

環境に優しい安価で高性能な電池の開発  
～マグネシウム蓄電池の実用化に係る研究～

栗原英紀\* 稲本将史\*

**Development of High Performance Battery**  
**～ Practical Application on Magnesium Rechargeable Battery ~**

KURIHARA Hideki\*, INAMOTO Mashashi\*

抄録

環状酸無水物を添加したグライム系電解液を用いると、マグネシウム金属に良好な被膜が形成され、マグネシウムが室温で安定して酸化還元することを見出した。この電解液とマグネシウム金属負極に、既開発のアモルファスバナジウム正極からマグネシウム蓄電池を構成すると、室温において正極容量150mAh/gで安定して充放電する結果が得られた。

キーワード：マグネシウム蓄電池、環状酸無水物、グライム、酸化バナジウム

## 1 はじめに

現在、電気自動車用、系統定置用、ウェアラブル機器用等の新たな用途での蓄電池の利用が進んでいる。これらの蓄電池には、従来の電池を凌駕する高いエネルギー密度や高い安全性が求められ、新型蓄電池の開発が期待されている。性能、資源性、安全性の観点からマグネシウム蓄電池(MgB)はその候補の一つである。

MgBの開発は近年盛んに検討され(正極<sup>1)8)</sup>、電解液<sup>1)16)</sup>、我々もNEDO委託事業等によりMgBの開発を進めてきた<sup>17)19)</sup>。その中で、MgBを実用的な蓄電池とするには、室温でMg金属が安定して酸化還元する電解液が必要であることが判明した。そこで、我々は、リチウムイオン電池と同様にMgイオンが透過する被膜を形成することが重要と考えた。

本研究では、被膜形成剤として環状酸無水物を添加した新たな電解液を用い、Mg金属の電気化学特性を評価した。また、この電解液とこれまでに我々が開発したアモルファス酸化バナジウム正極(aVO)とからなるMgBを構成し、性能を評価

\* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

した。

## 2 実験方法

### 2.1 Mg 金属の酸化還元挙動

Mg金属の酸化還元挙動は、3極式ビーカーセルで行った。ワーキング：純Mg(ニラコ)またはAZ31(日本金属)、カウンター：Mgリボン(ニラコ)、参照極：Ag/Ag+(BAS)を用いた。電解液は、MgTFSA<sub>2</sub>(キシダ化学-MBG)をトリグライム(G3, キシダ化学-LBG)に溶解し、さらに環状酸無水物を添加して作製した。環状酸無水物は、無水コハク酸(SA, キシダ化学, LBG)等を用いた。これらは粉碎後・減圧乾燥し、水分を除去したものをを用いた。

### 2.2 被膜分析

酸化還元サイクル後のMg金属をグローブボックス内で取出し、Mg金属表面に形成された被膜中の元素組成をGCIB-XPS(PHI5000 Ar-GCIB)を用いて分析した。

### 2.3 蓄電池評価

負極：Mgリボン、正極：aVOまたは多孔質カーボン電極、電解液：SA添加G3電解液からなる

ビーカーセルを構成し充放電試験を行った。正極は、活物質、アセチレンブラック、およびPVDFを8:1:1で混練しスラリーを作製し、SUS箔に塗工して作製した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 Mg 金属の電気化学挙動

図1-1に25°CにおけるG3電解液中でのMg金属のサイクリックボルタモグラム(CV)を、図1-2にSA添加G3電解液中の結果を示す。SAを添加することにより、電流密度が著しく増大し、サイクル特性も安定した。

