

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05500

研究課題名(和文) 電極/電解質界面制御に基づく新規マグネシウム二次電池の創製

研究課題名(英文) Development of Magnesium Rechargeable Battery Based on Electrode/electrolyte Interface Reaction Analysis

研究代表者

折笠 有基 (Orikasa, Yuki)

立命館大学・生命科学部・准教授

研究者番号：20589733

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,900,000円

研究成果の概要(和文)：マグネシウム二次電池は次世代二次電池の候補の一つとして期待されているが、二価のイオンであるマグネシウムイオンは固体内拡散が難しく、現状では室温で動作可能な正極材料が限られている。本研究では、炭素と活物質微粒子の複合体を形成させることで、安定なマグネシウムイオン挿入脱離が進行することを見出した。この材料の反応機構を解析した結果、マグネシウムイオンの挿入脱離反応が中距離的な周期構造を保ったまま、進行していることが明らかになり、入出力密度が小さい多価カチオン二次電池の欠点を克服可能な、新規電極設計指針を開拓した。

研究成果の概要(英文)：Magnesium rechargeable batteries are expected as one of the candidates for next-generation batteries. However, magnesium ions, which are divalent ions, are difficult to diffuse in solids, and at present, there are no positive electrode materials comparable to lithium-ion battery electrodes. In this study, by using composite structure between carbon and active nano-materials enables stable magnesium ion insertion/extraction. Analysis of the reaction mechanism in the composite electrode, during magnesium ion insertion/extraction reaction, the middle range of ordering structure is maintained, which contributes the good cycle performance. We have developed a new electrode design guideline that can overcome the drawbacks of the multi-valent battery electrode.

研究分野：電気化学

キーワード：二次電池 マグネシウム 電極/電解質界面

1. 研究開始当初の背景

近年の環境・エネルギー問題に対する関心の高まりとともに、蓄電デバイスは電気自動車等の動力源、自然エネルギーの有効利用のための電力貯蔵媒体としての応用が期待されている。現状最も普及しているリチウムイオン二次電池のエネルギー密度はほぼ限界に近づいている。蓄電デバイスの設計指針を数十年規模で考えた場合、抜本的にリチウムイオン二次電池をベースとした従来の設計思想を換える必要がある。これまでに、数十年後に実用される革新的な蓄電デバイスとして提案されてきたのは、金属-空気二次電池、リチウム-硫黄二次電池、多価金属二次電池である[R. V. Noorden, *Nature*, **507**, 26 (2014).]. いずれのデバイスも理論上の性能は既存のリチウムイオン二次電池を凌駕するものであるため、世界規模での開発競争が激化している。しかし、ここ十年来の研究開発の成果として共通に認識されることはいずれのデバイスについても、数多くの問題点を克服しないと、実用への道筋が見えない点である。つまり、蓄電デバイスの「開発」であっても、基礎学理の構築、反応原理に基づいた材料設計が重要であり、この点こそ、学術研究として大きな価値が存在するものである。

提案されている蓄電デバイスの中でも、稀少資源で安全性に課題があるリチウムを用いないマグネシウム二次電池は潜在的なポテンシャルが大きい。リチウム金属は標準電極電位が単体で最も低い金属であり、単位重量当たり、単位体積当たりの理論容量も大きい。もし負極として使用できれば、非常に高いエネルギー密度を有する電池が実現できるが、充電時にリチウム金属が樹枝状に析出する(デンドライト)問題を長年解決できていない状況である。一方、リチウム金属と遜色ないエネルギー密度が期待できるマグネシウム金属は、高い理論容量、体積容量を有し、比較的卑な標準電極電位を示すため、高エネルギー密度電池となることが期待される。エネルギー密度だけでなく、リチウムイオン二次電池で課題となる資源的節約、安全性についても有利である。マグネシウムはリチウムより埋蔵量が豊富であり、融点が650 °Cであり、リチウム金属(180 °C)、ナトリウム金属(98 °C)などと比べて非常に高い。また、マグネシウム金属の電析反応はデンドライトが生成しないため、マグネシウム金属負極を用いた二次電池は高い安全性も期待できる。以上の理由から、マグネシウム二次電池は次世代電池の候補として盛んに研究が行われ、2000年にAurbachらが Mo_6S_8 正極とグリニアル電解質の組み合わせを報告してから[D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, *Nature*, **407**, 724-727 (2000).].、ここ十数年で研究報告例が増加している。マグネシウム金属負極を用

