

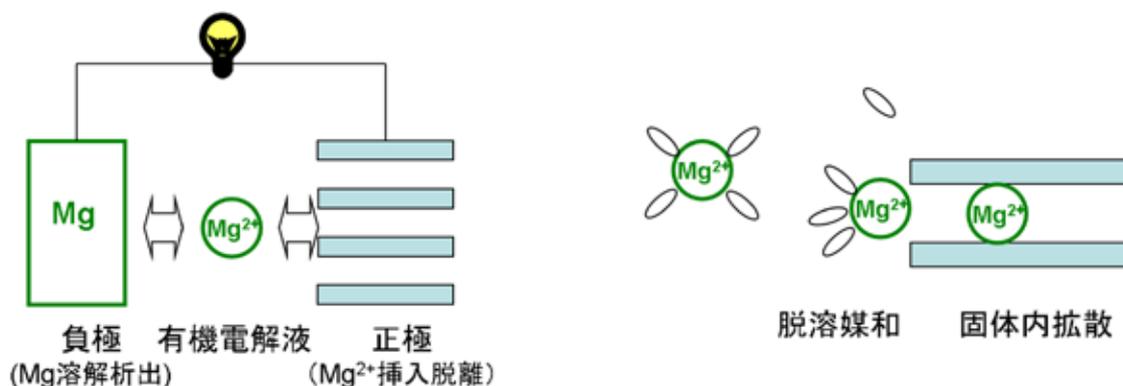
# 無機粒子を負極上に備えた新規マグネシウム-アニオン二次電池の開発

研究代表者 静岡大学工学部電子物質科学科 講師 嵯峨根 史洋

## 1. 緒言

リチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命を併せ持つことより、スマートフォンやノートパソコン用電源として主たる地位を確立している。さらに近年ではハイブリッド自動車や電気自動車、家庭用の定置電源としての普及も広がっており、我々はその恩恵を受けない日は無いと言える。エネルギー資源の有効利用の観点から、リチウムイオン二次電池をはじめとした蓄電デバイスへの依存は今後ますます増加するものと予想されるが、現行のリチウムイオン二次電池、すなわち、黒鉛負極と遷移金属酸化物正極ならびに電解質として有機電解液を用いた電池系は、そのエネルギー密度が理論値に近づいており、飛躍的なエネルギー密度の向上は難しい。また、可燃性の有機電解液を用いることから、使用条件によって発熱・発火の危険があること、原料となる遷移金属酸化物やリチウム資源の高騰によるコスト高といった問題も抱えている。このような背景を踏まえ、ポストリチウムイオン二次電池の研究開発が進められている。

金属マグネシウムは  $3839 \text{ mA cm}^{-3}$  の高い理論容量と低い電極電位 ( $-2.34 \text{ V .NHE}$ ) を併せ持つため、これを二次電池用負極として用いることで高いエネルギー密度を有する新規二次電池の開発が期待できる。また、マグネシウム資源であるマグネサイトやドロマイトは世界中に広く分布しているため、コスト面においても有利である。図 1(a) に現在考案されているマグネシウム二次電池の概要を示す。負極は上述の通り金属 Mg の溶解析出反応が、一方の正極には現行のリチウムイオン二次電池と同様に遷移金属酸化物を用い、 $\text{Mg}^{2+}$  の挿入脱離反応が想定されている。金属負極は使い切りの一次電池には広く用いられているが、金属の単純な溶解析出反応を繰り返し充放電可能な二次電池へ適応したものは無い (鉛蓄電池などは金属負極を用いているが、その反応は  $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$  であり、単純な溶解



析出反応ではない)。これは電気化学的に金属を析出させると、デンドライトと呼ばれる樹枝状の析出形態となり、繰り返し析出溶解を繰り返すと局所的に析出した金属負極が正極に到達することで内部短絡を引き起こすためである。実際、リチウム金属が負極材料に用いられた事例はあるが、内部短絡による事故のため現在は用いられていない。これに対して金属 Mg の析出形態は可逆性に有利な粒子状となることが報告されている<sup>1)</sup>。これは金属負極の単純な溶解析出反応を二次電池に利用することが現実的であることを意味しており、金属 Mg を用いた二次電池の開発に注目が集まっている。

このようにマグネシウム二次電池はエネルギー密度及びコスト面で現行のリチウムイオン二次電池を凌駕する次世代蓄電デバイスとして期待できるが、その実現には多くの課題がある。金属 Mg は大気中で安定であることが知られているが、これは表面に形成される被膜の影響によるものであり、本質的な反応性は高い。従って有機電解液と接触するとその表面に被膜を形成する。同様の反応は Li 金属でも起こるが、Li 金属上に形成する被膜はリチウムイオン伝導性を有するため、被膜を介した連続的な析出溶解反応が可能である。これに対し Mg 金属上に形成される被膜は絶縁性であるため、電気化学的に Mg を析出可能な電解液には厳しい制約がある。これまで Mg の析出が確認されてきた電解液系はいずれも耐還元性に優れたエーテル溶媒を用いており、なかでもグライムと呼ばれる直鎖エーテルに  $\text{Mg}(\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)_2$  ( $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ ) を溶解させた電解液は、イオン伝導率が  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  と比較的高く、耐還元性も  $3.5 \text{ V (vs. Mg}^{2+}/\text{Mg)}$  と優れることより、マグネシウム二次電池用電解液として高い注目を集めている。しかしながら、析出溶解の可逆性に乏しく、また、Mg の溶解過電圧が  $1.5 \text{ V}$  程度と大きいという問題も抱えている。

