

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14759

研究課題名（和文）高出力型Mg<sup>2+</sup>電池に適した新規異種イオン混合型電解液の開発研究課題名（英文）Electrolyte design for ultra-fast cathode reaction in Mg<sup>2+</sup> rechargeable batteries

研究代表者

近岡 優（Chikaoka, Yu）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：00908626

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、資源性の高いポストLi+電池に着目し、室温下での高速充放電（2時間程度）を可能とするMg<sup>2+</sup>電池の創製に向けた新規異種イオン混合型電解液の開発を目指した。特に、「キャリアイオン種（Mg<sup>2+</sup>）とは異なるイオン種を混合した異種イオン混合型電解液」として、4級アンモニウム塩（SBPBF<sub>4</sub>）を混合した電解液設計に着目した。その結果、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンを用いた異種イオン混合型電解液では、他のアニオン（PF<sub>6</sub><sup>-</sup>やTFSA<sup>-</sup>）を混合した系よりも正極反応速度が向上し、充放電時間を従来系の20時間から2時間程度まで短縮することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、ポストリチウムイオン電池として期待されるMg<sup>2+</sup>電池の正極反応を高速化する電解液設計が開拓され、実用化に向けた基盤が構築されたと考える。また、開発した異種イオン混合型電解液は他のポストLi+電池（Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>等）においても同様に性能が向上する傾向を見出しつつあり、社会的・学術的な波及効果が大いと考えられる。さらに、これまで体系的に理解されていなかった電解液のアニオン種と正極反応速度の関連性を解明する足掛かりとして、本研究がその理論構築の一助になることが期待される。

研究成果の概要（英文）：We developed dual-salt electrolytes consisting of a conventional magnesium salt ([Mg(TFSA)<sub>2</sub>]) and quaternary ammonium salts (SBPB<sub>4</sub>, SBPPF<sub>6</sub>, and SBPTFSA) for realizing ultrafast cathode reaction in Mg<sup>2+</sup> rechargeable batteries. The charge-discharge test revealed that the dual-salt system (0.5 M Mg(TFSA)<sub>2</sub> + 1.0 M SBPBF<sub>4</sub>) showed a high capacity (150 mAh g<sup>-1</sup> at 0.5C-rate) at room temperature. Furthermore, detailed analyses based on Raman and molecular dynamics simulations indicate that the [Mg<sup>2+</sup>-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] structure with multiple coordinated anions is a key point in enhancing the Mg<sup>2+</sup> insertion/extraction reaction at the cathode.

研究分野：電気化学

キーワード：電解液 Mg<sup>2+</sup>電池 溶液構造 ポストリチウム電池

### 1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの蓄電や電気自動車など Li<sup>+</sup>電池を筆頭とする蓄電デバイスの需要が高まる中、資源の偏在性やコスト等からポスト Li<sup>+</sup>電池の開発が求められる。代替のイオンキャリアとしては Na<sup>+</sup>や Ca<sup>2+</sup>等が挙げられるが、Mg 金属を負極として用いた Mg<sup>2+</sup>電池では金属負極の理論体積エネルギー密度が高く (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>電池の約 2~4 倍)、反応電位が比較的低いことから、高エネルギー密度化が期待できる。さらに Mg はクラーク数が 8 位と資源が豊富 (低コスト) であり、充放電時にショートを引き起こす樹枝状の析出物が生じないことから高安全性・高サイクル特性型のポスト Li<sup>+</sup>電池として期待が高まる。

しかし、Mg<sup>2+</sup>電池ではキャリアとなる Mg<sup>2+</sup>の強いクーロン相互作用 (Li<sup>+</sup>の 2 倍) に起因して、室温下での高速充放電 (~1 時間程度) が困難であり (現時点では 20 時間程度)、蓄電デバイスとしての実用化が困難であった。正・負極材料に対する課題も数多くあるが、「電解液設計」は破壊的イノベーションが十分に達成されておらず、性能向上の余地が大きい。電解液設計の観点では、(1) 電解質塩の低解離性やイオン-溶媒間相互作用の増大によるイオン伝導度の低下、(2) 電極/電解液界面において律速となる遅い脱溶媒和反応、が解決すべき課題である。

