

マグネシウム金属負極蓄電池用高性電解質及び負極材

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 主任研究者 万代 俊彦

2022年6月16日

研究背景





自然エネルギー利用拡大



低価格·大容量·高安全性 な電池の開発が不可欠

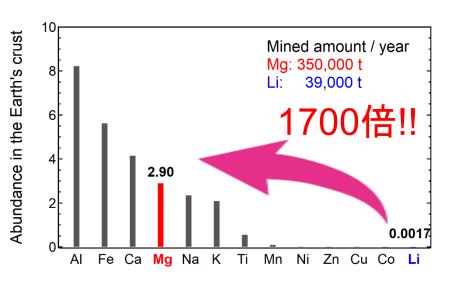


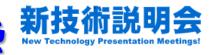
図. 地殻中の元素の存在度

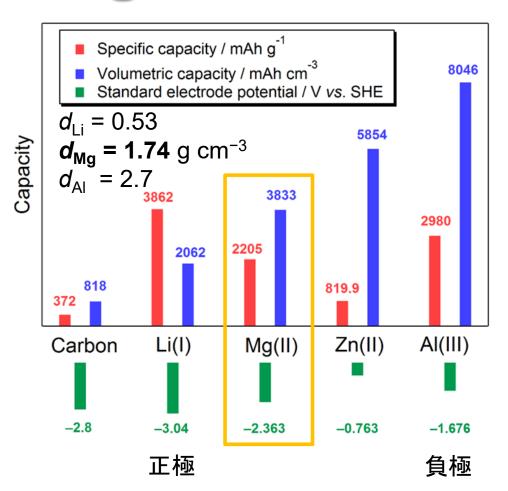
Metals	Price / \$ ton ⁻¹		
Li*	13,000		
Mg	2,530		
Zn	3,197		
Al	2,535		

Ref. Mineral commodity annual report 2019: *Li₂CO₃

Mg金属はAI金属と比肩する安価な負極材*

Mg金属負極蓄電池の潜在性能

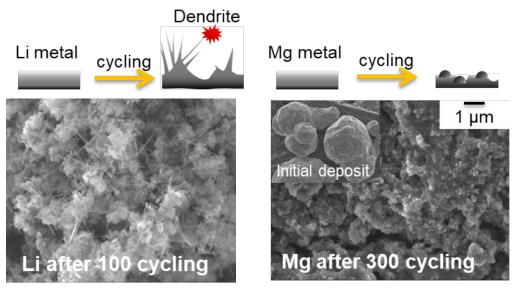




LIB: (3.7 V-**140** Ah/kg || Carbon(Li))

→200 Wh/kg

MB: $(2.5 \text{ V-}250 \text{ Ah/kg} \parallel \text{Mg-metal})$ $\rightarrow 300-350 \text{ Wh/kg}$



短絡の原因となるデンドライトが生成しづらい



空気中で不安定



Mg金属 空気中で安定

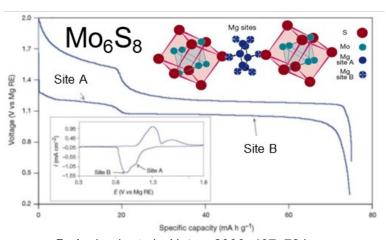
<u>(低価格·)大容量·高安全性</u>

を備えた蓄電池として有望

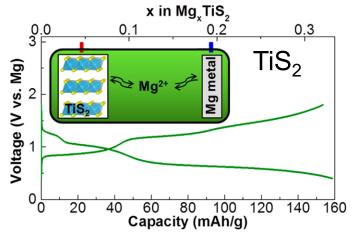
Mg金属負極蓄電池の3大課題



① 2価のMgイオンの円滑な脱挿入が可能な正極活物質は、作動電位が低い 硫化物(e.g. Mo₆S₈, TiS₂, CuS, etc.)以外に殆ど報告されていない。