高い反応過電圧は正極反応においても課題である。これまで正極材料として  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  や  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  などのスピネル材料が検討されているが、 $\text{Mg}^{2+}$  挿入脱離にそれぞれ  $1 \text{ V}$  程度の過電圧を必要とする。これは電極反応過程、すなわち、電極/電解液界面の  $\text{Mg}^{2+}$  移動および電極内の拡散の遅さに起因する。研究代表者はこれまで電極/電解液界面のリチウムイオン移動の速度論について調べており、溶液中の  $\text{Li}^+$  が電極に挿入される際の脱溶媒和過程に大きな活性化障壁があることを見出している<sup>2)</sup>。イオン-溶媒間の相互作用はイオンの価数並びにイオンサイズに影響を受けるが、 $\text{Li}^+$  と  $\text{Mg}^{2+}$  はイオンサイズがほぼ同じであるため、二価のマグネシウムイオンは溶媒との相互作用が大きくなる。そのため、脱溶媒和過程の活性化障壁は  $\text{Li}^+$  よりもさらに大きくなることが予想される。固体内拡散についても同様であり、ホスト格子との大きな相互作用が拡散過電圧を引き起こす (図 1(b))。このため、本質的には  $3 \text{ V}$  級の作動電圧が期待される正極材料においても、実際は  $2 \text{ V}$  以下となることが多い。さらに Mg 負極の放電過電圧が  $1.5 \text{ V}$  程度あることを考慮すると、実電池としての作動電圧は  $1 \text{ V}$  と極めて低くなってしまう。

これらの背景を踏まえ、研究代表者は黒鉛電極へのアニオンインターカレーション反応を利用した新規マグネシウム-アニオン二次電池を提案する (図 2(a))。これに依れば、正極反応に  $\text{Mg}^{2+}$  イオンが関与しないため、反応過電圧の低下が期待できるだけでなく、遷移

金属酸化物を用いないことから低コストとなる。研究代表者はこれまで黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応について調べ、アニオン種は溶媒との相互作用が小さく、結果として電極/電解液界面の活性化エネルギーが著しく小さいことを見出している (図 2(b))<sup>3)</sup>。従って、黒鉛正極の利用により高作動電圧だけでなく、高出力特性を併せ持つことが期待できる。本研究では電解液の濃度が活性化障壁に及ぼす影響について詳細に調べた。グライムなどのエーテル電解液は耐酸化性に乏しく、黒鉛電極へアニオン種が挿入される電位 (~3.8 V vs. Mg<sup>2+</sup>/Mg) で酸化されてしまう。一方、溶媒和したグライムは耐酸化性が向上することが知られており、全ての溶媒分子をイオンに配位させた溶液は溶媒和イオン液体とよばれ、次世代蓄電デバイスの電解質として高い注目を集めている。実際、研究代表者もグライムと Mg 塩を等モル混合させた溶液において、黒鉛電極への TFSA<sup>-</sup>アニオンの可逆的な挿入脱離反応を確認している<sup>4)</sup>。

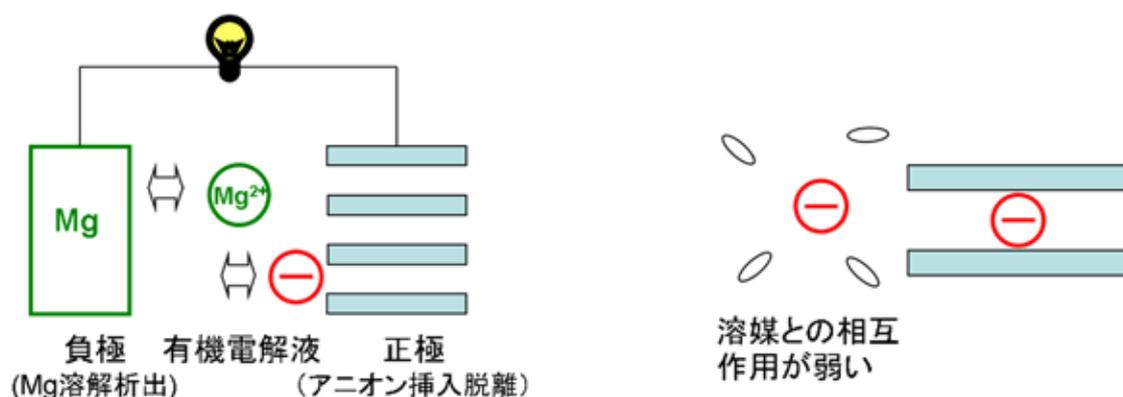


図 2 (a)マグネシウム-アニオン二次電池の概要、(b)アニオン挿入反応の過程

また、本研究では金属 Mg の反応性についても改善を行った。これまで研究代表者は種々の無機添加剤に着目して研究を行い、ある種のアルミナ粒子を Mg 金属上に設置することで可逆性と反応過電圧が大幅に改善可能であることを見出している。本研究ではこの知見を基に、新規無機添加物の開発を行う。具体的には -OMgCl を官能基に持つシリカ粒子を合成し、不溶性無機添加剤として用いることで可逆性に優れた Mg 負極系の開発を行った。

