

研究報告書

「マグネシウムイオンを用いた電気化学デバイス創成のための電極／電解質界面設計」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年11月～平成29年3月

研究者: 松井 雅樹

1. 研究のねらい

環境問題・エネルギー問題の観点から、二次電池に代表される蓄電デバイスは、高効率のエネルギー利用を実現する上で欠かすことができない技術である。しかしながら、今後さらなる普及が期待される電気自動車等の車載用に、現在広く普及しているリチウムイオン電池を用いた場合、十分な航続距離を得ることが難しく(もしくは自動車のスペースの多くが電池に占有されるため)、体積エネルギー密度の高い新規二次電池の開発は必須であると言われている。

本さがけ研究では、体積エネルギー密度で有利な高金属負極を用いた二次電池、特にマグネシウム金属負極を用いた新たな二次電池の創成を目的として、研究を行ってきた。マグネシウム金属は、リチウム金属と比較して、1.9 倍の体積容量を持つ事に加え、充放電反応を繰り返した後でも、平滑な表面形態が維持されることから、実用的な二次電池負極としての可能性が示唆されている。

先行研究において、マグネシウム金属の溶解析出が可能な電解液は、正極の反応が起こる高電位領域において、酸化分解や腐食などの副反応が起こりやすいため、高電位での充放電反応は困難であり、高電圧型のマグネシウム二次電池の実現には、新しい正極活物質の発見だけでなく、実用的な負極と電解液との組み合わせを見出すことが必須である。

本研究では、負極活物質として使用するマグネシウム金属と、電解液との界面に生成する皮膜に着目し、その構造を制御することによって、高効率なマグネシウム金属の溶解析出を実現することを目的としている。特に、通常はマグネシウム金属の溶解析出させることの困難な、イオン性の電解液中でのマグネシウム金属の溶解析出を実現することで、高電圧型の正極活物質との組み合わせを可能とし、新たな高電圧型マグネシウム二次電池の実現を目指してきた。

まず「負極・電解液界面」の設計指針を見出すため、マグネシウム金属負極・電解液界面を、電気化学および分光学的な手法による分析を行った。また、マグネシウム金属の析出効率の低い、 $\text{Mg}(\text{TfSA})_2$ 系イオン性の電解液が使用可能な、 Mg_3Bi_2 金属間化合物負極と電解液との界面を解析し、マグネシウム金属の高効率な溶解析出を阻害する要因を明らかにすることを目的として、検討を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、まずマグネシウム金属負極・電解液界面に生成する皮膜の解析を行うための、解析手法として、その場赤外分光セルの開発を行った。マグネシウムの溶解・析出が可能な有機ハロアルミニート系電解液を使用して、その場赤外分光測定を行った結果、マグネシウム金属電極の表面では、リチウム金属表面に生成する SEI のような、安定な皮膜は形

成されず、常に電極・電解液界面がダイナミックな挙動を示すことが確認された。一方、マグネシウム金属の溶解析出時に、極めて大きな過電圧を示す $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ 系電解液を使用した場合、TFSA アニオンの還元分解反応に伴う、電極の不動態化が起こることで、高効率なマグネシウムの溶解析出が阻害されることを見出した (Fig. 1)。

続いて、 Mg_3Bi_2 金属間化合物を負極活物質として使用した場合、低い過電圧で Mg^{2+} の挿入脱離反応が起こることを確認し、マグネシウム金属に代わる負極活物質としての可能性が示された (Fig.2)。XPS による表面分析の結果、 Mg_3Bi_2 負極表面においては、TFSA アニオンの還元分解が抑制され、電気化学反応を阻害する皮膜が減少していることが確認された。一方で、溶媒の種類によっては、 Mg_3Bi_2 金属間化合物負極を用いても、 Mg^{2+} の挿入脱離反応がほとんど起こらないことが確認された。このことから、TFSA アニオンの還元安定性だけでなく、電解液中での Mg^{2+} と TFSA アニオンや溶媒との相互作用が、電解液中に含まれる Mg^{2+} の電気化学的な活性に大きく影響することを示しており、電極の表面構造制御と、電解液設計の両方からのアプローチが必要であること示唆するものである。