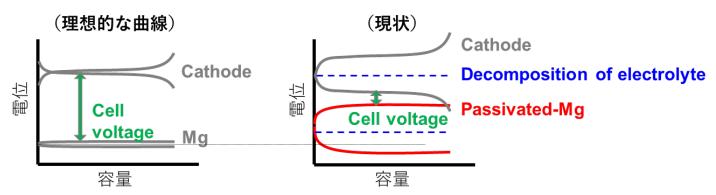


D. Aurbach et al., Nature 2000, 407, 724.



L. F. Nazar et al., ACS Energy Lett., 2016, 1, 297.

② マグネシウム金属を電析可能かつ、非腐食性で酸化耐性に優れる電解液が存在せず、高作動電圧の電池を作製することができない。

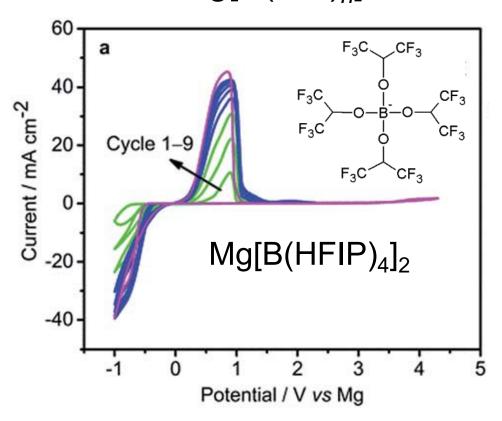


③ Mg金属電池に最適な負極の組成や組織構造が不明

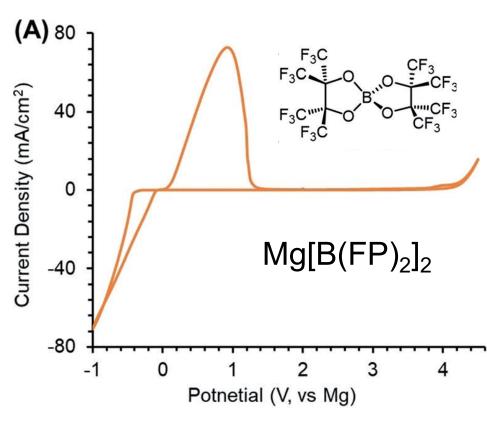
ホウ素系マグネシウム電解質



一般式: Mg[B(OR)_n]で表現される最有望電解質塩候補



Z. Z.-Karger et al., J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 10815.



J. Luo et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58, 6967.

極めて優れた電気化学的Mg析出溶解特性 高い耐酸化性: E_{ox} > 3.5 V 低腐食性

を備える

従来技術とその問題点

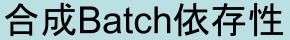
従来のホウ素系マグネシウム塩は水素化ホウ素マグネシウムMg(BH₄)₂を原料としているが、

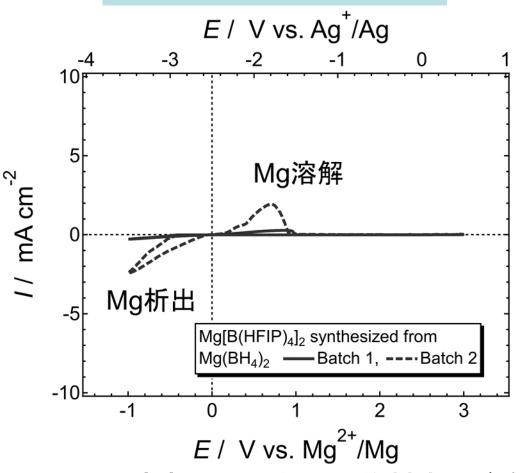
- ✓ 市販原料の純度が不十分であり、高純度化に 多大なコストがかかる
- ✓ 塩基性が高く、副反応を誘発する
- ✓ 上記2項を主因として、合成(生成物の電気化 学特性の)再現性に乏しい