## 2. 電解液の塩濃度がアニオン挿入脱離反応に及ぼす影響

正極反応に Mg<sup>2+</sup>の挿入脱離を用いる場合は、Mg 負極から溶解した Mg<sup>2+</sup>と等量が正極に挿入されるため、電解液中のイオン濃度は一定に保たれる。一方、正極にアニオン挿入脱離反応を用いる場合、充電反応において正負極ともにイオンを消費するため、電解液の濃度が低下する。これは電池の内部抵抗の増大を引き起こす。これを抑制するため、Mg-アニオン二次電池の電解液は濃厚溶液を用いることが好ましい。研究代表者はこれまで、電極/電解液界面の Li<sup>+</sup>移動の活性化エネルギーが電解液濃度によって変化すること、この

要因が溶液中の配位状態の変化にあることを見出している<sup>5)</sup>。上述したアニオン種の小さな活性化エネルギーは通常用いられる  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  程度であるため、濃厚溶液での速度論については明らかでない。そこで本研究では、黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応に電解液濃度が及ぼす影響について詳細に調べた。

作用極に高配向性熱分解黒鉛(HOPG)、対極及び参照極に Li、電解液に LiTFSA:炭酸プロピレン(PC) = 1:6 (mol)を用いた際のサイクリックボルタモグラム(CV)を図 3(a)に示す。4.6 V (vs.Li<sup>+</sup>/Li)付近に対となる酸化還元電流が確認されたことより、可逆的な TFSA の挿入脱離反応が起こっていることが示唆された。また、4.65 V で定電位保持した試料のエクスクス線回折測定を行ったところ、図 3(b)に示す通り、グラファイトのステージ構造に起因するパターンが確認され、帰属の結果、ステージ 3 の黒鉛層間化合物が形成していることが確認された。図 3(c)に 4.65 V における交流インピーダンス測定の結果を示す。特定周波数が 1 kHz 程度の円弧成分および低周波側に 45° の直線が得られた。これは典型的な Randles 型の応答であることから、得られた円弧成分が電極/電解液界面の TFSA の電荷移動による成分、続く直線は黒鉛電極内の拡散過程に起因するものと帰属した。この電荷移動抵抗の温度依存性から電極/電解液界面の活性化エネルギーを求めたところ、 $28 \text{ kJ mol}^{-1}$  となった。研究代表者はこれまで  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  LiTFSA/PC (~ LiTFSA:PC = 1:12 (mol)) の活性化エネルギーが  $28 \text{ kJ mol}^{-1}$  と、Li<sup>+</sup>イオンの活性化エネルギー ( $50 \sim 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) とを比べ著しく小さな値であることを見出してきた。これは電解液中のアニオンと溶媒との相互作用が弱いことを反映している。さらに研究代表者は溶媒和力の異なる電解液においても活性化エネルギーの値に変化が無いことを見出しており、これらの結果から電極/電解液界面のアニオン移動の活性化障壁は電極側にあることを報告している。本研究で得られた値も  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  と同程度の値であることから、これらの結果と矛盾のないことを確認した。更に濃度を上昇させ、LiTFSA:PC = 1:2 (mol)の濃厚溶液についても実験を行ったところ、活性化エネルギー以外の電気化学挙動については同様の結果が得られた。

