

## 次世代蓄電池技術研究開発 —マグネシウム蓄電池に関する研究—

栗原英紀\* 稲本将史\*

### Development of Next-generation-battery —Development of Rechargeable Magnesium Battery—

KURIHARA Hideki\*, INAMOTO Masashi\*

#### 抄録

次世代蓄電池の1つであるマグネシウム蓄電池の開発を行った。マグネシウム蓄電池の要素技術として、正極活物質、電解液、マグネシウム合金を開発した。これらの要素を組み合わせてマグネシウム蓄電池を構築した。蓄電池として動作することが確認された。

キーワード：バナジン酸アンモニウム，無水コハク酸，マグネシウム銅合金

## 1 はじめに

マグネシウム (Mg) 蓄電池は、正負極でMgイオンが反応し、電解液中をMgイオンが移動する電池である。負極に用いられるMg金属は、高いエネルギー密度を有し (Mg: 3830Ah dm<sup>-3</sup>; Li: 2060 Ah dm<sup>-3</sup>)、資源的にも豊富である (クラーク数 : Mg: 2%, Li: 0.006%)。Mg金属は、Li金属と異なり、充電時にデンドライト状に成長しないため、短絡リスクが低い。また、Mgは酸素と結合しやすいため、気体が発生しにくい。このため高い安全性が期待される。しかしながら、次の3つの課題があるため、実用化されていない。

1. 正極 : Mgイオンが正極にトラップされ充電できない。
  2. 電解液 : Mg金属が電解液と反応して不動態化する。
  3. 負極 : Mg合金の電気化学的活性が低い。
- 各課題解決のため、各要素技術の開発が行われている。

## 1.1 先行研究

### 1.1.1 正極

主に、硫化物系と酸化物系が報告されている<sup>1)5)</sup>。硫化物は、Mgイオンがトラップされにくい構造が不安定であり、ハンドリングに留意が必要となる。

### 1.1.2 電解液

グリニャール試薬や有機ハロゲン化錯体が報告されている<sup>6)9)</sup>。しかしながら、溶媒のTHFの安定性に問題がある。安定なグライム系電解液が開発されたが、室温での動作が遅いことに課題がある。

### 1.1.3 負極

ビスマス等のMgイオンを吸蔵放出する材料が報告されている<sup>10)</sup>。溶媒が限定される等の課題がある。新しいMg合金に関する報告はない。

我々は、実用化しやすい構成で電池セルを形にする目的で次の要素開発を行った。

## 1.2 開発方針

### 1.2.1 正極

ハンドリングしやすい酸化物系、中でも高容量が

\* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

期待されるバナジウムキセロゲル<sup>3)</sup>の改良を行った。バナジウムキセロゲルは、層間に水が入っているため、Mgイオンがトラップされにくい。しかし、この水が遊離して負極が劣化することが課題であった。この水の除去を目的に高温焼成するとゲル構造が崩壊するため、課題を解決することができなかった。我々は、層間にアンモニアをピラーとして導入することにより、高温焼成による構造崩壊の抑制を図った。

### 1.2.2 電解液

グライム系電解液は、安定で安全である。しかし、室温では Mg 金属負極が劣化することに課題があった。劣化した Mg 金属から Mg 塩の分解物に起因する成分が検出された。我々は、リチウムイオン電池 (LiB) と同様に被膜形成を試みた。LiB で用いられているカーボネート添加剤は Mg 金属が不働態化することから、被膜形成剤として環状酸無水物を検討した。

### 1.2.3 負極

Mg 合金は、構造材や基材に用いるため、耐酸化性の向上を目的に開発が行われてきた。すわわち、電気化学的には活性が低いものであった。我々は、耐酸化性の低い銅 (Cu) 添加合金を開発し、Mg 蓄電池への利用を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 正極の開発

