

高活性電解液および高性能 Mg 金属負極による Mg 金属電池プロトタイプの動作実証

SATテクノロジー・ショーケース2023

■ はじめに

蓄電池は、現代の社会構造・産業構造を支える基盤技術である。電子機器の多様化や輸送移動体の技術革新に伴い、蓄電池の需要は増加の一途を辿っている。さらには環境保全やカーボンニュートラルの観点から、再生可能エネルギーの利活用が強く求められており、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの貯蔵と供給を平準化する大容量蓄電池の開発が急務となっている。このような用途の蓄電池では、蓄電性能もさることながら、コストや生産性に関しても要求仕様を満たす必要がある。Liイオン電池の製造に必須なLi資源は、一部の国や地域に偏在しているため、供給量やコストに懸念がある。そこで地殻中に多量に存在し、かつ海水からも採取可能なMgを基幹材料としたMg金属電池が注目されている。2価の酸化還元反応を利用することにより、Liイオン電池を凌駕するエネルギー密度も達成可能であることから[1]、これを実電池化すべく、国内外で大規模なプロジェクト研究が推進されている。

■ 活動内容

1. 有機化学と電気化学の融合：高活性電解液の開発

Mg金属電池の実現には、エネルギー密度を決定づける正極・負極に加え、正極・負極間における酸化還元反応を仲立ちする電解液の開発が不可欠である。特にMg金属は、電解液との副反応で容易に不動態化し、Mg金属負極の基礎反応であるMg析出溶解反応活性が喪失しやすい。近年、Mg金属負極との親和性が高く、さらには耐酸化性にも優れる新規電解質群が考案され[2]、Mg金属電池研究は劇的な進展を見せている。

● 合成経路開拓

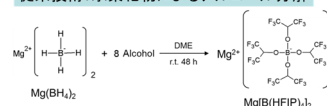
フッ素化アルコキシドを側鎖に導入した弱配位性ホウ素系Mg電解質を用いた電解液は、多種多様な要求性能を満たすことから、実電池への応用が特に期待されている[2b]。既報では、水素化ホウ素マグネシウム $Mg(BH_4)_2$ によるアルコール分解反応を用いた合成経路が提案されているが、高純度の $Mg(BH_4)_2$ 原料を入手することが困難であり、またそれ自身の高い塩基性・還元性が故に副反応を誘発するため、合成収率や電気化学特性の再現性に乏しいという欠点がある。事実、 $Mg(BH_4)_2$ を原料に合成した電解質溶液の電気化学特性は、合成batchの影響を顕著に受ける[3a]。そこで我々は、ホウ素系Mg電解質塩の化学構造に着目、従来技術の問題点であった $Mg(BH_4)_2$ に依らない、MgとB間のト

ランスメタル化反応を利用した新たな製法を開発した(図1上段左)。安価な原料から目的のMg電解質塩(例えば $Mg[B(HFIP)_4]_2$; HFIP = hexafluoroisopropoxyl group)を大量合成可能な本製法により、合成にかかるコストを、試薬カタログ価格にして従来比約1/5と大幅に削減することに成功した。また本製法は高い合成再現性を有することに加え、電解質溶液特性が従来製法のものとは比べて大きく向上するという、副次的な効果ももたらした(図1上段右)[3a]。

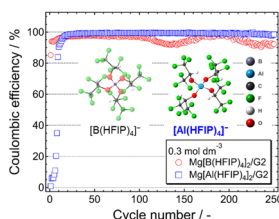
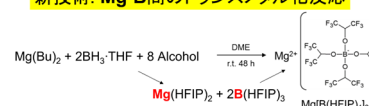
● 世界最高峰の電解質溶液の創出

$Mg[B(HFIP)_4]_2$ から成る電解質溶液におけるMg析出溶解効率率は約98%であり、研究開始当初に比して性能は劇的に向上しているものの、実電池化においては99%以上の効率を達成する必要がある。そこで計算化学的に提案された設計指針に基づき、アニオンの配位中心をホウ素(B)からアルミニウム(AI)に置換した電解質塩 $Mg[Al(HFIP)_4]_2$ を合成し、電解質特性を評価した。電解質溶液の組成を最適化した結果、Mg析出溶解効率率99.5%という世界最高性能を達成した[3b]。本電解質溶液は、Mg金属電池の国内大型プロジェクト(JST ALCA-SPRING)の標準電解質溶液に採用されている。

従来技術：水素化物によるアルコール分解



新技術：Mg-B間のトランスメタル化反応



$Mg[Al(HFIP)_4]_2/G2$

- $\sigma > 5 \text{ mS cm}^{-1}$ @30 °C
- $t_{Mg} > 0.6$
- $\eta < 80 \text{ mV}$ @1 mA cm⁻²
- C.E. > 99% for 250 cycles