等の問題があり、広く利用されるまでには至っていない。

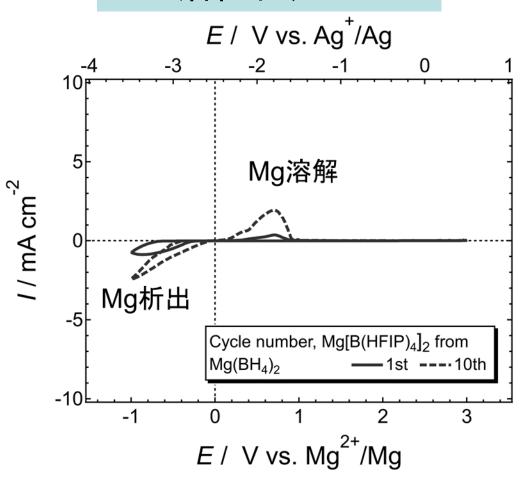


従来技術とその問題点 合成再現性に乏しい





活性化処理



生成物の電気化学特性が合成Batchの影響を顕著に受ける 十分な特性を発現するためにプレサイクルを要する

新技術の特徴・従来技術との比較***

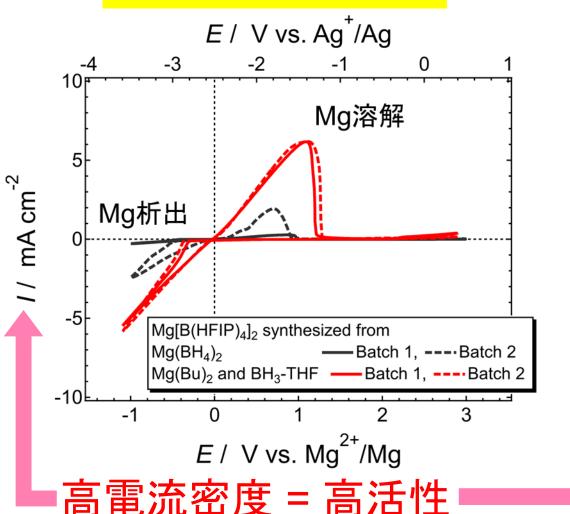
- ・従来技術の問題点であった $Mg(BH_4)_2$ に依らない、 新たな製法を開発した。
- 安価な原料、簡便な精製法により、高純度ホウ素 系マグネシウム塩を低コスト(カタログ価格にして 従来比約1/5)で大量合成可能になった。
- 電解液を要因とする課題の大半が克服され、多岐にわたる電極材料の性能評価が可能になった。 これをきっかけにマグネシウム金属電池の研究が劇的に進展した。

新技術の特徴・従来技術との比較

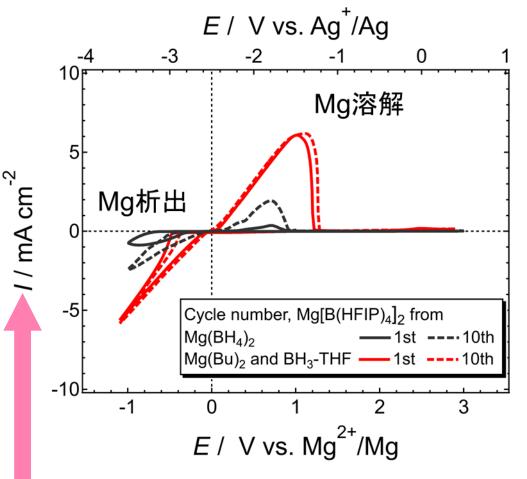
新技術説明会 New Technology Presentation Meetings!

高い再現性/プレサイクル不要/高活性

合成Batch依存性



活性化処理



T. Mandai, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12, 39135.

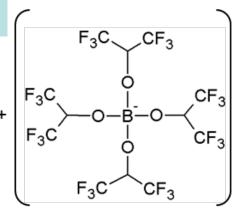
Mg[B(OR)_n]の合成経路



従来技術:水素化物によるアルコール分解

$$Mg^{2+} \left(\begin{array}{c} H \\ H \\ H \end{array}\right)_{2} + 8 \text{ Alcohol} \xrightarrow{DME} Mg^{2+}$$

 $Mg(BH_4)_2$ \$200 / g (in Japan) = \$11,000 / mol (assay 95%, limited stock) 超高額