いた二次電池は高いエネルギー密度を有する次世代電池となる可能性があることが分かるが、2価のマグネシウムイオンが強いルイス酸であるために、ルイス塩基であるアニオンと強い相互作用を示し、適当な有機溶媒に溶解させた電解液の作製が難しい(可能だとしても多価イオンと強い配位結合をするハロゲンイオンの存在が不可欠であるため、電位窓や材料の腐食・安全性の問題が解決出来ない)。また、多価イオンを利用するためにリチウムイオン電池のようなホスト材料を負極、正極ともに用いると、それらの中を多価イオンが移動する速度が強い静電場を受け、すみやかな充放電反応が進行しない。そのため、これらの電池を構築するためのハードルは高く、実用化には至っていない。

2. 研究の目的

研究代表者は、これまでに、従来型の設計思想である、クラスター構造を有する正極材料とグリニアル系電解質の組み合わせ(容量が低く、実用化が困難)ではなく、実用化が可能な、強固な骨格構造を有するポリアニオン化合物正極と安定な無機塩+エーテル溶媒電解質の組み合わせが利用可能であることを初めて見いだした[Y. Oriksa, T. Masese, Y. Koyama et al., *Sci. Rep.*, **4**, 5622 (2014)]。しかしながら、どのような反応機構により、この組み合わせが有効であるか、統一的に適用可能な見解を見いだせてはいない。詳細な反応機構をベースに、マグネシウム二次電池の設計指針を構築することが必要である。蓄電デバイスの反応場は電極/電解質ヘテロ界面である。このため、ヘテロ界面での反応機構を理解し、最適な界面設計を行うことが、トライ&エラーによらない、基礎的な学理に基づく蓄電デバイスの設計につながる。本研究では、マグネシウム二次電池におけるヘテロ界面の反応機構を解明し、高速反応が期待できる界面制御手法を開拓し、マグネシウム二次電池の実用へつながる、多電子反応系ヘテロ界面の材料設計指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

正極/電解質界面を解析するためにはリチウムイオンとマグネシウムイオンの両キャリアイオンの挿入脱離が可能なモデル正極が必要である。モデル正極にはリチウムイオン挿入脱離反応時の挙動が広く研究されており、かつ電気化学的なマグネシウムイオンの挿入脱離が可能であると報告されているオリビン型 FePO_4 を用いた。このホスト構造にリチウムイオン、マグネシウムイオンを挿入・脱離させたときの反応機構を欠陥・電子構造・局所構造を検討できるX線吸収分光法および、結晶構造を解析可能なX線回折法(XRD)を適用させ、シンクロトロン放射光を用いて行った。放射光測定は界面の情報抽出するために高い輝度と平行性の良いX

線が必要なため、必須である。本研究で研究対象とする FePO_4 は、キャリアイオンの挿入脱離に応じて、Fe の平均価数が変化する。そこで、化学組成の変化を X 線吸収端近傍構造 (XANES) から検討し、バルク構造と何が異なっているかを明らかにした。同時に、欠陥構造特有の局所構造について、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) から検討した。負極/電解質界面の計測は軟 X 線を用いた XAS により行った。軟 X 線の侵入領域が狭い特長を活用し、負極側から軟 X 線 XAS を計測することにより、Mg 析出時のヘテロ界面の情報を直接的に観測した。以上は、特にマグネシウム析出時に測定を行い、律速過程の支配要因を検討した。さらに、マグネシウムイオンは固体内拡散が極めて遅いことが想定されるため、高温条件下でのマグネシウムイオン挿入挙動を解析し、界面制御を行った。

