

次世代二次電池に関する研究開発動向調査

—マグネシウムイオン二次電池—

丸林良嗣*

Survey of Research and Development on Next-Generation Secondary Battery —Magnesium Ion Secondary Battery—

Ryoji MARUBAYASHI

Key words: Next-Generation Secondary Battery, Multivalent Ion Battery, Magnesium Ion Secondary Battery

1. はじめに

Li イオン二次電池（以下、LIB という。）は、1991 年に市販されてから今日まで様々な電子デバイスに蓄電池として搭載され、その地位を確固たるものとしている。その間、電極材料そのものの物性向上や電池缶への充填方法の改良などによりエネルギー密度は向上しているものの、今後の車載用途や大型用途等からの要求に応えるには、これまでの LIB の延長線上では、目標の達成は難しい状況にある。

そのような中、ポスト LIB と称される次世代二次電池として全固体電池、金属-空気電池、多価イオン電池等の研究開発が盛んに行われている。これらの次世代二次電池では、性能面はもちろん、安全性や価格面からの視点が重要となる。

ここでは、次世代二次電池の中で安全性が高く、資源的に豊富であり、かつ、体積当たりの電気容量で LIB イオン二次電池を凌ぐ性能を有する Mg イオン二次電池に焦点をあてて調査した結果について報告する。

2. 次世代二次電池の種類

図 1 に LIB と次世代二次電池の性能比較を示す¹⁾。現行の LIB のエネルギー密度は概ね 250

* 窯業研究室伊賀分室

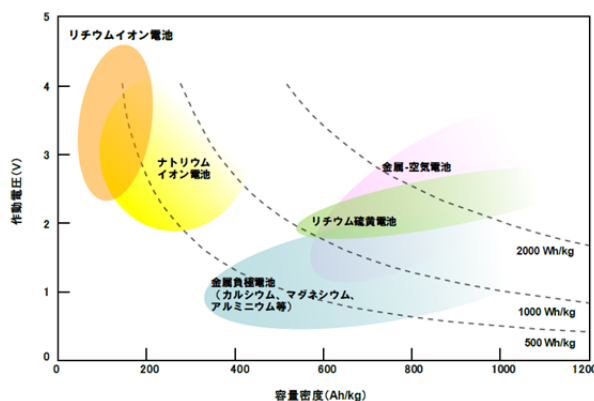


図 1 エネルギー密度の比較¹⁾

Wh/kg であり、（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）では 2030 年以降に自動車用として 700 Wh/kg という目標値が設定されている。これらを達成するために、全固体電池、金属-空気電池、多価イオン電池（金属負極電池）、Na イオン電池等の開発が進められている。それぞれの電池には表 1 に示すような特徴や課題があり、用途によっても棲み分けがなされると考えられる。

また、図 2 に電池技術委員会が主催する電池討論会でのここ 5 年間の次世代二次電池の発表件数を示す。全固体二次電池、Li 空気電池、Na イオ

表 1 次世代二次電池の特徴・課題等²⁾

二次電池種類	電池構成(例)	特徴・利点	課題
全固体	正極: 硫化物、酸化物 負極: リチウム金属 電解液: 固体電解質	・硫黄系材料を用いることで高いエネルギー密度が得られる ・電解液に溶液を用いないため安全性が高い	・イオン導電率の向上 ・リチウム金属のデンドライト析出 ・サイクル特性の向上
金属(Li) - 空気	正極: 酸素(触媒) 負極: リチウム等金属 電解液: 水系、非水系	・電池内部の大部分を負極材料にあてられエネルギー密度が高い	・充電の不可逆性 ・水やCO ₂ 等の混入
Naイオン	正極: Na遷移金属酸化物 負極: 炭素系 電解液: 非水系液体	・-2.71V (vs. SHE)と卑な電位を有する ・イオン半径が大きくアニオンとの相互作用が比較的小さい ・大型で安価なシステムで有利	・電気容量がLiよりも小さい ・金属Naの反応性が高く、融点も98°Cと低い
Mgイオン	正極: 酸化物、硫化物 負極: Mg金属、Mg合金 電解液: 非水系液体	・Liよりも体積当たりの電気容量が大きい ・金属Mgの融点がLiよりも高く安全性が高い ・金属Mgを負極に使用できる	・多価であることから固相内で拡散しにくい ・金属表面に不動態被膜が形成されることから溶解・析出反応が阻害される
Caイオン	正極: 酸化物 負極: Ca金属 電解液: 非水系液体	・-2.87V (vs. SHE)と卑な電位を有する ・大型で安価なシステムで有利	・ホスト材料への可逆挿入脱離が難しい ・研究事例が少ない
Alイオン	正極: 酸化物 負極: Al金属 電解液: 非水系液体	・資源的には非常に有利 ・大型で安価なシステムで有利	・アニオンとの相互作用が極めて大きい ・研究事例が少ない