 $Mg[B(HFIP)_4]_2$

精製: 濾別・ 再結晶 ✓ Yield

10~90%

新技術: Mg-B間のトランスメタル化反応

$$\frac{\text{Mg(Bu)}_2 + 2\text{BH}_3 \cdot \text{THF}}{\text{mg(HFIP)}_2 + 2\text{B(HFIP)}_3} + 8 \text{ Alcohol} \xrightarrow{\text{DME}} \text{Mg}$$

$$= \$1,200 \text{ / mol}$$

$$\frac{\text{Mg(HFIP)}_2 + 2\text{B(HFIP)}_3}{\text{Mg(HFIP)}_2 + 2\text{B(HFIP)}_3}$$

Mg/B源のコスト : 従来技術比1/9 $F_{3}C \longrightarrow CF_{3}$ $F_{3}C \longrightarrow CF_{3}$

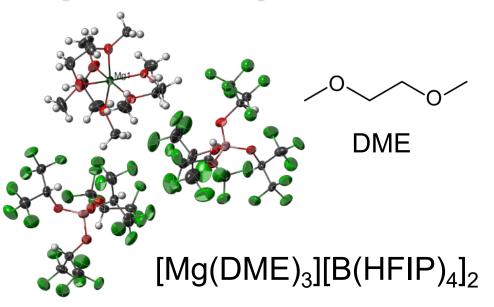
 $Mg[B(HFIP)_4]_2$

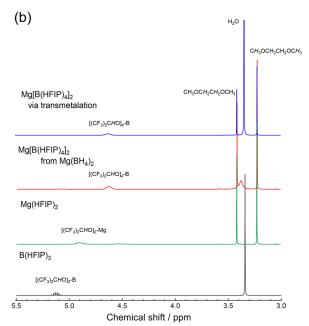
精製:溶媒洗浄·濾過 Yield~90%

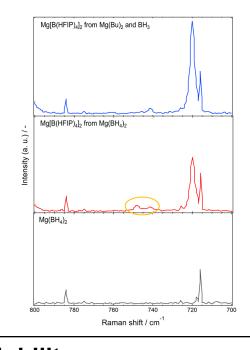
T. Mandai, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12, 39135.

(溶媒和)相互作用を利用した精製









_0	
0	

Solvent	Dielectric constant	DN	Solubility		
			$Mg(HFIP)_2$	$B(HFIP)_3$	$[Mg(DME)_3][B(HFIP)_4]_2$
Hexane	1.9	0	×	×	×
Toluene	2.4	0.1	×	×	×
1,4-Dioxane	2.2	14.8	Δ	0	×
THF	7.4	20	0	0	0
DME	7.7	20	0	0	0
Acetonitrile	38	14.1	0	0	0