これまで申請者は Li<sup>+</sup>電池系において、反応イオン種 (Li 塩) と異種イオンを混合したデュアルカチオン電解液を独自に開発することで、高イオン伝導度・界面反応高速化を目指してきた。具体的には異種イオンとして 4 級アンモニウム塩 (SBPBF<sub>4</sub>) やイオン液体 (EMIBF<sub>4</sub>) を混合することで、イオン伝導度向上 (2~3 倍, Fig. 1a) と、Li<sup>+</sup>電池材料を用いた高エネルギー密度型蓄電池 (電極厚み: 600 μm) における出力特性向上を達成した (Fig. 1b)。本研究により、従来の電解液設計にて注目されていた「反応イオン種の輸送能向上」ではなく、それらが低下した場合においても「異種イオンによるイオン伝導度向上」が高出力化に有効であることを明らかにした。上記アプローチを Mg<sup>2+</sup>電池系に拡張することが可能となれば、従来の Mg<sup>2+</sup>電解液系における課題を解決できると考えた。以上を踏まえ本研究では、学術的な問いを「異種イオン混合のアプローチにより高出力型 Mg<sup>2+</sup>電池用電解液は開発されるのか」と設定した。

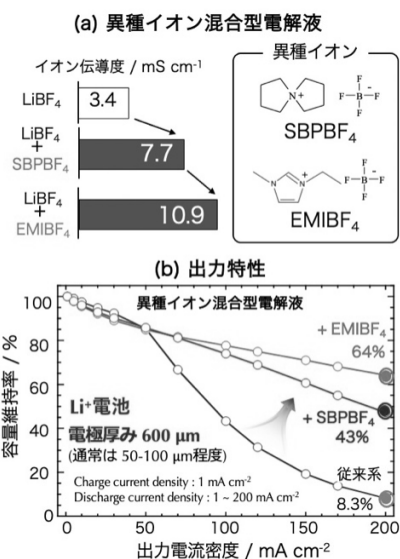


Fig. 1 異種イオン混合型電解液と出力特性

### 2. 研究の目的

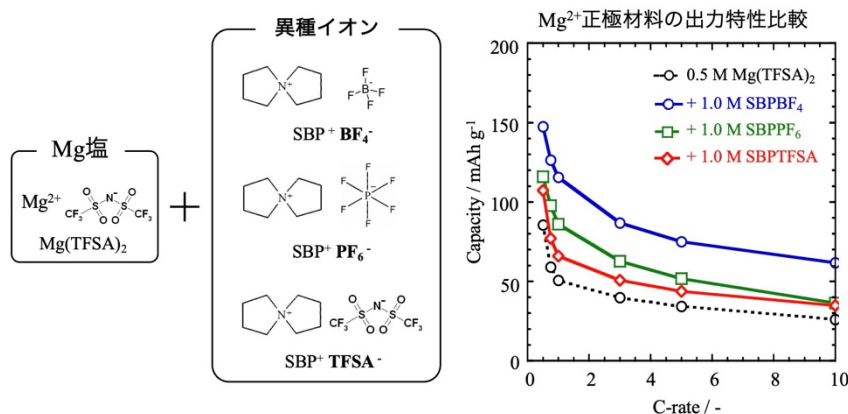
本研究では、室温下での高速充放電 (1 時間程度) を可能とする Mg<sup>2+</sup>電池の創製に向けた新規異種イオン混合型電解液の開発を目的とする。電解液分野におけるこれまでの研究から、「異種イオンの混合」はインサージョン系材料における電極/電解液界面の反応性を阻害し、出力特性が低下する例が報告される等、高出力化に対して不利に働くと考えられてきた。これに対し、申請者は混合する塩種や溶媒種を最適化することでイオン伝導度や界面反応性、出力特性が大幅に向上することを見出しつつある。しかし、「異種イオンの混合」のアプローチは、(1) 限られた電池系にしか適用されていないこと、(2) 分子レベルでの溶液構造が解明されていないことから、学理として体系化されたレベルには未だ至っていない。上記に対して本研究では、異種イオン混合のアプローチを実用化が求められる Mg<sup>2+</sup>電池の正極反応へと拡張し、溶液構造パラメータ (溶媒和数, 結合距離, 配向性など) と電気化学特性との関連性を分子レベルで明らかにする点で独創的である。