さらに、 Mg_3Bi_2 と同じ結晶構造を持ち、化学的な性質も類似している Mg_3Sb_2 の電気化学測定を行ったところ、可逆な電流は観測されたものの、 Mg_3Bi_2 と比較して、電流値が約 2 桁低いという結果を得た。これは、活物質内における Mg^{2+} の拡散や活物質表面に生成する不動態皮膜の影響によるものと考えられる。 Mg_3Bi_2 と Mg_3Sb_2 の大気中での安定性を比較したところ、 Mg_3Sb_2 が大気中で極めて安定であるのに対して、 Mg_3Bi_2 は除々に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と Bi 金属に相分離することから、 Mg_3Sb_2 の表面には緻密な不動態皮膜が存在することが示唆された。以上の結果より、マグネシウムの高効率な電気化学反応を実現するための材料設計指針として、電極最表面の不動態化の抑制が極めて重要であるという知見を得た。

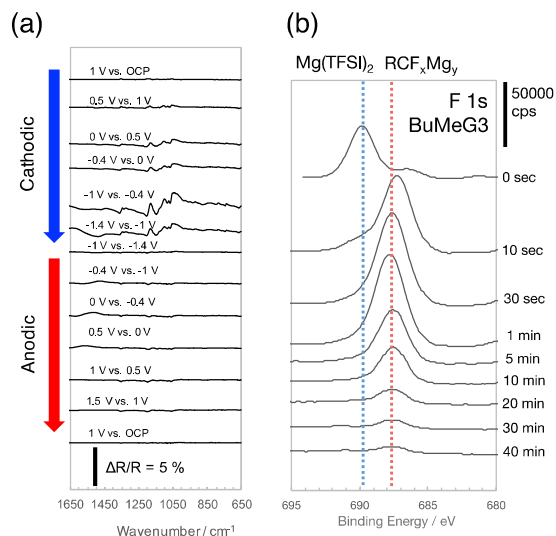


Fig. 1 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ 系電解液における表面皮膜生成挙動の解析結果
in situ FTIR (a), XPS (b)

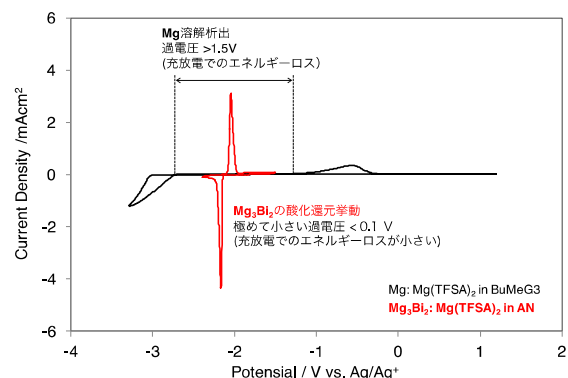


Fig. 2 Mg_3Bi_2 の酸化還元挙動と Mg の溶解析出挙動との比較

(2) 詳細

研究テーマ A「その場赤外分光セルの開発」

マグネシウム金属表面に生成する皮膜の解析を行うためのツールとして、その場赤外分光セルの開発を行った。窓材表面に薄膜電極を形成して測定を実施する、従来型の内部反射セルに加えて、実際の二次電池の材料として使用される、粉末状の活物質を用いた測定が可能となる新たなセルを開発し、リチウムイオン電池系の材料で検証実験を行った。まず、リチウムイオン電池で実用化されている代表的な正極活物質: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 および負極活物質: グラファイト, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ など、あらゆる材料で測定が可能であることを検証した。また、実用二次電池の作動条件下で、赤外分光測定が可能であることを確認した。