世界最高峰の電解質溶液

図1.(上) 筆者が開拓したホウ素系 Mg 電解質塩合成経路。
(下) 世界最高峰の Mg 電解質溶液。

代表発表者 万代 俊彦(まんたい としひこ)
所 属 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
エネルギー・環境材料研究拠点
二次電池材料グループ
問合せ先 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
TEL: 029-860-4464
MANDAI.Toshihiko@nims.go.jp

■キーワード: (1)Mg 金属電池
(2)電解液合成
(3)Mg 金属負極材料
■共同研究者: 染川英俊
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
構造材料研究拠点
設計・創造分野
軽金属材料創製グループ

2. 世界初の取り組み：高性能Mg金属負極の開発

前述したように、正極・負極・電解質は電池を構成する3大要素材料である。しかし、Mg金属電池分野ではこれまで、正極と電解質を中心に研究が展開されてきた。MgはLiやNaなどのアルカリ金属と比べて加工しにくいことが研究対象にしづらい要因と考えられるが、電池性能を決定づける心臓部として、高活性・高性能Mg金属負極の開発は不可欠である。

●Mg金属負極の活性制御因子の究明

単一組成の金属であっても、その物理・機械・化学特性は金属組織構造や構成要素に左右される。このことは、金属負極の電気化学特性も金属組織を制御することにより制御可能なことを強く示唆している。そこで、NIMSが蓄積してきた世界有数の軽金属材料塑性加工技術を活用し、Mg金属電池用負極として最適な金属組織構造の解明を試みた。結晶方位・結晶粒サイズ・異種元素(成分)ドーパの3要素に着目し、Mg金属の微細構造と電気化学特性の相関を緻密かつ系統的に評価した結果、組織を構成する結晶粒の方位や大きさが性能を決定づける因子であることを究明した。具体的には、底面配向性があり、粒子サイズ20 μm 以下の微細粒子だけで構成されるMg金属は、組織構造が制御されていない市販のMg金属材料よりも格段に優れた電気化学活性を発現した。さらに、極微量のCaを介在させると活性はより一層向上し、本開発材を負極に用いたMg金属電池は従来比120%の放電容量を示した。これは、能動的な金属組織制御によって電池特性を高めることに成功した世界初の成果である[3c]。

●Mg金属の箔化とプロトタイプセルの動作実証

電池のエネルギー密度は、(平均)作動電圧と発現容量の積を電池全重量あるいは全体積で除することによって計算される。したがって、金属そのものを活物質として利用する金属電池においては、金属の厚みがエネルギー密度に直結する。電池材料の研究開発の段階ではこの点は見過ごされがちであるが、金属負極の厚み制御技術なしに実電池化を見通すことはできない。そこで、軽金属材料塑性加工技術を活用し、Mg金属の箔化に挑戦した。加工性に乏しく脆いMg金属において、展性や延性は結晶粒サイズによって決定づけられる。そこで予め微細構造を制御した押出材を用い、適切な条件で圧延した結果、亀裂のない純Mg箔材の創製に成功した(図2)。本技術により、実セル(ラミネート型セル)

に近い構成でのMg金属電池の作製・評価が可能となった。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、純Mg箔、 $\text{Mg}[\text{Al}(\text{HFIP})_4]_2$ 電解質溶液をそれぞれ正極・負極、電解液に用いたプロトタイプセルは安定に動作し、そのエネルギー密度は72 Wh kg^{-1} であった(図2)。Mg金属電池分野ではこれまで正極重量基準でしかエネルギー密度が計算されておらず、本成果は世界で初めてセルレベルでのエネルギー密度を提示し、現時点でのMg金属電池の研究開発レベルを明示した最初の取り組みとして、高く評価されている[3d]。



図2. 純Mg金属箔材とそれを用いたラミネート型セル。

■ 謝辞

本研究は科学技術振興機構(JST)が主管する、先端的低炭素化技術開発-次世代蓄電池(ALCA-SPRING)および、共創の場形成支援プログラム-先進蓄電池研究開発拠点(COI-NEXT, ABC)による支援を受けて実施した。関係各位に謝意を表す。

■ 関連情報等(特許関係、施設)

- [1] I. D. Johnson et al., *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**, 1892等.
- [2] (a) J. T. Herb et al., *ACS Energy Lett.*, 2016, **1**, 1205; (b) Z. Z.-Karger et al., *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 10815.
- [3] 万代らの原著論文 (a) *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 39135; (b) *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 6283 (front cover); (c) *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 12122 (front cover); (d) *Batteries & Supercaps*, 2022, **5**, e202200153 (front cover, featured by ChemistryViews News "Ultrathin Magnesium Metal Anodes").
- [4] 関連特許 特願2022-501775; 2022-101515; 2021-85854; 2021-132315; 2020-85868.