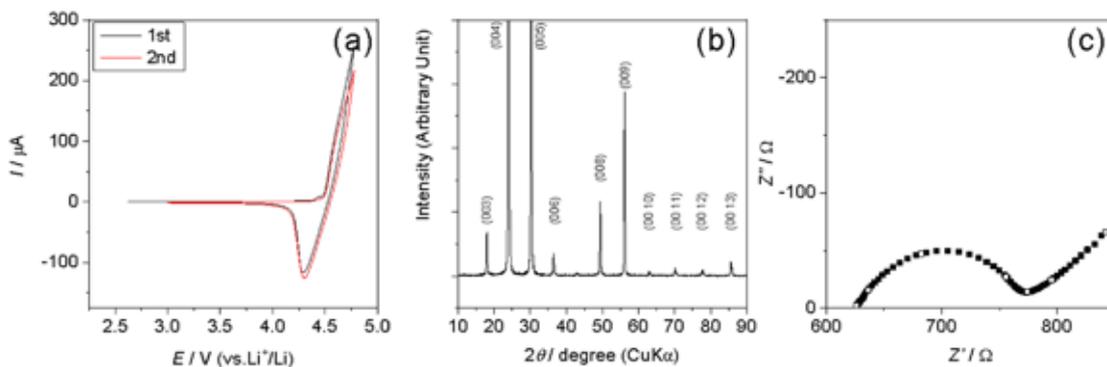


図3 LiTFSA/PCを用いた際の(a)CV、(b)エックス線回折パターン、(c)インピーダンスプロット

一方、電解質塩を  $\text{LiClO}_4$  に変更して  $\text{ClO}_4^-$  の挿入脱離挙動を調べたところ、 $\text{TFSA}^-$  とは異なる挙動となった。  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  および  $\text{LiClO}_4:\text{PC} = 1:2$  (mol) の CV を図 4(a) に示す。  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液では  $\text{TFSA}^-$  と同様に可逆的な酸化還元電流が認められた。同様の挙動は 1:6 および 1:4 まで濃度を上昇させても得られたが、1:2 の濃厚溶液では明確な電流が確認されなかった。図 4(b) に示すエックス線回折パターンも同様に、1:2 の濃厚溶液ではピークのシフトや新たなピークの出現は確認されず、図 4(c) に示す交流インピーダンスプロットにおいても電荷移動抵抗に起因する円弧成分は認められなかった。電解液は濃厚化することで安定性が増すため、濃厚系で可逆的な挿入脱離反応が起こらなかった要因は電解液の分解などではなく、別の要因であるものと考えられる。

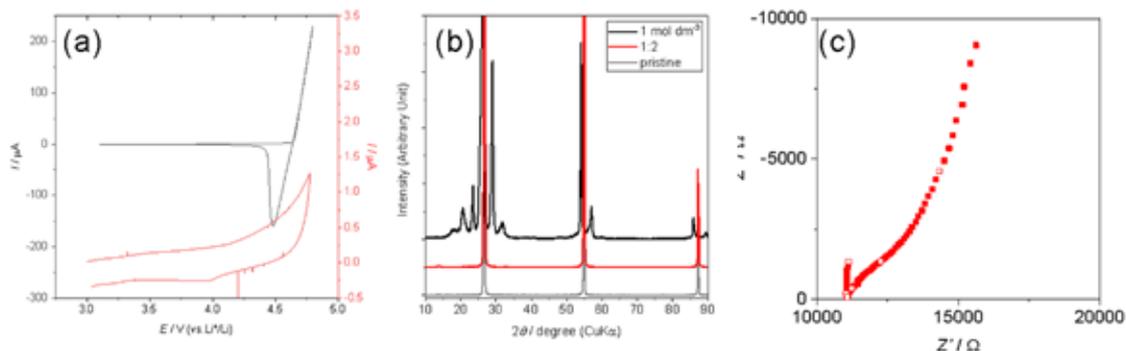


図4  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  における(a)CV、(b)エックス線回折パターン、(c)交流インピーダンスプロット

一般的に、溶液中のイオンの解離状態は濃度の増加と共に乏しくなる。低濃度においては塩の解離性は高いため、アニオン種は溶媒との相互作用が弱いフリーアニオンとして存在している。一方、電解液の濃度が上昇すると解離性が乏しくなり、カチオン種とイオン

対を形成する。従って濃厚溶液で  $\text{ClO}_4^-$  が挿入されなかった要因として、イオン対の形成によるイオンの不活性化が考えられる。そこでアニオンの配位状態を議論するため、 $\text{LiTFSA/PC}$  および  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  それぞれの溶液のラマンスペクトルを調べた結果を図 5(a)、(b)に示す。図 5(a)において  $740\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは  $\text{TFSA}^-$  アニオンに由来するピークであり、配位状態によって変化することが知られている。 $1\text{ mol dm}^{-3}$  の低濃度ではフリーアニオンに帰属する  $740\text{ cm}^{-1}$  にピークを持つものに対し、濃度が上昇すると、イオン対を示す  $750\text{ cm}^{-1}$  へとシフトすることが確認される。 $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  においても同様であり、濃度上昇とともに  $934\text{ cm}^{-1}$  から  $940\text{ cm}^{-1}$  へと高波数シフトすることが確認された。一方、1:3 (mol) や 1:2 (mol) の濃厚系においても  $934\text{ cm}^{-1}$  のシフトはショルダーとして引き続き観察されており、これらの濃厚系ではイオン対を形成する  $\text{ClO}_4^-$  とフリーアニオンとが共存していることが分かる。従って、仮に濃厚溶液ではイオン対の形成によって挿入が妨げられたとしても、残存するフリーアニオンが挿入できることとなり、測定結果と矛盾が生じる。以上の結果より、 $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  の濃厚溶液で挿入反応が確認されない理由は、イオン対の形成が主要因ではないことが明らかとなった。