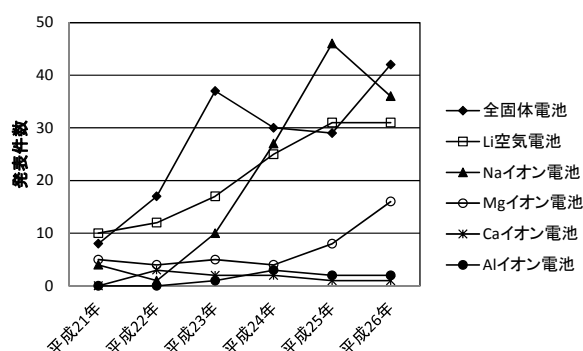


図 2 電池討論会での発表件数

ン電池は、ここ 5 年間でおおよそ 3~4 倍、Mg イオン電池はここ 2 年間で特に報告件数が伸びている状況である。また、Ca や Al イオン電池は、報告件数がほとんどない状況である。

現在の LIB の課題としては、上述した容量密度、エネルギー密度に加えて、電極材料に Li や Co 等のレアメタル元素を使用することから、材料の価格の変動や高騰による影響や重金属の環境への負荷などがある。さらに、析出した金属 Li 等に由来する短絡時の安全性の課題もあり、こういった観点も次世代二次電池では考慮する必要があると考えられる。

3. 多価イオン二次電池

資源確保、低コスト化の観点からは、Li を使わない高容量二次電池が求められており、その代表

表 2 負極材料の物性比較

	Li	Na	Mg	Ca	Al
価数	+ I	+ I	+ II	+ II	+ III
原子量 (g/mol)	6.941	22.99	24.31	40.08	26.98
クラーク数 (存在度%)	0.006	2.63	1.93	3.39	7.56
融点 (°C)	186	98	650	839	660
比重 (g/cm ³)	0.534	0.971	1.74	1.55	2.7
イオン半径(pm)6配位	74	102	72	100	53
電気容量(mAh/g)	3.861	1.166	2.205	1.337	2.980
電気容量(mAh/cm ³)	2.062	1.132	3.832	2.073	8.043
電位(V vs. SHE)	-3.05	-2.71	-2.36	-2.87	-1.66

的なものとしてクラーク数の高い、Mg, Ca, Al などが電池材料として有望である。表 2 にその物性値の比較を示す。LIB では充放電の際に 1 原子あたり 1 電子が反応に寄与するが、多価イオン電池の場合 1 原子あたり 2 または 3 電子が反応に寄与するため単純に電気容量は 2 または 3 倍となる。しかし、一般にアニオンとの相互作用が大きくイオンの吸脱着は起こりにくいというデメリットがある。

また、LIB では電池内部での短絡等により加熱・発火を起こすことが知られているが、この理由のひとつとして Li の融点が低い点が挙げられる。Li の融点は 186 °C であるが、それに対して Mg, Ca, Al の融点は、それぞれ 650 °C, 839 °C, 660 °C であり、これらの金属を負極に用いた場合はその融点の高さや反応性の低さにより安全性を確保することが可能となる。