研究テーマ B「マグネシウム金属負極の表面解析」

マグネシウム金属負極の表面状態の解析を、分光学的手法を用いて解析する検討を行った。マグネシウムの溶解・析出が可能な有機ハロアルミネート系電解液を使用して、その場赤外分光測定を行った結果、還元側への電位掃引時に観測されるスペクトルと、酸化側への電位掃引時に観測されるスペクトルが、対称な形状を示した。これは、リチウム系で観測されている SEI(表面皮膜) が生成せず、電極・電解液界面がダイナミックな状態で維持されていることを示唆している。一方で、近年盛んに検討が行われている、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ を含む電解液 (0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ -BuMeG3) の場合、初回の還元側へのスキャン時に、TFSA アニオンの還元分解に帰属されるピークが生成し、以降のスキャンではスペクトル変化が極めて小さくなることを確認した。これは、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ 系電解液の場合、電解液の還元分解反応と同時に、電極の不動態化が起きたことによるものと考えられる。この結果は、電気化学系でマグネシウム金属の不動態化過程を、その場測定で捉えた最初の例である。また、マグネシウム系電解液の場合は、電解液の還元分解生成物により形成される皮膜が、リチウム系のようなイオン導電性を持たず、電極表面が不活性化されることを示唆するものである。

さらに、XPS を用いた解析では、有機ハロアルミネート系電解液の場合、マグネシウム金属表面に電解液の還元分解生成物がほとんど存在しないことを確認した。一方で、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ 系電解液では、TFSA アニオンの還元分解によって、厚さ数 nm 程度のフッ素系の化合物が電極表面を被覆していることを確認した。

以上の結果から、有機ハロアルミネート系電解液と比較して、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ 系電解液中におけるマグネシウム溶解・析出反応の過電圧が高く(約 1.5 V)、可逆性が低い要因の一つとして、電解液の還元分解による表面の不動態化が示唆された。

研究テーマ C「 Mg_3Bi_2 金属間化合物負極の開発」

マグネシウム金属に代わる代替負極として、 Mg_3Bi_2 金属間化合物負極の電気化学測定、および表面分析を行った。新規に導入した、多元 RF スパッタリング装置を用いて、 Mg_3Bi_2 薄膜を成膜し、0.5M $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ -BuMeG3 を用いて電気化学測定を行ったところ、過電圧が約 0.1 V とマグネシウム金属の溶解析出反応と比較して極めて低い値を示し、可逆性についても 90 %程度 of 良好な値を示した。XPS による表面分析の結果でも、TFSA アニオンの還元分解生成物の量が、マグネシウム金属と比較して減少しており、電気化学反応を阻害する皮膜

の生成が抑制されたことを確認した。また、マグネシウム塩を $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ に固定し、溶媒種として、Acetonitrile, 2MeTHF, Sulfolane, Ethyl Isopropyl Sulfone などを用いた検討を行った結果、1.0 M $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ -AN 中では良好な電気化学特性を示す一方で、他の溶媒中では、完全に不活性な挙動を示した。これは、TFSA アニオンの還元安定性だけでなく、電解液中での Mg^{2+} と TFSA アニオンや溶媒との相互作用が、電解液中に含まれる Mg^{2+} の電気化学的な活性に大きく影響することを示しており、電極の表面構造制御と、電解液設計の両方からのアプローチが必要であることを示唆するものである。

このように、 Mg_3Bi_2 金属間化合物負極が、特異的に良好な電気化学特性を示す要因を調査するために、 Mg_3Bi_2 と同じ結晶構造を持ち、化学的な性質も類似している Mg_3Sb_2 のとの比較を検討した。電気化学測定の結果、可逆な電流は観測されたものの、 Mg_3Bi_2 と比較して、電流値が約2桁低下するという結果を得た。これは、活物質の最表面のごく一部しか電気化学反応に寄与していないことを示している。活物質の利用率が低下している要因としては、固相内における Mg^{2+} の拡散が遅い点や活物質表面に生成する不動態皮膜の影響が考えられる。そこで、後者の不動態皮膜の存在を検証するモデル実験として、固相法で合成した Mg_3Bi_2 および Mg_3Sb_2 粉末の大気中における安定性の比較を行ったところ、 Mg_3Sb_2 が大気中で極めて安定であるのに対して、 Mg_3Bi_2 は除々に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と Bi 金属に相分離することを見出した。これは、 Mg_3Bi_2 表面には不動態皮膜が存在せず、大気中の水分と容易に反応することを示している。一方、 Mg_3Sb_2 の表面には、マグネシウム金属と同様に、緻密な不動態皮膜が存在していることを意味している。以上の結果より、マグネシウムの高効率な電気化学反応を実現するための材料設計指針として、電極最表面の不動態化の抑制が極めて重要であるという知見が得られた。本研究で実施したマグネシウムと他の金属との金属化合物形成は、この不動態化を抑制し、マグネシウム金属表面を「不安定化」する一つの手法であると考えられる。