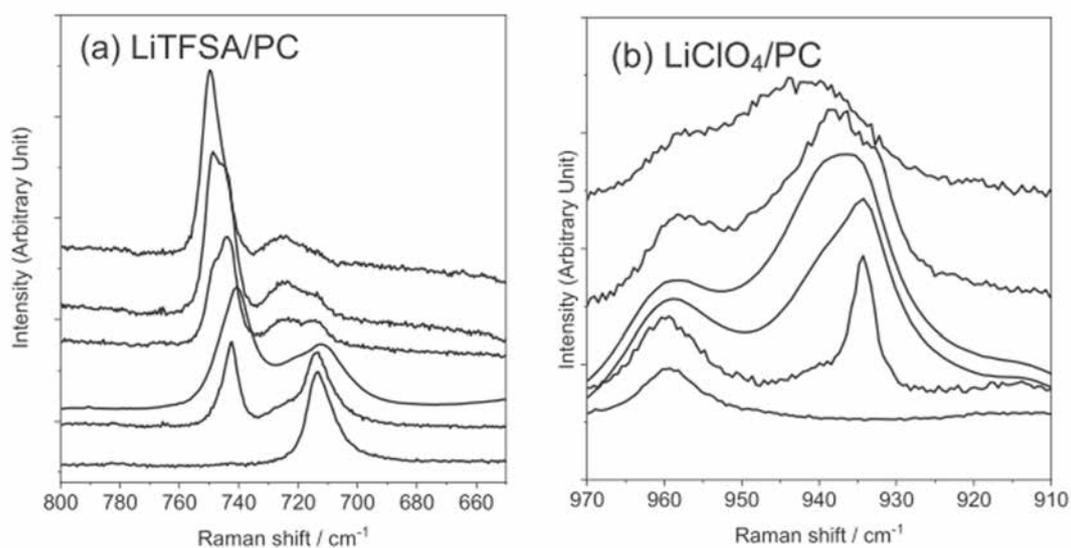


図 5 (a) $\text{LiTFSA/PC}$  および(b) $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  のラマンスペクトル  
(下から順に PC,  $1\text{ mol dm}^{-3}$ , 1:6, 1:4, 1:3, 1:2(mol))

続いて速度論的な議論を行うために、各種電解液で界面の活性化エネルギーを求めた結果を表 1 に示す。低濃度の場合、 $\text{TFSA}^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$  とともに  $30\text{ kJ mol}^{-1}$  以下の小さな値となった。一方、 $\text{TFSA}^-$  の活性化エネルギーは 1:4(mol)以降は連続的に増加する傾向を示した。活性化エネルギーの上昇は、活性化障壁が電極から電解液側に移ったことを意味している。 $\text{ClO}_4^-$  においても 1:4 (mol) で活性化エネルギーの上昇がみられていることから、溶液中における  $\text{ClO}_4^-$  の相互作用は濃度と共に増加していることが示唆された。

表1 活性化エネルギーの濃度依存性

	1 mol dm <sup>-3</sup>	1:6	1:4	1:3	1:2	1:1
TFSA <sup>-</sup>	28	28	32	38	45	58
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	24	26	38	-	-	-

しかしながらこの結果はこれまでの考察とは矛盾するものである。先に述べたように、溶液中のアニオン種は低濃度ではフリーアニオンとして存在する一方、濃度上昇とともに溶媒介入イオン対や接触イオン対を形成する。これに依れば、フリーアニオン及び溶媒介入イオン対ではアニオン種は溶媒のみと相互作用するため、活性化エネルギーには変化が無く、接触イオン対を形成して初めて活性化エネルギーの上昇が起こるはずである。実際、研究代表者は界面の Li<sup>+</sup>イオン移動の活性化エネルギーが、接触イオン対の形成によってのみ上昇することを確認しており、活性化障壁の要因が脱溶媒和過程から、イオン対の解離に移ったものと結論付けている。したがって濃厚溶液での活性化エネルギーは Li<sup>+</sup>とアニオンとで同じ値を示すはずであるが、実験結果はアニオン種の方が小さな値となっている。以上の結果より、濃厚溶液におけるアニオン挿入脱離反応は、Li<sup>+</sup>とは異なるメカニズムで進行していることが示唆された。

濃厚溶液におけるアニオン挿入脱離反応についてさらに検討するために、イオンのみからなるイオン液体体系を用いた。一般的にイオン液体ではイオン-イオン相互作用は弱く、実際、ラマンスペクトルからも TFSA<sup>-</sup>がフリーアニオンとして存在していることが確認されている。イオン液体として PP13TFSA を用いた際の挿入脱離挙動について調べたところ、活性化エネルギーは 54 kJ mol<sup>-1</sup> と大きな値を示した。以上の結果より、ラマン分光測定から得られるアニオンの配位状態は、界面イオン移動を正確に説明できないことが明らかとなった。これまで研究代表者は固体/イオン液体界面における Li<sup>+</sup>移動について調べ、界面の活性化エネルギーがアニオン種だけでなく、イオン液体を構成するカチオン種によっても変化することを見出している<sup>6)</sup>。これに関して、イオン液体中では Li<sup>+</sup>の電荷がアニオンによって十分に遮蔽されておらず、周囲の比較的広い範囲からのイオン-イオン相互作用に影響されるものと結論付けている。アニオン種と溶媒との相互作用が小さいことを考慮すると、濃厚溶液中ではイオン液体と同様に、アニオンの電荷が遮蔽されておらず、広い範囲からの Li<sup>+</sup>やアニオン種との相互作用を受けているものと考えられる。