洗浄・濾過で高純度化が可能

T. Mandai, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12, 39135.

マグネシウム金属負極



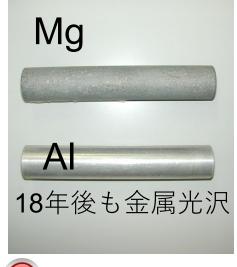


Mg

実用金属材料で最軽量 豊富な資源 高い比強度・比剛性 優れたリサイクル性







F

錆びやすい







加工性に乏しい

負極材としての検討事例が少ない

従来技術とその問題点

・従来Mg金属およびMg合金蓄電池の負極は、純Mgまたは金属間化合物が母相内に高密度に分散したMg合金である。

Mg金属やMg合金は自動車などの移動用構造部材への適応が多いことから、素材の大型化が要求され、薄肉化、箔化の要望が乏しく、本発明に関する従来技術が少ない。

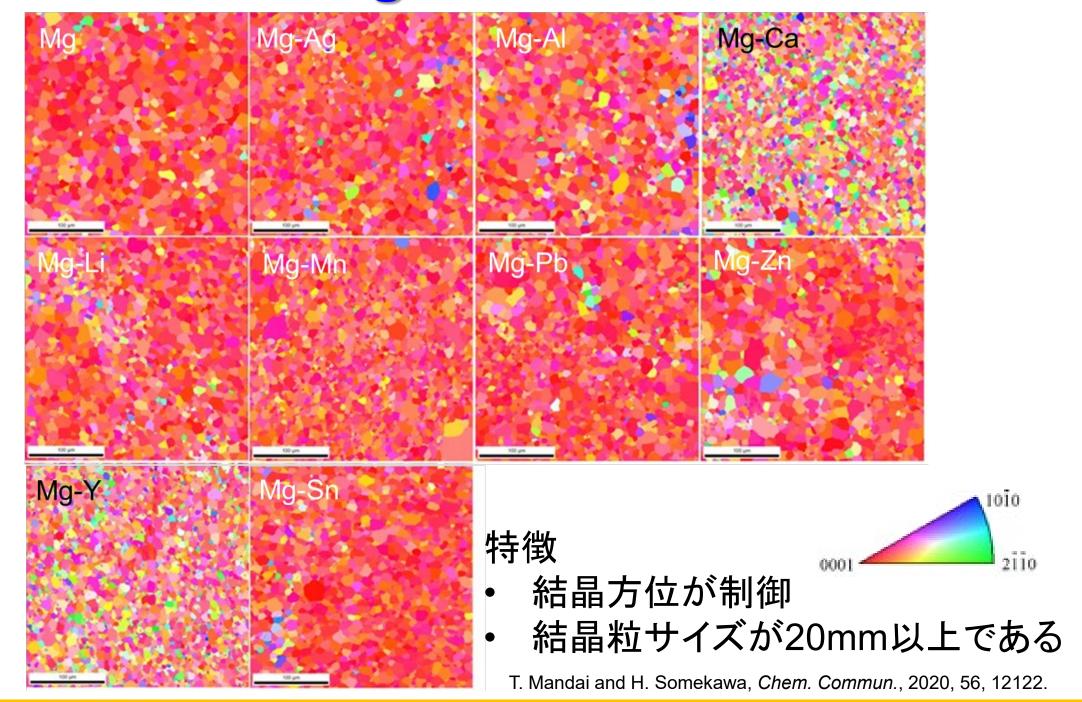
• 粒界偏析を活用したMg電池負極は存在しない

新技術の特徴・従来技術との比較 「新技術的

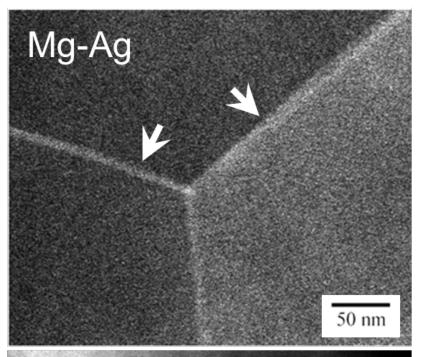
- 結晶方位が特定の方向に集積し、10µm以上の 結晶粒で構成された希薄二元系Mg合金である。
- 添加元素の濃度が1.0at.%以下であり、添加元素が結晶粒界に偏析しているため、母相はα-Mg単相である。

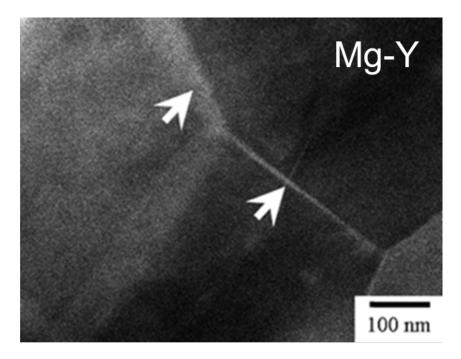
・上記特徴を持つ開発材は純Mg金属負極に比して 優れた電気化学特性を発現

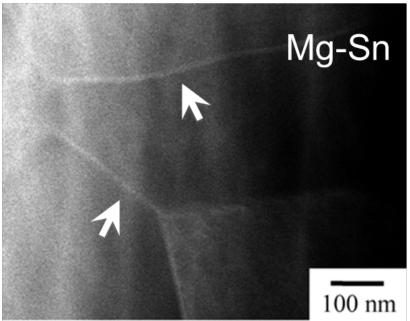
希薄二元系Mg合金の組織的特徴 Met Technology Presentation Meetings Met フェルス Met Met