アンモニア挿入バナジウムキセロゲル (NVO) は、以下のように合成した。所定量の五酸化バナジウムとフッ化アンモニウムをアンモニア水に 80°C で溶解した。この溶液に硫酸を滴下し (pH < 2)、60°C で 5 時間攪拌した。析出した粒子を濾過し、水洗浄後乾燥し、290°C で 5 時間焼成して、NVO を得た (特開 2011-108478、特開 2019-053910)。

NVO の焼成温度と結晶構造の関係を TgDTA および XRD を用いて分析した。電極は、NVO、アセチレンブラックと PVdF を重量比 8:1:1 で混練

し、カーボンペーパーに塗布して作製した。

### 2.2 電解液の開発

環状酸化物として無水コハク酸 (SA) を用いた。電解液は、0.3M マグネシウム-ビストリフルオロメタン sulfonium イミド (MgTFSI) と 1.2M SA をトリグリム (G3) に溶解して作製した (特開 2017-022024)。

### 2.3 Mg 合金負極の開発

Cu 添加 Mg 合金は、所定量の Mg と Cu を溶解・鋳造し、0.4mm まで圧延して作製した。この合金の SA 添加 G3 電解液中での電気化学挙動は、3 極式ピーカーセルを用いて評価した。

### 2.4 電池セルの製造・評価

ラミネートセル用治具に開発した NVO 正極、SA 添加 G3 電解液、Cu 添加 Mg 合金を配置し、電池セルを構成した。この電池セルの充放電挙動を測定した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 正極の開発

TgDTA による分析の結果、350°C まではゲル構造が維持されることが示唆された。これによりゲル構造を維持したまま遊離水除去 (260°C 以上焼成) が可能であると推察された。

### 3.2 電解液の開発

SA 添加 G3 電解液中での純 Mg の 35°C における酸化還元挙動を分析した。SA を添加しないと、還元側の電位がサイクルとともに低下するが、SA を添加すると、フラット電位が維持された。SA を添加することにより室温付近で純 Mg が安定して酸化還元することが示唆された。

### 3.3 Mg 合金負極の開発

Cu 添加 Mg 合金の SA 添加 G3 電解液中での酸化還元挙動を図 1 に示した。汎用的な AZ31 (Al : 3%、Zn : 1%) は、電流密度を上げると、還元電位

が低下した。これは抵抗の増大を示唆しており、電解液が分解したことが推察された。一方、CZ31 (Cu: 3%, Zn: 1%) は電流密度をあげてもフラット電位が維持された。安定して充放電するためには、このフラット電位が維持される必要があり、CZ31 は AZ31 の 6 倍の電流を印加できることが示唆された。CZ31 は、Mg<sub>2</sub>Cu 粒子が多数存在し、高い表面積を有する。このため、高い電流密度においてもフラット電位が維持されたと推察された。

### 3.4 電池セルの評価

NVO 正極、SA 添加 G3 電解液、Cu 添加 Mg 合金からなる電池セルの 35°Cでの充放電極曲線を図2に示した。容量 150mAhg<sup>-1</sup>で 50 サイクル安定して充放電した。この結果に基づき、ラミネートセルを製造し、室温付近で蓄電池動作することを確認した。