### 3. 研究の方法

電解液の調製では、Mg 塩として、マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (Mg(TFSA)<sub>2</sub>) を選択し、支持電解質として 5-アゾニアスピロ [4.4] ノナンテトラフルオロボレート (SBPBF<sub>4</sub>), SBPPF<sub>6</sub>, SBPTFSA を用いた。溶媒にはジメチルカーボネート (DMC) を用いて、種々の単塩系 (Mg(TFSA)<sub>2</sub>/DMC), 異種イオン混合系 (Mg(TFSA)<sub>2</sub> with SBPBF<sub>4</sub> or SBPPF<sub>6</sub> or SBPTFSA / DMC) 電解液を調製した。電解液調製は Ar 雰囲気下のグローブ BOX (露点 -70°C 以下) にて実施した。電極材料として FePO<sub>4</sub>/KB (ケッチェンブラック) 複合体、負極として過剰量の活性炭 (AC) を用いた 2 極式セルを構築した。電解液に浸したセルロースセパレータ (厚さ 35 μm) を用いて、FePO<sub>4</sub> 電極と AC 電極を含むラミネート型セルを構築した。充放電測定は、電位範囲を 1.5~3.5 V vs. Mg/Mg<sup>2+</sup> (-1.0~1.0 V vs. AC) で実施した。調製した電解液について、導電率計からイオン伝導度を測定した。また、Raman 分光測定と分子動力学シミュレーション、全散乱 X 線回折を用

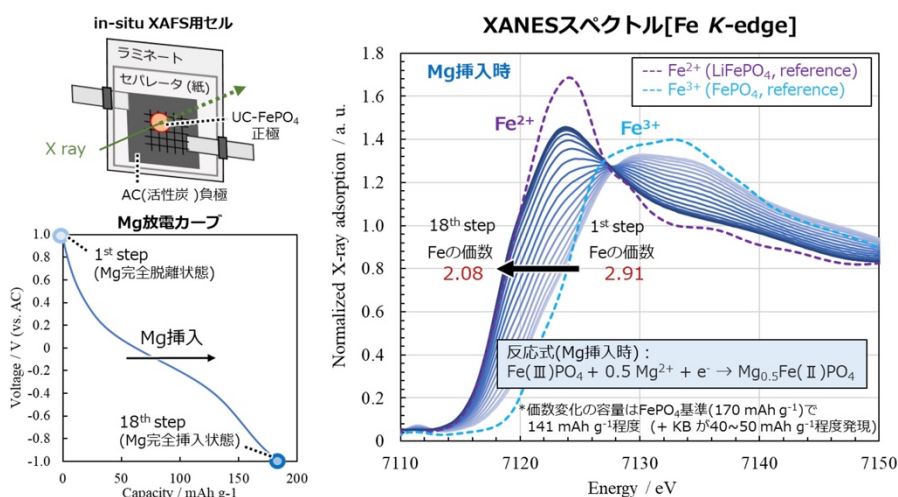
いて電解液の精密な溶液構造解析を実施した。さらに、 $Mg^{2+}$ の脱挿入反応を解析するため、 $FePO_4$ 正極のFe-K端におけるX線吸収微細構造(XAFS)測定を透過モード・室温下でin-situ測定した。

#### 4. 研究成果



**Fig. 2** 種々のアニオン種を用いた異種イオン混合型電解液(0.5 M  $Mg(TFSA)_2$  + 1 M SBPBF<sub>4</sub> or SBPPF<sub>6</sub> or SBPTFSA/ DMC)における $FePO_4$ 正極の出力特性

調製した電解液のイオン伝導度を測定した結果、異種イオン混合型電解液(0.5 M  $Mg(TFSA)_2$  + 1 M SBPBF<sub>4</sub> or SBPPF<sub>6</sub> or SBPTFSA/ DMC)は、単塩系電解液(0.5 M  $Mg(TFSA)_2$  / DMC)と比べ、イオン伝導度が  $2.9 \text{ mS cm}^{-1}$  から  $6\sim 8 \text{ mS cm}^{-1}$  に向上した。調製した電解液の充放電試験について $FePO_4$ 正極を用いて実施した結果 (Fig. 2)、0.5C-rate の発現容量を比較すると、単塩系(0.5 M  $Mg(TFSA)_2$ /DMC)では  $80 \text{ mA g}^{-1}$  程度であったのに対し、異種イオン混合系では  $100\sim 150 \text{ mA g}^{-1}$  程度まで向上した。特に、 $BF_4$ を混合した異種イオン混合系は他の $PF_6$ や $TFSA$ アニオンを混合した際よりも高い出力特性向上効果を示した。この結果は、いずれの異種イオン混合型電解液のイオン伝導度が同程度であることから、イオン伝導度の寄与よりもアニオン種の違いによる界面反応への寄与が大きいと考察した。