3. 今後の展開

本さがけ研究では、マグネシウム系負極活物質と電解液との界面に生成する皮膜に着目し検討を行ってきた。その結果、マグネシウム金属負極、Mg 系金属間化合物負極のいずれにおいても、緻密で安定な不動態皮膜の形成が、高効率な電気化学反応を阻害する、「本質的な課題」である可能性が示された。これは、従来のリチウム系で考えられてきた、意図的な皮膜生成による表面安定化と、方向性が大きく異なっており、リチウムイオン電池で検討されてきた電解液設計思想の延長では、マグネシウム二次電池の実現が困難であるとも言える。今後、不動態皮膜と電気化学特性との関係を、より体系的に検討することで、マグネシウム系の電気化学の理解を深めるとともに、実用化を視野に入れることのできる、新たなマグネシウム系負極材料の創成を目指す。また、マグネシウム系負極の電気化学は、電解液の選択により大きく挙動が異なることから、電解液に関する研究者と積極的に共同研究をすることで、本質的な課題の早期の解決に貢献したい。一方、マグネシウム二次電池の実現には、本さがけ研究では十分に検討できなかった、正極活物質の探索が必須である、近年の研究の進展で新しい材料系は発見されつつあるものの、リチウム系と同等のエネルギーを実現するには、十分とは言えない。まだ、長期的な視野に立った材料探索研究を進める予定である。

また、マグネシウム系の電気化学は、リチウム・ナトリウム系とは大きく異なる点が特徴である

と言える。本研究で得られた知見を、リチウム・ナトリウム系にフィードバックすることで、従来技術の延長とは一線を画す、新しいリチウム二次電池やナトリウム二次電池の提案に繋がる研究についても、検討を進めていきたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、高エネルギー型のマグネシウム二次電池の実現を目指して、電極・電解質界面の分析を中心に研究を行ってきた。特に負極活物質として Mg_3Bi_2 を使用することで、負極／電解液界面における緻密な不動態皮膜の生成を抑制し、低過電圧で高効率な酸化還元反応を実現可能であることを見出した。これは、安定な表面皮膜を形成により作動する、リチウム系とは逆の傾向であり、マグネシウム系に特徴的な課題を発見できたと考えている。

現在、負極活物質表面において、理想的な界面を形成する事の可能な電解質溶液の選択については、外部の研究者と協力しながら検討中である。また、負極活物質についても、 Mg_3Bi_2 より優れた特性を示す活物質は今のところ見つかっておらず、引き続き系統的な合金系新規負極の探索を行っている。

今後の研究の方向性として、正極活物質の材料探索は必須であるが、まずは Mg_3Bi_2 負極と既存の正極活物質との組み合わせから、「マグネシウム二次電池」としての立ち位置を明確にすることが急務であると考えている。特に、今のところ候補材料と考えられている、正極活物質候補材料はいずれも常温では作動しないことから、電解液や負極の高温での安定性などについても、調査が必要である。