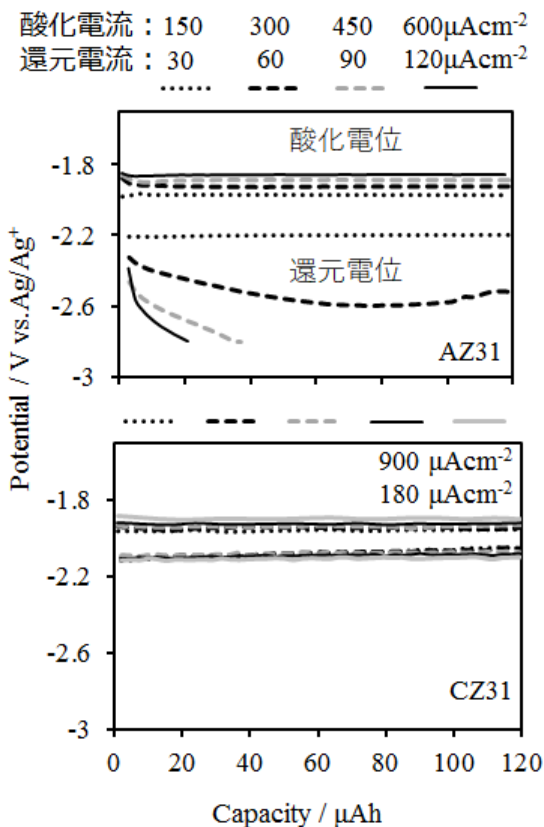


図1 Mg合金の酸化還元挙動  
(W: AZ31 or CZ31, C: 活性炭電極,  
R: Ag, 電解液: 0.3M MgTFSI+  
0.6M SA/G3)

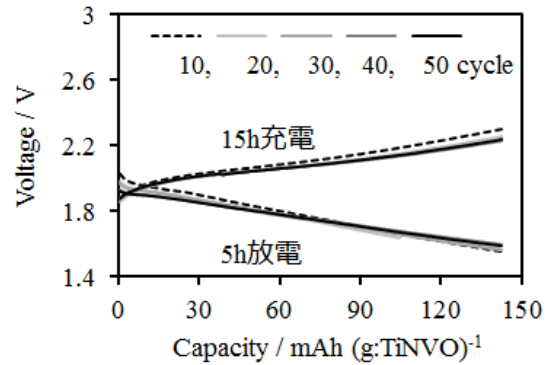


図2 CZ31-NVOの充放電曲線

## 4 まとめ

### 4.1 正極の開発

バナジウムキセロゲルにアンモニア挿入することにより、高温焼成可能で、ゲル構造維持したまま遊離水を除去できた。

### 4.2 電解液の開発

グライム系電解液に SA を添加することにより室温付近で Mg が安定して酸化還元した。

### 4.3 Mg 合金負極の開発

Cu 添加 Mg 合金は汎用合金に比べて、充電時間が 1/6 になる可能性を見出した。

### 4.4 電池セルの製造・評価

開発した要素技術から構成した電池セルは、室温下で、容量 150mAhg<sup>-1</sup>、50 サイクル安定して充放電した。

今後は、用途探索を行い、各仕様に応じて要素改良およびセル製造技術を開発し、Mg 蓄電池の実用を目指す。

#### 参考文献

- 1) P. Novák and J. Desilvestro, *J. Electrochem. Soc.* **140**, (1993) 140.
- 2) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, *Nature*, **407**, (2000) 724.
- 3) D. Imamura and M. Miyayama, *Solid State Ionics*, **161**, (2003) 173.

- 4) Q.DucTruong, M. K. Devaraju, I. Honma, *J. Power Sou.*, **361** (2017) 195.
- 5) N. Ishida, R. Nishigami, N. Kitamura, Y. Idemoto, *Chem. Lett.*, **46** (2017) 1508.
- 6) T. D. Gregory, R. J. Hoffman, R. C. Winterton, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1990) 775.
- 7) D. Aurbach, H. Gizbar, A. Schechter, O. Chusid, H. E. Gottlieb, Y. Gofer, I. Goldberg, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A115.
- 8) Y. Gofer, O. Chusid, H. Gizbar, Y. Viestfrid, H. E. Gottlieb, D. Aurbach, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** (2006) A257.
- 9) Y. Orikasa, T. Masese, Y. Koyama, T. Mori, M. Hattori, K. Yamamoto, T. Okado, Z.D. Huang, T. Minato, C. Tassel, J. Kim, Y. Kobayashi, T. Abe, H. Kageyama, Y. Uchimoto, *Sci. Rep.* **4** (2014) 5622.
- 10) M. Matsui, H. Kuwata, D. Mori, N. Imanishi, M. Mizuhata, *Frontiers in chemistry*, **7** (2019) 7.