エネルギー密度の観点からは、電池パックの限

表 3 Mg イオン電池の研究報告例

	作用極	対極	電解液構成	充放電容量例 (mAh/g)	文献番号	
正極材料	S-V ₂ O ₅	Mg doped S-V ₂ O ₅	Mg(ClO ₄) ₂ +NaClO ₄ /PC+H ₂ O	350	6	
	V ₂ O ₅	Mg doped S-V ₂ O ₅	Mg(ClO ₄) ₂ /PC	463	7	
	V ₂ O ₅ gel	Mg ribbon	Mg(ClO ₄) ₂ /AN	600	8	
	V ₂ O ₅	Mg band	Mg(ClO ₄) ₂ +H ₂ O/AN	170	9	
	Mg _{0.1} V ₂ O ₅	Pt	Mg(ClO ₄) ₂ /AN	300	10	
	V ₃ O ₈	Mg	Mg(ClO ₄) ₂ /AN	150	11	
	MnO ₂	Mg ribbon	-	210	12	
	MnO ₂	Mg	-	>200	13	
	MgMnO ₃	-	-	17	14	
	MoO ₃	Mg	Mg(ClO ₄) ₂ /AN+H ₂ O	210	15	
	Mo ₆ S ₈	Mg foil	2(PhMgCl)-AlCl ₃ /THF	76	16	
	Mo ₉ Se ₁₁	Mg	Mg(AlCl ₂ EtBu) ₂ /THF	22	17	
	Mg _{1.03} Mn _{0.97} SiO ₄	Mg strip	Mg(AlCl ₂ EtBu) ₂ /THF	244	18	
	MgCoSiO ₄	Mg ribbon	Mg(AlCl ₂ EtBu) ₂ /THF	271	19	
	MgFeSiO ₄	Mg	Mg(TFSI) ₂ -triglyme	300	20	
	MgMnSiO ₄	Mg	Mg(AlCl ₂ EtBu) ₂ /THF	273	21	
	MgFeSiO ₄	Mg rod	Mg(TFSI) ₂ /AN	300	22	
	FePO ₄	Mg	Mg(TFSI) ₂ /AN	162	23	
	負極材料	Bi-Sb	Pt foil	Mg(N(SO ₂ CF ₃) ₂) ₂ /AN	Bi _{0.88} Sb _{0.12} :298 Bi:247	24
		Bi-CNT	Pt	Mg(ClO ₄) ₂ +DPDME/AN	180	25
Graphite fluoride		Pt plate	(C ₂ H ₅) ₃ N.3HF	548	26	
Mg ₃ Bi ₂		Mg	EtMgCl-2Et ₂ AlCl/THF	481	27	

※PC:propylene carbonate/AN:acetonitrile/THF:tetrahydrofuran

TFSI:bis(trifluoromethylsulfonyl)imide/SL:sulfolane/DPDME:dipropylene glycol dimethyl ether

られた容積にどの程度のエネルギーを充填できるかを比較すると体積当たりの電気容量が Li の 2,062 mAh/cm³ に対して, Mg, Ca, Al でそれぞれ, 3,832 mAh/cm³, 2,073 mAh/cm³, 8,043 mAh/cm³ であり, Mg で約 2 倍, Al においては約 4 倍となり, これは大きなメリットとなりえる。しかしながら, 標準酸化還元電位は, Li に比べて Mg, Ca, Al でそれぞれ, +0.7 V, +0.3 V, +1.5 V と貴になり, 電池電位という意味では優位性は失われてしまう。

これらの多価イオン二次電池の中で, 体積当たりの電気容量が大きく, 近年学会等での報告が多くなされている Mg イオン二次電池について, 材料の詳細を調査した結果を次節に載せる。

4. Mg イオン二次電池

LIB では, 金属 Li を負極に用いると電極表面上に針状のデンドライトが発生し, 電池短絡の原因となる。このことが熱暴走を引き起こす欠点と

なり, 現在の負極材料には主に炭素系の材料が用いられている。しかし, 金属 Li を使った場合に比べて電気容量は, 約 10 分の 1 程度となるため, 電池全体の容量を犠牲にしている。一方, Mg イオン電池では, 負極に取扱の容易な Mg 金属を用いて充放電を行った際にデンドライトが発生しないことが報告³⁾されており, 金属負極を用いた電池の高容量化が図れる。しかしながら, Mg イオンが 2 価の強いルイス酸性を有するために Mg 塩が溶媒に溶解しにくいことや溶媒和が強いことから脱溶媒と反応が起こりにくいという課題もある^{4,5)}。また, 電極中では Mg イオンと酸素間で強いクーロン作用があるために電極中での拡散が遅いなどの欠点がある。