以上の考察からアニオン種の活性化エネルギーの変化について図6にまとめる。低濃度の場合、図6(a)に示すようにアニオン種はフリーアニオンとして存在している。この場合は溶媒や Li<sup>+</sup>イオンとの相互作用は弱く、活性化障壁は固体側にある。電解液濃度が上昇するとともにアニオンと溶媒和した Li<sup>+</sup>イオンとの距離は短くなるため、アニオンとの相互作用は強まる(図6(b))。この結果、活性化障壁が固体側から電解液側に移動し、結果と

して活性化エネルギーの上昇につながる。一方、アニオン種の遮蔽は弱いため、アニオンが受ける相互作用は濃度と共に連続的に強まる。この結果として活性化エネルギーは  $\text{Li}^+$  と異なり、連続的な増加を示したものと考えられる。さらに電解液濃度が上昇すると  $\text{Li}^+$  とアニオンとの接触イオン対が形成される (図 6(c))。この際、 $\text{Li}^+$  の活性化障壁はイオン対の解離となるのに対し、アニオン種は  $\text{Li}^+$  とのイオン対のみならず、周囲のアニオン種や  $\text{Li}^+$  との相互作用も影響される。従って濃厚系の活性化エネルギーは  $\text{Li}^+$  と同じ値にならず、アニオン種同士の反発力の影響を受けて小さな値になるものと考えられる。

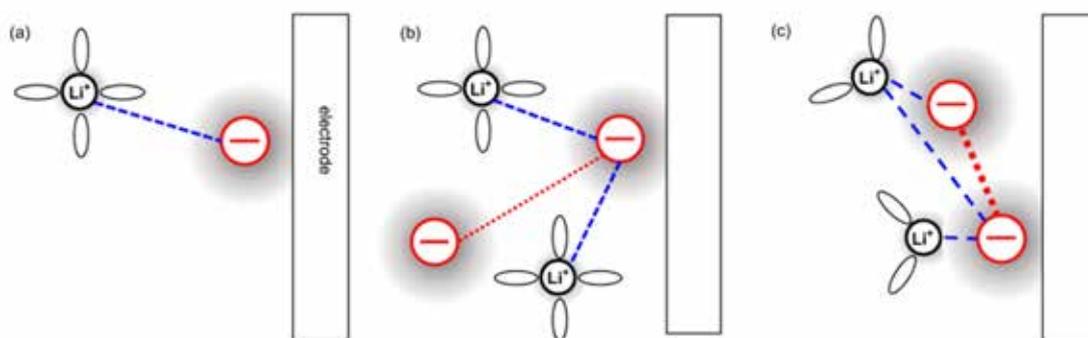


図 6 アニオン挿入脱離反応の濃度依存メカニズム

以上の結果より、濃厚電解液におけるアニオン種の挿入脱離反応は、濃度と共に活性化エネルギーが上昇することを明らかとした。これは濃厚電解液が必須となるマグネシウム-アニオン二次電池の電解液設計に大きな指針をもたらすものである。

### 3. 修飾シリカの合成及び Mg 負極反応への添加効果

金属 Mg の反応性を改善する手法の一つに添加剤の開発が挙げられる。これまで  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  や  $\text{MgCl}_2$  などの Mg 塩を電解質に追加することで可逆性・過電圧の改善が報告されている。一方、これらの塩は耐酸化性に乏しいため正極側で分解し、作動電圧の低下を招く。更に  $\text{MgCl}_2$  は電池部材を腐食することも知られており、実用化は難しい。

これに対し研究代表者は不溶性の無機添加剤に着目して研究を行っている。電解質に不溶であれば正極や電池部材との反応を抑制することができ、純粹に Mg 金属の改善だけを行うことが可能となる。本研究では表面に  $-\text{OMgCl}$  を有するシリカ粒子を合成し、Mg 析出溶解反応への添加効果について調べた。

#### 修飾シリカの合成

熔融シリカと Grignard 試薬 ( $\text{CH}_3\text{MgCl}$ ) をアルゴン雰囲気下で還流させることで修飾シリカを得た。キャラクタリゼーションとして  $^{29}\text{Si}$ -NMR 測定を行い、 $\text{Si-OH}$  由来のピークがほぼ消失し、新たなピークが出現することを確認した。

### 修飾シリカの添加効果

作用極に白金板、対極に Mg、参照極に Ag<sup>+</sup>/Ag、電解液に 0.5 mol dm<sup>-3</sup> Mg(TFSA)/ジグリムを用いた三電極セルを構築し、白金板上に作成した修飾シリカを設置することで、Mg 析出溶解反応への効果について調べた。修飾シリカの添加なし、あり、それぞれのサイクリックボルタモグラムを図 7 に示す。修飾シリカを添加しない場合 (図 7(a))、-0.5 V (vs. Mg<sup>2+</sup>/Mg) 付近より Mg 析出に起因する還元電流が認められたが、対応する酸化電流は 1.5 V 付近に観測されており、溶解過電圧が非常に大きいことが確認された。また、クーロン量から算出した可逆性は 10% 以下と乏しいものであった。TFSA これは電解液中の TFSA が還元分解し、電極上に抵抗被膜を形成したためと考えられる。これに対し修飾シリカを添加した図 7(b) では Mg 溶解の電流がほぼ過電圧なく流れていることが確認され、クーロン効率も 80% と大幅に改善された。緒言にも述べたとおり、研究代表者はこれまで不溶性添加剤としてある種のアルミナに添加効果があることを見出しているが、この際は溶解過電圧 0.2 V、クーロン効率は 60% にとどまっており、本研究で合成した修飾シリカの利用によって更なる改善を達成した。これは修飾シリカの表面官能基によって TFSA の分解が抑制されたものと考えられ、そのメカニズムは後述する。