4. 研究成果

(1) 正極における充放電反応解析

オリビン型の結晶性を有する FePO_4 をマグネシウムイオンの挿入・脱離反応を 25、55、160 で実施した。25 ではマグネシウムイオンの挿入反応がほとんど進行しなかったが、55 では、 Mg_xFePO_4 に対して $\text{Mg}_{0.40}$ 分が挿入され、充電側では $\text{Mg}_{0.27}$ 分が脱離した。充電容量 (141 mAh/g) に対し放電容量 (96 mAh/g) が小さいことから、マグネシウムイオンの脱離反応は挿入反応よりも起こりにくいと考えられる。また、充放電サイクルを繰り返すと、劇的な容量減少が確認された。以上から、 FePO_4 結晶中の空きサイトに、一旦マグネシウムイオンが挿入されると、2 価の強い相互作用のため、そのサイトから脱離させる障壁が高く、サイクル劣化につながっていると考えられる。マグネシウムイオンの挿入過程での、開回路電位測定の結果、電位が連続的に変化することが判明した。そのため、マグネシウムイオンの挿入反応はホスト構造中への単相反応により進行している。また、挿入反応初期と脱離反応末期では、電極電位に大きな乖離があることから、挿入・脱離過程において、相変化が進行していることが示唆される。さらに、充放電反応で、大きな分極が発生することが観察され、これは、電極・電解質界面の相間イオン移動および固体内拡散の大きな活性化エネルギーが原因であると推定される。反応律速因子解明のため、作動温度を 160 に上げ、充放電測定を実施した。その結果、大きな分極の改善には至らず、サイクル特性は 55 よりも低下した。また、挿入時と脱離時での開回路電位はどの組成でも一致しなかった。つまり、マグネシウムイオンの挿入・脱離にともなう構造の不安定化がより顕著に進行しているものと推定される。X 線回折測定の結果、55 でのサイクルに伴うピーク強度の減少かつブロード化が認められ、不安定な脱離反応が結晶性を低下させて、 FePO_4 ホスト構造の破壊につな

がると考えられる。充電過程では $\text{Mg}_{0.2}\text{FePO}_4$ 、 $\text{Mg}_{0.4}\text{FePO}_4$ のピークパターンは初期状態の FePO_4 と変わらず、ピークが低角度側にシフトした。このことから 55 におけるマグネシウムイオン挿入過程ではオリビン型 FePO_4 が骨格構造を保ったまま格子定数が増大していると考えられる。その一方で、160 での充放電反応では、二相反応で進行することが確認され、サーコブサイド構造が新たに生成していることが確認された。以上から、室温近傍での安定なマグネシウムイオンの挿入脱離反応を実現するためには、反応が遅く、さらに不安定である相変化を界面制御により改善する必要があることを確認した。

(2) 負極におけるマグネシウム析出反応の解析

マグネシウム無機塩をエーテル系有機溶媒に溶解した電解質において、マグネシウム金属の析出溶解が可能な系と不可能な系を取り上げて、電解質バルクの溶媒和構造、マグネシウム析出反応時の電極/電解質界面その場観測を通してマグネシウム二次電池負極の反応機構解明を行った。 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ を電解質塩として用いた測定では、マグネシウム析出・溶解が起こらない電解液は $\text{Mg}(\text{TFSA})_2/2\text{-MeTHF}$ 溶液、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2/\text{triglyme}$ はマグネシウム析出・溶解が可能な系であることが分かった。さらに、これまでに報告されているマグネシウム電解液のモデルとして、 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ 溶液とし、電解質構造と界面析出挙動を解析した。ラマン分光では glyme 系溶媒を用いた電解液においてはマグネシウムイオンと TFSA アニオンとのインタラクションがなく、またマグネシウムイオンと glyme 系溶媒が錯体を形成していることを確認した。一方、マグネシウム析出が不可能な $\text{Mg}(\text{TFSA})_2/2\text{-MeTHF}$ 溶液はマグネシウムイオンと TFSA アニオンが強い相互作用を有していることが明らかとなった。マグネシウム析出溶解反応における電子/局所構造を解析可能な軟 X 線その場 X 線吸収分光法を開発し、In situ XAFS 測定からマグネシウム析出する要因は、マグネシウムイオンと TFSA アニオンがインタラクションしているかどうかの影響していることを明らかにした。電解質バルクの溶媒和構造からはマグネシウムイオンとアニオンの配位状態がマグネシウム析出の支配要因であることを明らかにした。また、軟 X 線その場 X 線吸収分光法からは、マグネシウム析出可能かどうかは電解質バルクの時と同様にマグネシウムイオンとアニオンの配位状態が影響していることを明らかにした。

(3) 界面制御による電極材料の設計

これまでの知見を生かして、安定なマグネシウムイオンの挿入脱離反応を実現する界面設計を行った。安定なマグネシウムイオンの挿入脱離反応の実現と、反応が遅い相変化、固体内拡散を克服するために、10 nm 程度の粒子が安定に存在可能な明確な回折ピーク

をもたない FePO_4 とカーボン複合体を合成した。この材料を正極材料へ適応した結果、初回放電後は可逆な充放電容量が観測され、マグネシウム基準で約 2.5 V の電位で、130 mAh/g の容量を室温付近、レート 1/20C の作動で実現した。マグネシウムイオンの固体内拡散はリチウムイオンと比べて非常に遅く、これまでに数多く報告されている正極材料は一般に高温動作と低レート作動が必要であった。今回の界面制御により、初めて 2V 以上の電位での室温作動を実現可能にしたと言える。