これまでに, Mg 金属負極を用いた Mg イオン電池の電極材料としては, 種々の検討がなされており, その一例を表 3 に示す。酸化物では, V₂O₅ 系⁶⁻¹¹⁾, MnO₂ 系¹²⁻¹⁴⁾, MoO₃ 系¹⁵⁾, 硫化物では, Mo₆S₈ 系¹⁶⁾などが研究されており, 電気容量が

600 mAh/g を示す報告⁸⁾もあるが、その平均電位は 1.1 V 程度であり、そのサイクル特性にも課題がある。

そのような中、正極材料の高電位酸化物等の探索が第一原理計算等によりなされており^{28,29)}、ポリアニオン系の MgFeSiO_4 ²⁰⁾、 MgMnSiO_4 ²¹⁾ などの研究が行われ、実際の電池で平均電位 2.5 V を有する材料も開発されている²⁰⁾。

また、負極材料も高サイクル性や電極界面での反応性向上のために Mg と合金をつくる Bi や Sn が検討されており、電気容量が 481 mAh/g を示すとの報告もある²⁷⁾。

Mg の酸化還元電位は先述したように金属の中では Li や Na と同じく卑な電位を有しておりその酸化還元電位からは Mg も水と激しく反応するが、実際はその表面に不動態膜を形成し水と反応はしない。この膜は Mg イオンにとっては移動の障壁となるため膜の制御を行うことが可逆的な Mg の析出溶解のためには必要となるため、正負極材料のみならず、これらに適合する電解液の開発が非常に重要となっている。

5. まとめ

本報告では、Mg イオン電池を中心に次世代二次電池の概要について記載した。今後、車載用や貯蔵用を含めた大型用途の二次電池への要求が益々強くなっていくことが予想される。それらの研究開発にあたっては、エネルギー密度など性能面だけでなく、資源的な問題、コストの問題、安全性の問題などが重要視されるが、Mg イオン電池はこれらの問題を解決できる可能性のある電池として有望であると考えられる。

参考文献

- 1) “NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013”. 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2013)
- 2) 安部武志：“ポストリチウムイオン電池—多価イオン移動反応系を中心に—”. *Electrochemistry*, 80(2), p89-92 (2012)
- 3) M. Matsui：“Study on electrochemically deposited Mg metal”. *J. Power Sources*, 196, p7048-7055 (2011)
- 4) 福塚友和ほか：“マグネシウム金属二次電池の

現状と課題”. *セラミックス*, 49(11), p964-967 (2014)

5) 山田淳夫：“蓄電池の元素戦略”. *Electrochemistry*, 82(3), p169-174 (2014)

6) 栗原英紀ほか：“カーボンフェルト電極マイクロ波放電を利用したマグネシウム二次電池正極活物質の研究開発”. 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第 11 巻, p71 (2013)

7) M. Inamoto et al.：“Electrode Performance of Vanadium Pentoxide Xerogel Prepared by Microwave Irradiation as an Active Cathode Material for Rechargeable Magnesium Batteries”. *Electrochemistry*, 80(6), p421-422 (2012)

8) D. Imamura et al.：“Mg Intercalation Properties into V_2O_5 gel/Carbon Composites under High Rate Condition”. *J. Electrochem. Soc.*, 150(6), pA753-A758 (2003)

9) P. Novak et al.：“Electrochemical Insertion of Magnesium in Metal Oxides and Sulfides from Aprotic Electrolytes”. *J. Electrochem. Soc.*, 140(1), p140-144 (1993)

10) S. H. Lee et al.：“Sol Gel Based Synthesis and Electrochemistry of Magnesium Vanadium Oxide: A Promising Cathode Material for Secondary Magnesium Ion Batteries”. *J. Electrochem. Letters*, 3(8), pA87-A90 (2014)