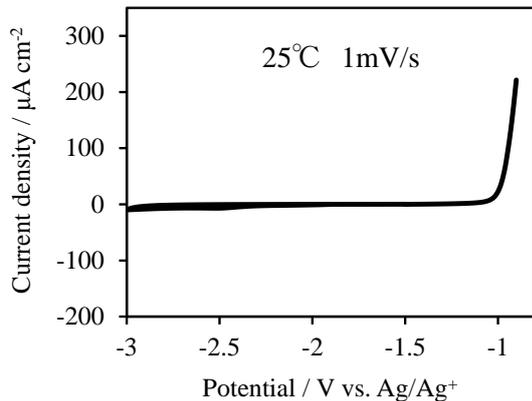


図1-1 0.3M MgTFSA<sub>2</sub>/G3 電解液中でのMg 金属の CV

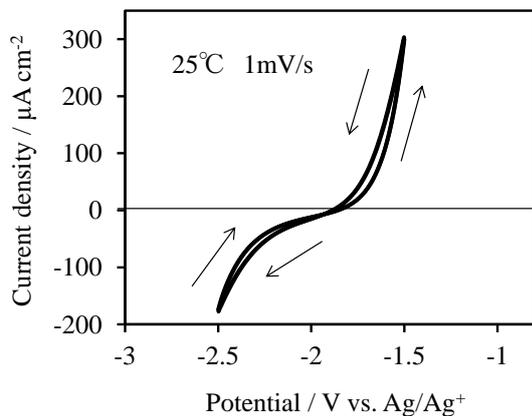


図1-2 0.3M MgTFSA<sub>2</sub>/G3 + 1.2M SA 電解液中でのMg 金属の CV

また、SA 被膜未形成での 25°C 充放電時における Mg 金属の電位挙動を図2-1に、SA を添加した電解液を用いて被膜を形成させた後の電位挙動を図2-2に示す。被膜未形成では、充電電位が充放電サイクルとともに低下した。これは、Mg 金属が不導

体化することを示唆している。SA 被膜形成後のものは、フラット電位でサイクルした。この結果は、持続的に充放電できることを示している<sup>20</sup>。

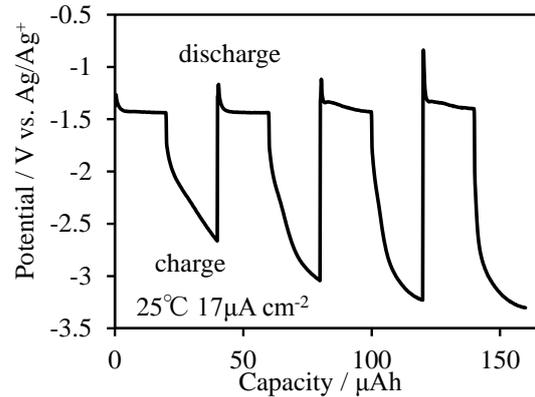


図2-1 25°C 充放電時における Mg 金属の電位挙動 (被膜未形成)

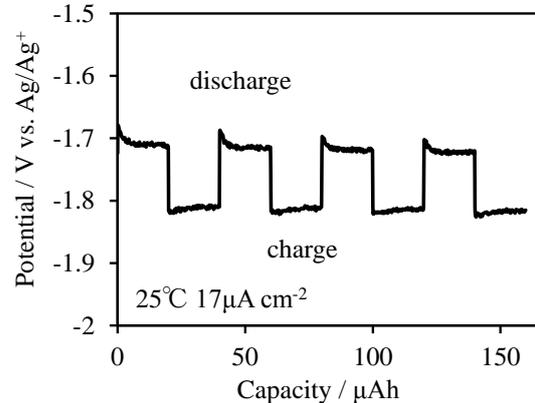


図2-2 25°C 充放電時における Mg 金属の電位挙動 (SA 被膜形成)

#### 3.2 被膜分析

充放電により Mg 金属に形成される被膜の元素組成を分析した。図3-1には、不導体化した Mg 金属 (図2-1)、図3-2にはフラット電位で安定してサイクルした Mg 金属 (図2-2) を示す。

不導体化した被膜の組成は、Mg の割合が低く、CO<sub>x</sub> の割合が高い結果が得られた。この結果は、CO<sub>x</sub> 系の被膜が形成されるカーボネート系電解液では、MgB が不導体化する結果と合致する。フラット電位で安定して充放電できる被膜では、Mg の割合が高く、CO<sub>x</sub> の割合が低い結果が得られた。両者には明らかな差異が見られ、SA 添加により、Mg イオンが透過可能なイオン結合性の高い被膜が形成すると結論付けられる。