マグネシウムイオン挿入脱離に伴う電荷補償メカニズムを X 線吸収分光法により解析した。放電反応・充電反応により、それぞれ、Fe K 殻の吸収端位置が低エネルギー側および高エネルギー側にシフトした。一般に遷移金属の価数に対応し、低価数ほど低エネルギー側に吸収端がみられる。放電反応によりマグネシウムイオンが挿入した結果、電気的中性条件を Fe イオンの還元により保っていることが明らかになった。充電反応では Fe イオンの酸化が進行しており、マグネシウムイオン挿入前のスペクトルと重なっている。つまり、マグネシウムイオンの挿入脱離による、Fe イオンの価数変化は可逆であり、これが高いサイクル特性につながっている。結晶性が低いため、XRD による解析が困難である。そのため、マグネシウムイオンの挿入脱離に伴う宿主構造の局所構造変化を EXAFS により解析した。オリビン構造の LiFePO_4 と FePO_4 の変化と比べると、原子間距離の変化は小さく、局所歪みの変化は大きい。オリビン構造では二相反応が進行するため、それらの格子定数の違いにより、大きな Fe-O 結合距離の差が生じるが、今回の界面制御で作製した材料では相分離を伴わないため、原子間距離の変化が小さいと推定される。一方で、単相反応が進行するため、マグネシウムイオンを挿入すると、マグネシウムイオンはリチウムイオンに比べて電荷密度が大きいことから、宿主構造中のアニオンとカチオンとの局所的なクーロン相互作用が大きいことが予想される。そのため FePO_4 中のマグネシウムイオン挿入サイト周辺で局所的に歪みが大きくなっていることが予想される。このように XAS によりマグネシウムイオンの挿入脱離時における可逆的な電子構造変化・局所構造変化が示されたことから、 FePO_4 - カーボン複合体ではその構造を保ったままマグネシウムイオンの可逆的な挿入脱離が行える宿主構造であることが示唆された。以上から界面制御によって、これまでは困難であったマグネシウムイオン固体内拡散の実用可能性を拡大することに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 8 件)

R. Matsui, M. Katayama, Y. Inada, Y. Orikasa, "Charge-Discharge Property of Non-Stoichiometric Lithium Iron Silicate", *ECS Transactions*, 査読有り, **80**, 111-116 (2017), doi: 10.1149/08010.0111ecst.

T. Mori, Y. Orikasa, K. Nakanishi, C. Kezheng, M. Hattori, T. Ohta, Y. Uchimoto, "Discharge/charge reaction mechanisms of FeS_2 cathode material for aluminum rechargeable batteries at 55 °C", *J. Power Sources*, 査読有り, **313**, 9-14 (2016), doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.062.

T. Mori, T. Masese, Y. Orikasa, Z.D. Huang, T. Okado, J. Kim, Y. Uchimoto, "Anti-site mixing governs the electrochemical performances of olivine-type MgMnSiO_4 cathodes for rechargeable magnesium batteries", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有り, **18**, 13524-13529 (2016)., doi: 10.1039/C6CP00448B.

〔学会発表〕(計 12 件)

Y. Orikasa, "Current Stage of Positive Electrode for Magnesium Rechargeable Battery", International union of materials research society-International conference of advanced materials (IUMRS-ICAM) 2017 (2017)

R. Matsui, J. Furutani, K. Yamanaka, K. Nakanishi, M. Katayama, Y. Inada, T. Ohta, Y. Orikasa, "Charge-discharge Mechanism of Nonstoichiometric Lithium Iron Silicate", 232nd ECS Meeting (2017)
Y. Orikasa, Y. Uchimoto, "Magnesium Rechargeable Battery using Polyanion Compound Cathode and Ether-Based Electrolyte", 1st International Symposium on Magnesium Batteries (2016)

〔図書〕(計 1 件)

境 哲男(監修)、「ポストリチウムに向けた革新的二次電池の材料開発」、エヌ・ティー・エス(2018), 372 ページ, 担当 221-233 ページ

〔産業財産権〕

該当無し

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.rits-electrochemistry.com/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

折笠 有基 (ORIKASA, Yuki)
立命館大学・生命科学部・准教授
研究者番号：20589733