希薄二元系Mg合金の組織的特徴 Met Technology Presentation Meetings Met フェストル Met フェストル





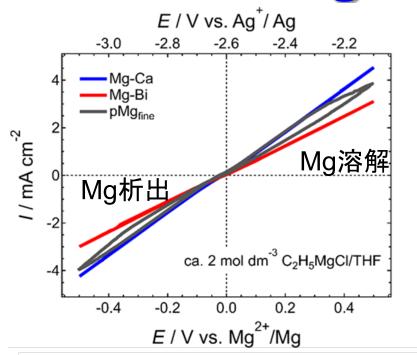


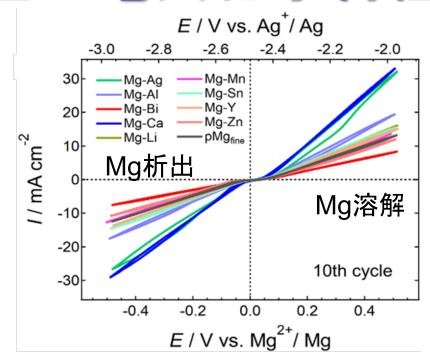
特徵

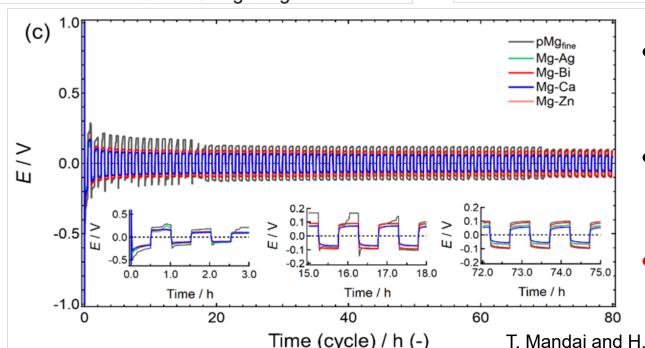
・添加した元素が粒界に偏析している(図中、白色部が偏析のエビデンス)

希薄二元系Mg合金の電気化学特性









極微量の異元素添加で 電気化学特性が変化

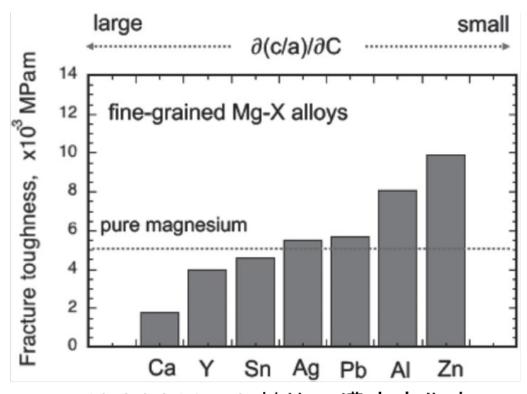
添加元素依存性を確認 (電解液依存性なし)

