンガンプルシャンブルー類似体の負極挙動における電池反応 [$6e^- + Fe_2O_3 + 6Li^+ \rightarrow 3Li_2O + 2Fe$] を特定する。

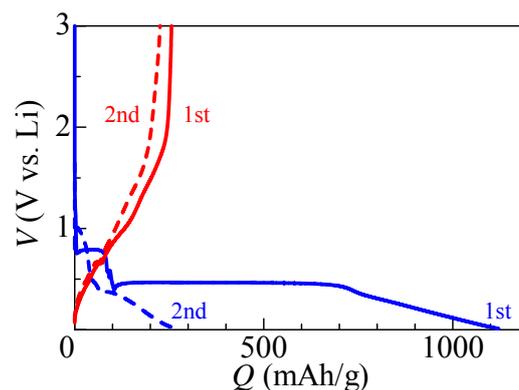
[1] T. Matsuda *et al.*, Appl. Phys. Express **4**, 047101 (2011)[2] P. Nie *et al.*, J. Mater. Chem. A **2**, 5852 (2014)[3] M. J. Piernas-Munoz *et al.*, J. Power Sources **271**, 489 (2014)

図 1. 充放電曲線

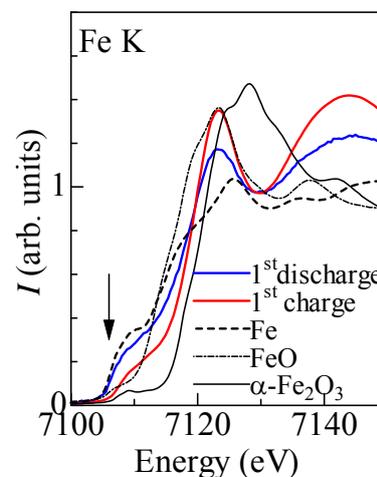


図 2. FeK 端の XANES スペクトル