**Fig. 3** In-situ XAFS 測定による充放電時の $FePO_4$ 正極の価数変化 (異種イオン混合型電解液: 0.5 M  $Mg(TFSA)_2$  + 1 M SBPBF<sub>4</sub> / DMC)

異種イオン混合型電解液(0.5 M  $Mg(TFSA)_2$  + 1 M SBPBF<sub>4</sub> / DMC)において、 $Mg^{2+}$ 脱挿入が発現容量に寄与しているかを調査するため、in-situ XAFS を用いたFeの価数変化を評価した (Fig. 3)。本セルにおける充放電曲線は通常のラミネートセルで得られた結果と発現容量や充放電カーブの形状に関して大きな差異がなく、充放電が問題なく進行したと判断した。また、価数のリファレンスとして、 $LiFePO_4$ を2価、 $FePO_4$ を3価の基準としてカーブフィッティングと価数推定

を実施した。Mg<sup>2+</sup>挿入反応側の XAFS 測定結果から、初期の状態(1.0 V)では 3 価の Fe に近いカーブの形状をしており、フィッティング価数が 2.91 価と 3 価に近い状態であった。Mg<sup>2+</sup>の挿入反応の進行に伴って、2 価の Fe のスペクトルに近いピーク形状となり、最終的に-1.0V に到達した時点で 2.08 価まで価数が減少した。これらの反応が Mg<sup>2+</sup>の挿入反応に伴って進行すると仮定すると、FePO<sub>4</sub> + 0.41 Mg<sup>2+</sup> + 0.82 e<sup>-</sup> → Mg<sub>0.41</sub>FePO<sub>4</sub> という反応が生じていると考えられる。この充放電反応における FePO<sub>4</sub> 由来の発現容量は 135 mAh g<sup>-1</sup> であり、複合体として FePO<sub>4</sub> と同量存在する KB が 40 ~ 50 mAh g<sup>-1</sup> 発現するため、価数変化から計算された容量値(FePO<sub>4</sub> + KB: 175-185 mAh g<sup>-1</sup>)は実測の 177 mAh g<sup>-1</sup> と比較しても遜色がない。以上より、異種イオン混合型電解液では Mg<sup>2+</sup>の脱挿入が主な容量発現に寄与していると判断した。そのため、異種イオン混合系では、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンの支持電解質添加により、界面の Mg<sup>2+</sup>脱挿入反応を高速化しうる溶液構造に変化した可能性が示唆された。

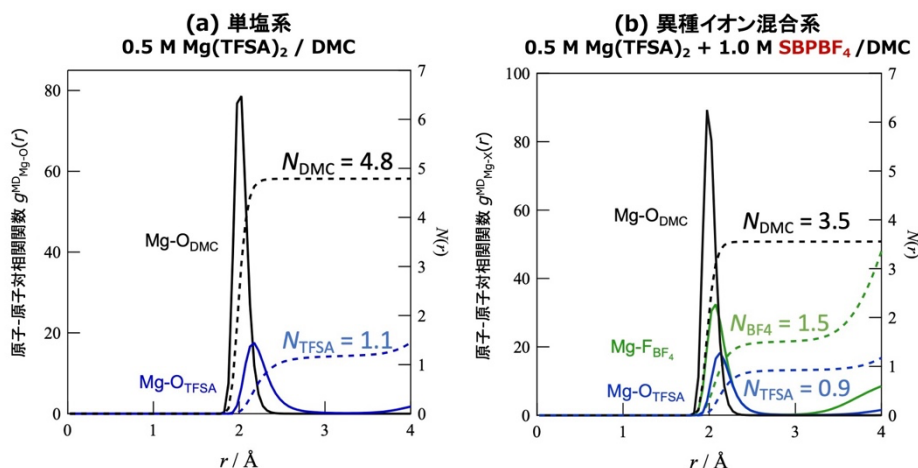


Fig. 4 (a) 単塩系 (0.5 M Mg(TFSA)<sub>2</sub>/DMC)、(b) 異種イオン混合型系 (0.5 M Mg(TFSA)<sub>2</sub> + 1 M SBPBF<sub>4</sub> / DMC)における Mg 原子周りの原子-原子対相関関数  $g^{\text{MD}}_{\text{Mg-X}}(r)$