Ca添加で活性が飛躍的 に向上

T. Mandai and H. Somekawa, *Chem. Commun.*, 2020, 56, 12122.

高活性発現の要因考察





∂(c/a) / ∂C: c/a軸比の濃度変化率 = 格子不整合の程度を表現

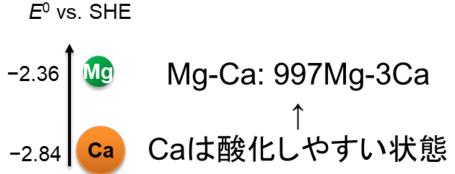
結晶格子の大きなCaは粒内・粒界で大きな格子不整合をもたらす

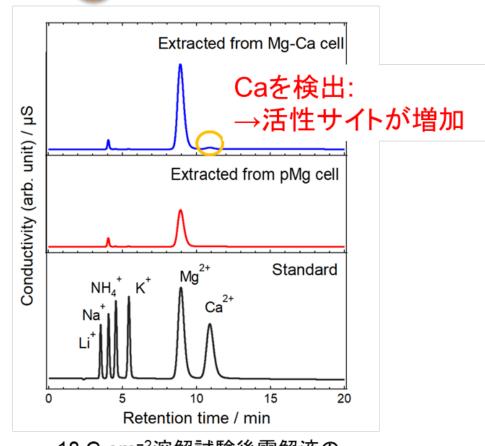


粒界破壊を助長

電気化学活性が向上

H. Somekawa, Mater. Trans., 2020, 61, 1.





18 C cm⁻²溶解試験後電解液の イオンクロマトグラフ

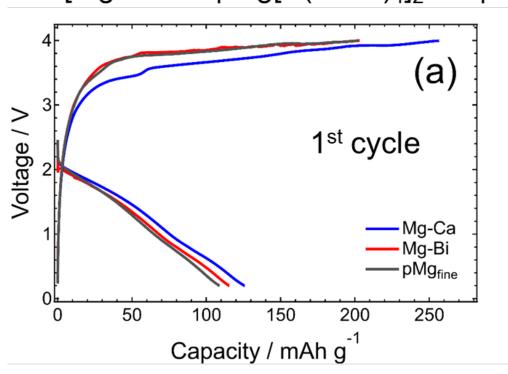
H.-K. Tian, T. Mandai, H. Somekawa, et al.,

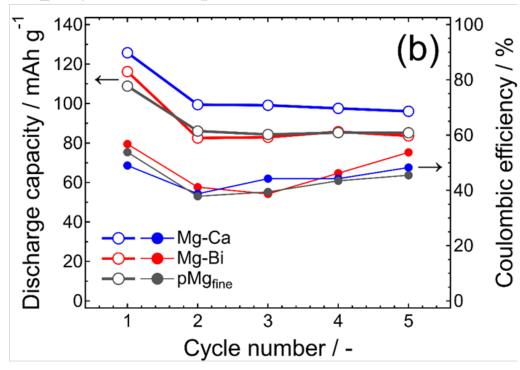
J. Mater. Chem. A, 2021, 9, 15207.

希薄二元系Mg合金の電池適用



[Mg anode | Mg[B(HFIP)₄]₂/G2 | MgMn₂O₄ cathode] cell





負極反応の促進による放電-充電過電圧の低下



🔷 容量向上に寄与

想定される用途

- ・本電解質と希薄二元系Mg合金を利用することで、Mg金属の酸化還元反応を利用した大容量蓄電池が実現可能であることから、定置用蓄電池への展開が期待できる。
- 電池の特性として出力密度が稼げないことから、低出力駆動のポータブルデバイス用蓄電池としての展開が見込める。
- またハロゲン不含の電解液であることから、マ グネシウムメッキ浴としての用途も想定される。

実用化に向けた課題

- ・ 高エネルギー密度のマグネシウム金属負極 蓄電池の実現には、高作動電圧・高効率・高 容量の正極材料が必要である。
- ・電極活物質および電解液の研究開発が盛んな一方で、導電助剤やバインダー、セパレータ、集電体など電池部材の適合性は未開拓。
- 負極反応効率は現状99%を達成するも、実用 化には99.95%にまで引き上げる必要がある。

企業への期待

- 負極反応効率の引き上げにはセパレータが 極めて重要な部材であることを認識。
- セパレータの技術・材料を持つ、企業との共同研究を強く希望。
- Mg金属負極蓄電池分野への参入を検討している企業には、本技術・材料の導入が有効と思われる。

新技術説明会 New Technology Presentation Meetings!

• 発明の名称: ホウ素系マグネシウム塩の製造方法、電解液

の製造方法、ホウ素系マグネシウム塩、電解

液、及び、二次電池

• 公開番号 : 特開2021178801号

• 出願人 : 物質•材料研究機構

• 発明者 : 万代俊彦

• 発明の名称: Mg基合金負極材及びその製造方法、並びに

これを用いたMg二次電池

• 出願番号 : 特願2022-501775

• 出願人 : 物質•材料研究機構

• 発明者 : 万代俊彦、染川英俊





お問い合わせ先

国立研究開発法人物質·材料研究機構外部連携部門 企業連携室

企業様向け総合窓口HP(スマホ対応)

https://technology-transfer.nims.go.jp/