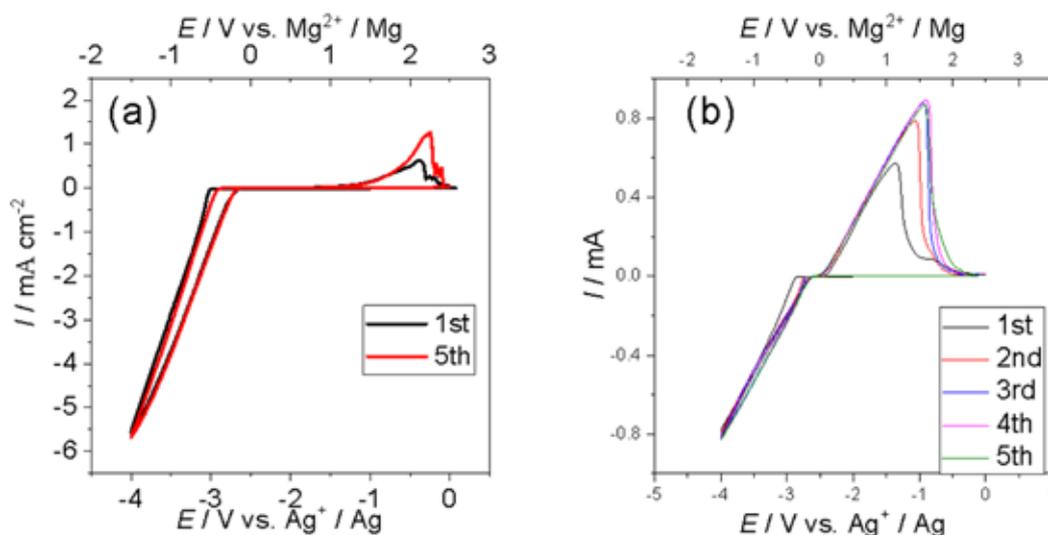


図 7 0.5 mol dm<sup>-3</sup> Mg(TFSA)/ジグリムにおける Pt のサイクリックボルタモグラム (a) 添加剤無し、(b) 修飾シリカ添加

続いて、修飾シリカの不溶性について検討を行った。仮に表面官能基が何らかの形で電解液に溶解すると、上述の Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> などと同じく正極側で悪影響を及ぼすため、不溶性の確保は必須である。そこで先の実験に用いた電気化学セル (図 8(a)) について、Mg 対極の酸化挙動について調べた。結果を図 8(b) に示す。2 V 付近より Mg 溶解に起因する酸化電流が確認された。仮に修飾シリカの表面官能基が溶出した場合、電解液に -OMgCl を有する物質が含まれるため Mg 対極が活性化され、結果として酸化電流は過電圧なしで観

測されることになる。しかしながら図 8(b)では溶解過電圧は 2 V 程度と高いままであったことより、シリカの表面官能基は溶出しておらず、作用極上に固定できていることが確認された。