異種イオン混合型電解液の精密な溶液構造を得るため、Raman 分光測定と分子動力学シミュレーションによって配位構造を解析した。まず、電解液の全散乱 X 線散乱から得た構造因子  $S(q)$  と差動径分布関数  $r^2[G(r)-1]$  を MD シミュレーション結果と比較した結果、実測と計算値がよく一致した。そのため、MD シミュレーションにより溶媒和構造を分子レベルで正確に評価できると判断した。MD によって得られた Mg 原子周辺の O 原子(DMC と TFSA)と F 原子(BF<sub>4</sub>)の原子-原子対相関関数  $[g^{\text{MD}}_{\text{Mg-X}}(r)]$  を Fig. 4 に示す。単塩系 (0.5 M Mg(TFSA)<sub>2</sub>/DMC)では、Mg-O<sub>DMC</sub> と Mg-O<sub>TFSA</sub> の両方で約 2.0 Å に強いピークが観測され、これは O 原子を介した最も近い Mg<sup>2+</sup>-DMC と Mg<sup>2+</sup>-TFSA の相互作用によると考えられた。積算配位数  $N_{\text{DMC}}$  と  $N_{\text{TFSA}}$  は、それぞれ 4.8 と 1.1 であり、Raman 測定から推定された配位数 ( $N_{\text{DMC}}=4.5$ ,  $N_{\text{TFSA}}=1.0$ )と一致した。したがって、単塩系の溶媒和構造は  $[\text{Mg}(\text{TFSA})_1(\text{DMC})_3]^+$  と推定された。SBPBF<sub>4</sub> 塩を含む異種イオン混合系 [0.5 M Mg(TFSA)<sub>2</sub> + 1.0 M SBPBF<sub>4</sub> / DMC] (Fig. 4b)では、2.0 Å に新しいピークが現れ、これは Mg 原子と F 原子の相関(BF<sub>4</sub>)に割り当てられた。単塩系と比較して、異種イオン混合系では  $N_{\text{DMC}}$  と  $N_{\text{TFSA}}$  の値が低く(それぞれ 3.5 と 0.9)、 $N_{\text{BF}_4}$  は 1.5 であったことから、溶媒和構造は  $[\text{Mg}(\text{TFSA})_1(\text{DMC})_{3-4}(\text{BF}_4)_{1-2}]^{0-1}$  と推定した。そのため異種イオン混合系電解液は単塩系と比較して、Mg<sup>2+</sup>に配位する TFSA や DMC が減少し、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>の配位が増加している可能性が示唆された。

上記の結果を踏まえて、異種イオン混合系電解液において FePO<sub>4</sub> 正極の出力特性が向上した結果を以下の様に考察した。まず、単塩系ではイオンサイズが大きい TFSA が正極界面に存在するのにに対し、異種イオン混合系ではよりイオンサイズが小さい BF<sub>4</sub> が正極界面に存在するため、Mg が正極界面に接近しやすくなる。その結果、表面電場の補助を受けやすくなることで Mg<sup>2+</sup>が正極に挿入される際の脱溶媒和・脱アニオンが高速化し、それにより高速な充放電を実現したと考察した。本研究で開発した異種イオン混合型電解液は Mg<sup>2+</sup>電池に適した正極反応を高速化しただけでなく、他のポスト Li<sup>+</sup>電池(Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>等)にも応用可能な電解液設計の開拓が期待できる点でも波及効果は大きい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chikaoka Yu, Nakata Naomasa, Fujii Kenta, Sawayama Saki, Ochi Riko, Iwama Etsuro, Okita Naohisa, Harada Yuta, Orikasa Yuki, Naoi Wako, Naoi Katsuhiko	4. 巻 -
2. 論文標題 Strategy for Ultrafast Cathode Reaction in Magnesium-Ion Batteries Using BF <sub>4</sub> Anion Based Dual-Salt Electrolyte Systems: A Case Study of FePO <sub>4</sub>	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.2c04182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 仲田 尚正, 近岡 優, 藤井 健太, 直井 和子, 直井 勝彦, 岩間 悦郎
2. 発表標題 Mgイオン電池用FePO <sub>4</sub> 正極の高速充放電を実現するDual-salt電解液の開発
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 矢嶋 拓己, 仲田 尚正, 近岡 優, 藤井 健太, 田代 智哉, 直井 和子, 直井 勝彦
2. 発表標題 多価イオン電池用dual-salt電解液のBF <sub>4</sub> -置換効果による正極反応高速化と溶液構造解析
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田代智哉, 近岡優, 岩間悦郎, 直井勝彦, 藤井健太
2. 発表標題 高エネルギーX線散乱およびMDシミュレーションによるデュアルカチオン電解液の分子レベル構造解析
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 仲田 尚正, 近岡 優, 直井 和子, 直井 勝彦, 岩間 悦郎
2. 発表標題 マグネシウムイオン電池用FePO4正極の 高速充放電を実現するDual-salt電解液の開発
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ(2022)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関