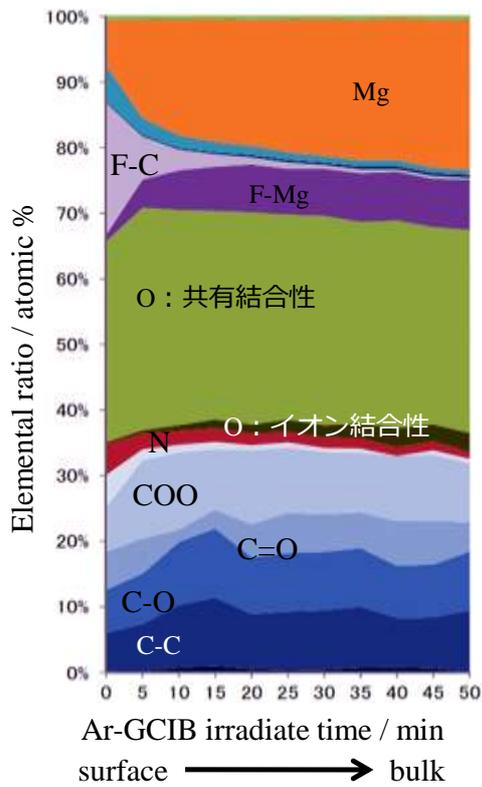


図3-1 不導体化したMg金属(図2-1)の被膜元素組成

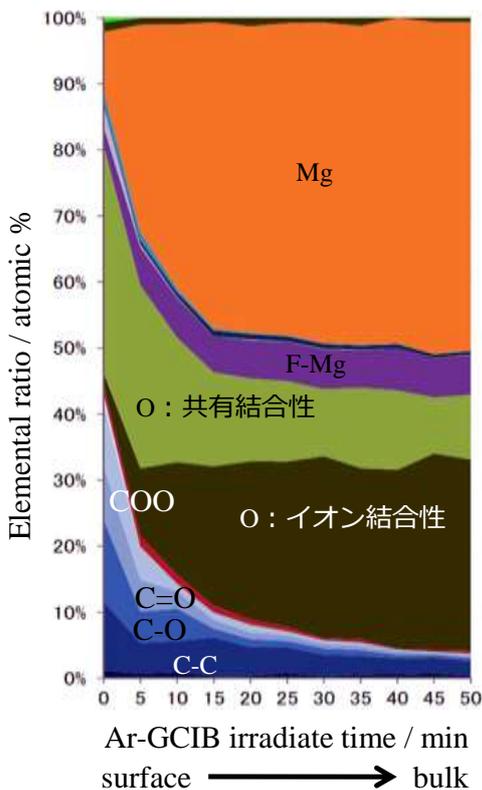


図3-2 安定して充放電するMg金属(図2-2)の被膜元素組成

### 3.3 蓄電池評価

負極：Mg リボン、正極：多孔質カーボン電極、電解液：0.3M MgTFSA<sub>2</sub> / G3 + 0.9M SA からなるビーカーセルでの 25℃における充放電曲線を図4-1に示す。正負極の電位差が取れており、安定して充放電する結果が得られた。

負極：Mg リボン、正極：aVO 電極、電解液：0.3M MgTFSA<sub>2</sub> / G3 + 0.9M SA からなるビーカーセルでの 25℃における充放電曲線を図4-2に示す。正極容量 150mAh/g で安定して繰り返し充放電する結果が得られた。すなわち、MgB として蓄電池動作することが確認された。今後は製品レベルでの電池セル化を目指す。

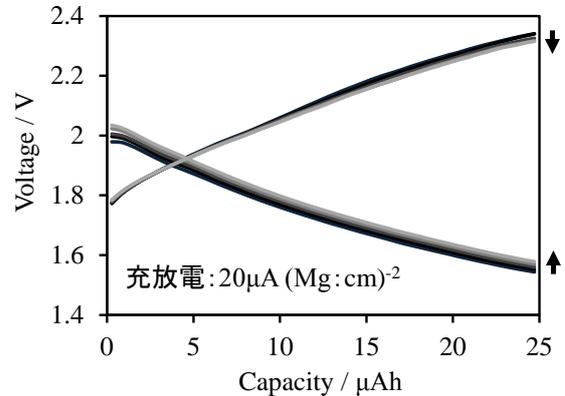


図4-1 Mg金属-活性炭電極の充放電曲線

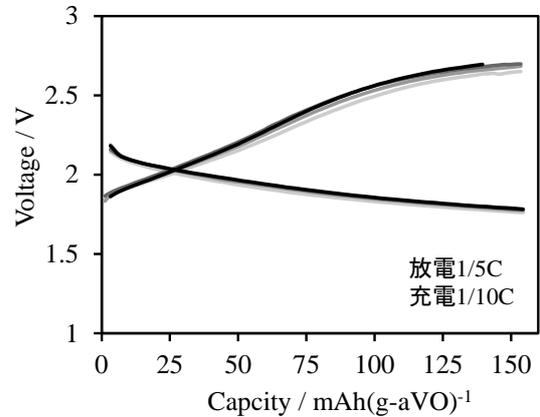


図4-1 Mg金属-aVO電極の充放電曲線

### 4 まとめ

- (1) 無水コハク酸を添加したグライム系電解液において、Mg 金属が室温で安定して酸化還元することを見出した。
- (2) 無水コハク酸により Mg 金属に形成される