11) P. Novak et al.：“Electrochemical Insertion of Magnesium into Hydrated Vanadium Bronzes”. *J. Electrochem. Soc.*, 142(8), p2544-2550 (1995)

12) S. Rasul et al.：“Microstructural Effects on the Mg-ion Intercalation Mechanism in MnO_2 /Acetylene Black Composite Cathode for Magnesium-ion Rechargeable Batteries”. 220th ECS Meeting, Abstract #615 (2011)

13) R. Zhang et al.：“Electrochemical Study of MnO_2 based Cathode Active Materials for Rechargeable Mg Battery”. 221st ECS Meeting, Abstract #545 (2012)

14) P. Saha et al.：“Electrochemical behavior of nanocrystalline MgMnO_3 cubic defect spinel cathode for rechargeable magnesium battery”. Honolulu PRiME 2012, Abstract

- #353 (2012)
- 15) M. E. Spahr et al. : “Electrochemical insertion of lithium, sodium, and magnesium in molybdenum (VI) oxide” . J. Power Sources, 54, p346-351 (1995)
- 16) P. Saha et al. : “A Convenient Approach to Mo₆S₈ Chevrel Phase Cathode for Rechargeable Magnesium Battery ” . J. Electrochem. Soc., 161(4), pA593-A598 (2014)
- 17) K. Taniguchi et al. : “ Reversible Electrochemical Insertion/Extraction of Mg and Li Ions for Orthorhombic Mo₉Se₁₁ with Cluster Structure”. J. Electrochem. Soc., 162(1), pA198-A202 (2015)
- 18) Z. Feng et al. : “ Preparation and electrochemical study of a new magnesium intercalation material Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO₄ ” . Electrochem. Commun. ,10 ,p1291-1294 (2008)
- 19) Y. Nuli et al. : “Electrochemical intercalation of Mg²⁺ in 3D hierarchically porous magnesium cobalt silicate and its application as an advanced cathode material in rechargeable magnesium batteries ” . J. Mater. Chem., 21, p12437-12443 (2011)
- 20) Y. Orikasa et al. : “High energy density rechargeable magnesium battery using earth abundant and non-toxic elements” . Scientific Reports, 4, 5622 (2014)
- 21) Y. NuLi et al. : “Molten salt synthesis of MgMnSiO₄ for rechargeable magnesium battery cathode ” . 214th ECS Meeting, Abstract #450 (2008)
- 22) T. Masese et al. : “LISICON-type Magnesium Iron Silicate as Cathode Material for Magnesium Ion Batteries ” . 224th ECS Meeting, Abstract #499 (2013)
- 23) Y. Orikasa et al. : “Application of Polyanion Compounds for Magnesium Battery Cathode” . 224th ECS Meeting, Abstract #434 (2013)
- 24) T. S. Arthur et al. : “Electrodeposited Bi, Sb and Bi_{1-x}Sb_x alloys as anodes for Mg-ion batteries ” . Electrochem. Commun., 16, p103-106 (2012)
- 25) R. A. DiLeo et al. : “Composite Anodes for Secondary Magnesium Ion Batteries Prepared via Electrodeposition of Nanostructured Bismuth on Carbon Nanotube Substrates ” . J. Electrochem. Letters, 4(1), pA10-A14 (2015)
- 26) J. V. Rani et al. : “Green Fluorination of Natural Graphite and its Application in Rechargeable Magnesium Ion Transfer Battery ” . J. Electrochem. Soc., 158(9), pA1031-A1035 (2011)
- 27) M. Matsui et al. : “Electrochemical Behavior of α-Mg₃Bi₂ Zintl Phase as an Anode Active Material for Mg-ion Battery” . 220th ECS Meeting, Abstract #616 (2011)
- 28) C. Ling et al. : “First-Principles study of the magnesiation of olivines: redox reaction mechanism, electrochemical and thermodynamic properties”. J. Mater. Chem., 22, p13517-13523 (2012)
- 29) 中村馨ほか : “理論計算を用いた Mg 二次電池正極材料の特性予測” . 機能材料, 33(6), p27-33 (2013)