



## Mg 蓄電池用スピネル型正極材料の充放電機構の解析

下川 航平, 河口 智也, 市坪 哲  
東北大学 金属材料研究所

キーワード：マグネシウム蓄電池, スピネル型酸化物

### 1. 背景と研究目的

負極に Mg 金属を用いる Mg 蓄電池は、リチウムイオン電池を凌駕する高エネルギー密度と高安全性を両立する次世代蓄電池の候補として有力である。しかし、高エネルギー密度を実現するために必要不可欠である「高電位と高容量を両立する正極材料」の開発は難航している。我々の研究グループでは、そのような正極材料の候補として、スピネル型酸化物に着目して正極材料開発を行ってきた。その結果、150°C程度に昇温下で作動させることで、 $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  などの一連のスピネル型酸化物への Mg 挿入・脱離反応が可能であることを見出した<sup>[1,2]</sup>。しかし、これらの正極材料は、充放電時のサイクル特性が乏しいことが問題点であった。そこで本研究では、これまでのスピネル型酸化物  $\text{AB}_2\text{O}_4$  とは異なり、カチオンサイトに欠陥を有する欠陥スピネル型酸化物に着目し、従来のスピネル型酸化物  $\text{AB}_2\text{O}_4$  とは異なる充放電機構を実現することによるサイクル特性の向上を目指して、その充放電機構を調査した。

### 2. 実験内容

欠陥スピネル型酸化物の一例として Zn-Mn 系スピネル型酸化物に着目し、ナノ粒子を逆共沈法により合成した。合成した粉末を用いて合剤電極（活物質:カーボン:PVDf = 8:1:1（重量比））を作製し、150°Cの昇温下で充放電を行った。充放電前後の合剤試料について、希釈剤として窒化ホウ素を混合してペレットを作製し、Zn および Mn の K 吸収端近傍で XAFS 測定を行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に合成した活物質および標準サンプル（ZnO,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , MnO,  $\text{MnO}_2$ ）の XANES スペクトルを示す。合成時の活物質中の Zn および Mn の価数状態は、標準サンプルとの比較から、Zn は 2 価付近、Mn は 3~4 価の間であることが示唆された。また、充放電後のサンプルにおいても、価数および局所構造の変化が確認できており、その詳細を明らかとするため、現在これらの XANES および EXAFS スペクトルの解析を進めている。

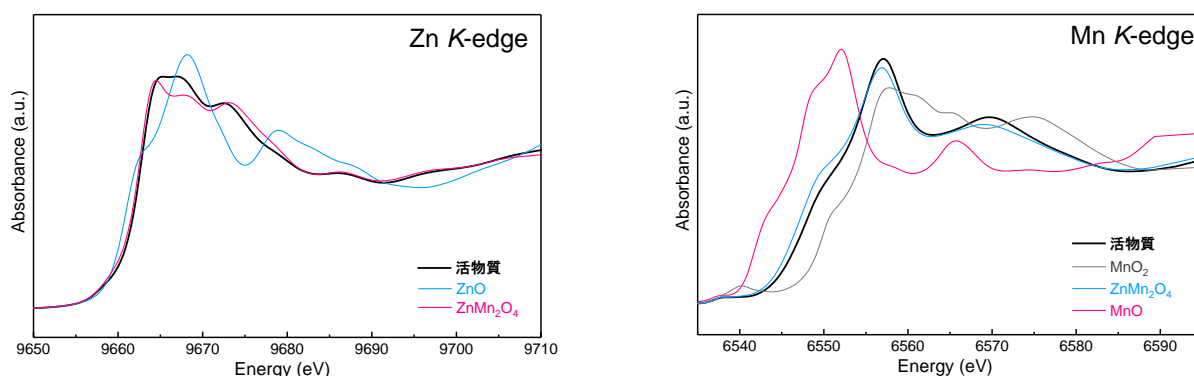


Fig. 1 合成した Zn-Mn 系スピネル型酸化物の XANES スペクトル

### 4. 参考文献

1. S. Okamoto, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi, K. Shimokawa *et al.*, *Adv. Sci.* **2**, 1500072 (2015)
2. K. Shimokawa, M. Nakayama, N. L. Okamoto, T. Ichitsubo *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **7**, 12225 (2019)