



蓄電材料のレドックス反応分析

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，酸化マンガ

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正極材料が注目されている。我々のグループではナノサイズ α - MnO_2 を用いることで室温での充放電動作を実証している^[1]が、充放電反応の可逆性が問題となっている。本実験では、ナノサイズ α - MnO_2 のレドックス挙動を詳細に評価するため、X線吸収分光により充放電時のマンガンの価数変化を *operando* で追跡した。

2. 実験内容

ナノサイズ α - MnO_2 はアルコールを用いた溶液プロセスにて合成した^[1]。 MnCl_2 が溶解した *i*-PrOH 溶液に、 NaMnO_4 と NH_4Cl の混合水溶液を滴下し、室温で1時間還流後、濾過・洗浄・乾燥により合成した。*Operando* セルは α - MnO_2 正極、Mg 負極、 $\text{Mg}[\text{B}(\text{HFIP})_4]_2/\text{G2}$ 電解液からなるラミネートセルを作製し、Mn *K*-edge XAFS 測定を透過法にて通電しながら行い、解析には Athena を用いた^[2]。

3. 結果および考察

Fig. 1 にナノサイズ α - MnO_2 の初回放電、充電時の Mn *K*-edge XANES スペクトルを示す。スペクトルの連続的な変化が見られ、マンガンのレドックス反応の進行が示唆された。一方、充電後は放電前の状態と一致せず、線形結合解析(LCF)から、マンガンの価数は6割程度までしか戻っていないことが示唆された。充電途中で再酸化反応が困難になったと考えられる。この領域でのセル電圧は4 V に近くっており、電解液の酸化分解反応が優先的に進行していることが原因と考えられる。レドックス挙動解明に向け、今後更なる解析を進める。

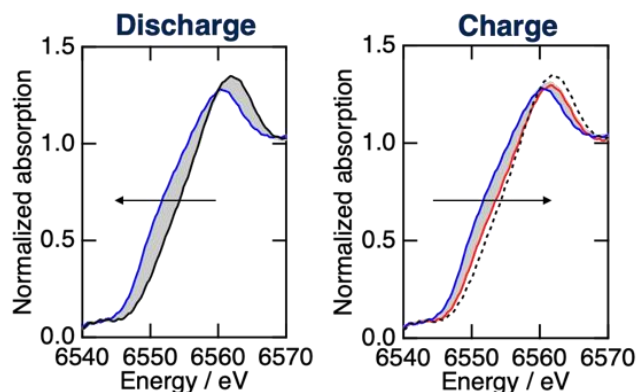


Fig.1 ナノサイズ α - MnO_2 の放電、充電過程における *operando* Mn *K*-edge XANES スペクトル

4. 参考文献

1. R. Iimura, H. Kobayashi *et al.*, *Small* 21, 2411493 (2025).
2. B. Ravel *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* 12, 537 (2005).