個人の研究成果という点では、招待講演などが先行し、論文発表については、現時点では十分ではないと考えている。しかしながら、これまで系統的に行ってきた解析結果や、本さがけ研究を通じて出願した特許を足がかりに、今後着実な成果を上げることができればと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、新たな高電圧型マグネシウム二次電池の実現を目指し、その負極活物質として使用するマグネシウム金属の電気化学反応に関するものである。従来、マグネシウムはイオン性電解液中では電気化学的に溶解・析出させること自体が困難であった。その中で、本研究では、マグネシウム電極表面と電解液との界面に生成する表面皮膜に着目し、その構造を設計し、制御することによって、高効率なマグネシウム金属の溶解・析出を実現することを目的としている。まず、従来より、電気化学的な溶解・析出が可能なことが知られている有機ハロアルミニート系電解液を用いた場合には、リチウム金属表面に生成する SEI のような、安定な皮膜は形成されないことや、溶解析出時に大きな過電圧を示す $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ 系電解液では電極表面の不動態化が起き、マグネシウムの溶解析出が阻害されることを見出した。そこで、 Mg_3Bi_2 金属間化合物を負極活物質として使用することで、 Mg^{2+} の挿入脱離が容易に可逆的に起こることを確認し、マグネシウム金属に代わる負極活物質としての可能性を示したことを高く評価する。併せて、

これらの研究過程で、電極表面の観察手法として発展させた赤外測定セル等の測定技術の開発も、科学の進展に寄与するものであり、評価する。今後、企業や他のプロジェクト等と連携することで、正極材料や電解液と組み合わせた電池セルとしてマグネシウム電池の意義、実現性、将来性を明らかにしていくことが期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Masaki Matsui, Shotaro Deguchi, Hiroko Kuwata, Nobuyuki Imanishi, In-operando FTIR Spectroscopy for Composite Electrodes of Lithium-ion Batteries, *Electrochemistry*, 2015, **83**, 874-878
2. Hiroko Kuwata, Hidetoshi Sonoki, Masaki Matsui, Yasuaki Matsuda, Nobuyuki Imanishi, Surface Layer and Morphology of Lithium Metal Electrodes, *Electrochemistry*, 2016, **84**, 854-860

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3件

1.

発 明 者: 松井 雅樹、桑田 紘子、今西 誠之

発明の名称: リチウム二次電池

出 願 人: 三重大学

出 願 日: 2014/11/18

出 願 番 号: 特願 2014-233486

2.

発 明 者: 松井 雅樹、出口 翔太郎、桑田 紘子、今西 誠之

発明の名称: 赤外分光分析セル

出 願 人: 三重大学

出 願 日: 2014/12/18

出 願 番 号: 特願 2014-255948

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1、Masaki Matsui, Electrochemical Study of Rechargeable Magnesium Batteries, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, Aug. 30-Sept. 4, 2015 Jeju, Korea [invited]

2、Masaki Matsui, Challenges in magnesium ion batteries, 40th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Jan.24-29, 2016, Daytona Beach FL [invited]

3、Masaki Matsui, Hiroko Kuwata, Takuya Masuda, Nobuyuki Imanishi, Surface analysis of magnesium metal anode, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, Oct. 2-7 2016, Honolulu, HI

電池技術委員会賞(2015 年 11 月)

電気化学会論文賞(2016 年 3 月)

6. その他関連の情報

(1) 新たに構築した研究ネットワーク:

相手先分類	相手先名称	形態	概要
他大学、他機関	JST ALCA- SPRING	プロジェクト参画	さがけ研究の成果をベースに、フルセル化を目指しプロジェクト参画

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

相界面領域は、アドバイザー、研究者、共にバラエティに富んだメンバーで構成されていることから、様々な視点での意見の交換のできる領域であり、さがけ研究会等を通じて、普通なら出会うことのない異分野の研究者との交流ができたという点だけでも大変意義のある経験であった。自分自身の研究課題の進め方については、「自分で全てやろうとするな」というアドバイスを常にいただいていたが、研究室内での学生の指導方針等もあり、なかなかスピーディな軌道修正ができなかった点は反省している。

(3) さがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取り組み方で学んだこと

さまざまな研究者と交流の機会を持つことができたおかげで、お互いの実験室を訪問する機会が増えた点が非常に有益であった。特に、2期生の中山先生(名工大)の研究室で、第一原理計算の手法をご教授いただく機会に恵まれた。今後の研究活動に活かしていきたいと考えている。