被膜は、イオン結合性が高いものであった。

- (3) 無水コハク酸添加電解液、Mg 金属負極、既開発のアモルファスバナジウム正極からマグネシウム蓄電池を構成すると、室温において、正極容量 150mAh/g で安定して充放電した。

これらの結果から MgB として蓄電池動作することが確認された。今後は製品レベルでの電池セル化を目指す。

### 参考文献

- 1) Truong, Quang Duc, et al. "Disulfide-Bridged (Mo3S11) Cluster Polymer: Molecular Dynamics and Application as Electrode Material for a Rechargeable Magnesium Battery." *Nano Letters* 16.9 (2016): 5829-5835.
- 2) Zhang, Ruigang, and Chen Ling. "Unveil the Chemistry of Olivine FePO4 as Magnesium Battery Cathode." *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.28 (2016): 18018-18026.
- 3) Mori, Takuya, et al. "Anti-site mixing governs the electrochemical performances of olivine-type MgMnSiO4 cathodes for rechargeable magnesium batteries." *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.19 (2016): 13524-13529.
- 4) Ling, Chen, Ruigang Zhang, and Fuminori Mizuno. "Quantitatively Predict the Potential of MnO2 Polymorphs as Magnesium Battery Cathodes." *ACS applied materials & interfaces* 8.7 (2016): 4508-4515.
- 5) An, Qinyou, et al. "Graphene decorated vanadium oxide nanowire aerogel for long-cycle-life magnesium battery cathodes." *Nano Energy* 18 (2015): 265-272.
- 6) Arthur, Timothy S., et al. "Understanding the Electrochemical Mechanism of K- $\alpha$ MnO2 for Magnesium Battery Cathodes." *ACS applied materials & interfaces* 6.10 (2014): 7004-7008.
- 7) Kim, Hee Soo, et al. "Structure and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode." *Nature communications* 2 (2011): 427.
- 8) Liang, Yanliang, et al. "Rechargeable Mg Batteries with Graphene-like MoS2 Cathode and Ultrasmall Mg Nanoparticle Anode." *Advanced Materials* 23.5 (2011): 640-643.
- 9) Carter, Tyler J., et al. "Boron Clusters as Highly Stable Magnesium - Battery Electrolytes." *Angewandte Chemie International Edition* 53.12 (2014): 3173-3177.
- 10) Shao, Yuyan, et al. "Coordination Chemistry in magnesium battery electrolytes: how ligands affect their performance." *Scientific reports* 3 (2013): 3130.
- 11) Yagi, Shunsuke, et al. "Electrochemical stability of magnesium battery current collectors in a grignard reagent-based electrolyte." *Journal of The Electrochemical Society* 160.3 (2013): C83-C88.
- 12) Guo, Yong-sheng, et al. "Boron-based electrolyte solutions with wide electrochemical windows for rechargeable magnesium batteries." *Energy & Environmental Science* 5.10 (2012): 9100-9106.
- 13) Tutusaus, Oscar, et al. "An Efficient Halogen-Free Electrolyte for Use in Rechargeable Magnesium Batteries." *Angewandte Chemie International Edition* 54.27 (2015): 7900-7904.
- 14) Pandey, G. P., R. C. Agrawal, and S. A. Hashmi. "Performance studies on composite gel polymer electrolytes for rechargeable magnesium battery application." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72.12 (2011): 1408-1413.
- 15) Khoo, Timothy, et al. "The potential for ionic liquid electrolytes to stabilise the magnesium interface for magnesium/air batteries." *Electrochimica acta* 58 (2011): 583-588.
- 16) Benmayza, Aadil, et al. "Effect of electrolytic properties of a magnesium organohaloaluminate electrolyte on magnesium deposition." *The*

*Journal of Physical Chemistry C* 117.51 (2013):

26881-26888.

- 17) Inamoto, Masashi, Hideki Kurihara, and Tatsuhiko Yajima. "Electrode performance of vanadium pentoxide xerogel prepared by microwave irradiation as an active cathode material for rechargeable magnesium batteries."

*Electrochemistry* 80.6 (2012): 421-422.

- 18) Inamoto, Masashi, Hideki Kurihara, and Tatsuhiko Yajima. "Vanadium pentoxide-based composite synthesized using microwave water plasma for cathode material in rechargeable magnesium batteries." *Materials* 6.10 (2013):

4514-4522.

- 19) 特許 5499281

- 20) 特願 2015-139770