

## マグネシウム二次電池負極としての黒鉛の可能性に関する検討

(信州大) ○清水 雅裕・新井 進

Potential of Graphite as a Negative Material for Magnesium-Ion Rechargeable Batteries  
(Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University)

○Masahiro Shimizu, Susumu Arai

Rechargeable Mg-ion batteries which are independent of Li have attractive much attention as a next-generation energy device. This is motivated by the high theoretical capacity and the element abundance of Mg ( $2205 \text{ mA h g}^{-1}/3832 \text{ mA h cm}^{-3}$ ). There are few reports on the use of graphite as a negative electrode material even when its scope is expanded to include not binary but ternary Mg-graphite intercalation compounds (GICs). In the previously our report, we studied the electrochemical formation of Mg-GICs in DMF-based electrolytes to achieve a capacity of  $180 \text{ mA h g}^{-1}$  by reversible intercalation/deintercalation of solvated  $\text{Mg}^{2+}$ . In this study, we focused on size and donor number of solvent and investigated the solvent effect on the formation of ternary Mg-GICs. *Keywords* : Mg-ion batteries; Intercalation; Graphite

Li 資源に依存しない次世代蓄電池として、Mg 二次電池に高い関心が寄せられている。その負極材料として、Mg 金属が盛んに研究されているものの、その金属表面に形成される不動態被膜により可逆的な析出-溶解反応を長期にわたって実現することが課題とされている。他方、Li 二次電池の負極として使用されている黒鉛において、その層間への  $\text{Mg}^{2+}$  の挿入反応に関する報告例はほとんどない。これまでに我々は、単独ではなく溶媒和  $\text{Mg}^{2+}$  の状態ではあるものの黒鉛層間への可逆的な挿入-脱離反応を達成し、 $180 \text{ mA h g}^{-1}$  の充放電容量を得ることに成功している。溶媒和イオンを含む三元系黒鉛層間化合物の形成においては、その溶媒のサイズなどが大きく関与するものと推察される。そこで本研究では、黒鉛層間への  $\text{Mg}^{2+}$  の挿入反応において、溶媒がおよぼす影響について調査した (Fig. 1)。Li 二次電池において使用されている EC:DEC や 2-MeTHF では酸化応答が認められず、環状を示す嵩高い溶媒を含む系では共挿入反応が進行しにくいものと推察される。他方、DMSO および DMF の系では酸化電流が明瞭に現れた。これらの系において、電流密度： $74.4 \text{ mA g}^{-1}$  の条件で  $-2.65 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  の電位に到達した段階で X 線回折測定を実施した。DME, DMSO の系では三元系黒鉛層間化合物の形成が認められ、層間距離は溶媒サイズの大きい DMF の方がより拡張することが分かった。DME の系においては、002 回折のピークの強度が減少したものの、ピークシフトは見られなかった。ただし、黒鉛電極の色味が著しく変化し GIC の形成が示唆された。XRD で検出できなかったのは、不安定な二元 Mg-GIC が形成され、XRD 測定に至るまでに分解したためと予想される。

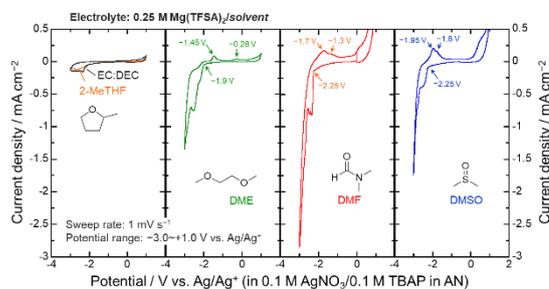


Fig. 1 Cyclic voltammograms of graphite composite electrodes in several electrolytes (0.25 M). The solvents used in this study is EC:DEC, 2-MeTHF, DME, DMSO, and DMF.