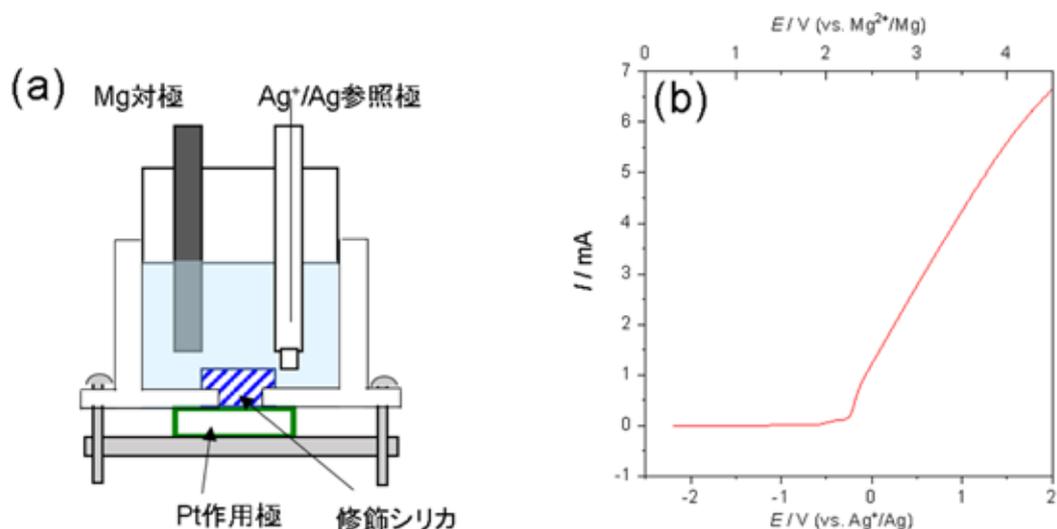


図 8 (a)測定に用いた三電極セル、(b)Mg 対極のリニアボルタモグラム

実電池では Mg 電極を繰り返し溶解析出させる必要がある。そこで Mg 電極の充放電試験を繰り返すことで、修飾シリカの耐久性について調べた。図 9 に充放電プロファイルを示す。充放電条件として実用に近い電流密度を  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ 、溶解厚みを  $10 \text{ }\mu\text{m}$  とした際の反応過電圧は析出溶解を併せても  $0.7 \text{ V}$  程度と低い値を示した。また、充放電プロファイルは 50 サイクルの間に大きな変化はなく安定した挙動を示したことから、本研究に用いた修飾シリカを備えた Mg 負極系は優れた反応性と高いサイクル安定性を達成できることが明らかとなった。

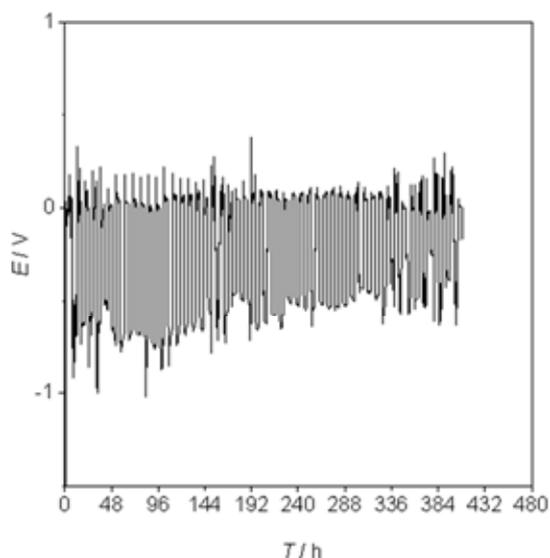


図 9 修飾シリカを備えた Mg 電極の充放電プロファイル

### 修飾シリカの添加メカニズム

Mg(TFSA)/グリムを電解液とした際の、Mg 電極の大きな反応過電圧および乏しいクーロン効率の原因は、TFSA<sup>-</sup>の還元分解による表面被膜の形成であると考えられている。Rajput らは理論計算によって TFSA<sup>-</sup>の安定性について調べ、TFSA<sup>-</sup>自身は Mg 金属に対して安定である一方、Mg と結合した[Mg-TFSA]<sup>+</sup>の状態では還元されることを報告している<sup>7)</sup>。従って修飾シリカの添加による Mg 電極の反応性改善は、TFSA<sup>-</sup>の還元分解を抑制した結果であると考えられる。実際、上述した MgCl<sub>2</sub>の添加効果メカニズムは、MgCl<sub>2</sub>が電解液中で多量体を形成する際に、[Mg-TFSA]<sup>+</sup>の Mg<sup>2+</sup>を奪うことで TFSA<sup>-</sup>を安定化させるものと考えられている。実験的な確認には至っていないが、修飾シリカについても同様の作用があるものと考えられる。すなわち、図 10 に示すように、表面に固定された -OMgCl が[Mg-TFSA]<sup>+</sup>の Mg<sup>2+</sup>を奪って多量体を形成する。結果として Mg-TFSA 間の解離が促進されることで TFSA<sup>-</sup>の安定性が向上し、純粋な Mg の析出溶解反応のみが起こったものと考えられる。

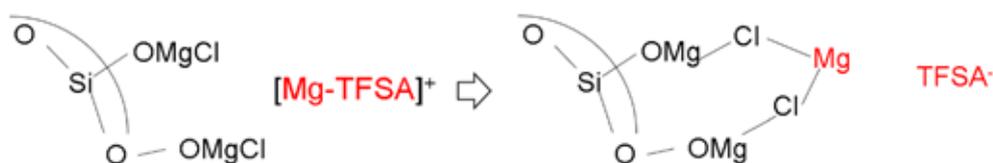


図 10 想定される修飾シリカの添加メカニズム

## 4. 結言

本研究はポストリチウムイオン二次電池として新規 Mg<sup>-</sup>アニオン二次電池の開発を行った。正極反応に黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応を利用することで、現在考案されている Mg 二次電池よりも高作動電圧、低コストとなることが期待できる。本研究ではアニオン挿入脱離反応についてそのメカニズムの詳細を調べ、反応の活性化エネルギーが電解液の濃度に依存することを見出した。これは濃厚溶液が必須となる Mg<sup>-</sup>アニオン二次電池の電解液設計に重要な指針となる。また、Mg 負極の反応性を改善するために、-OMgCl を表面官能基に持つ新規修飾シリカを合成し、不溶性添加剤として用いた。これにより Mg 電極の可逆性を 10%から 80%へ、反応過電圧を 2 V から 0.3 V 程度へと飛躍的に改善するに至った。今後はこれらの成果を組み合わせる Mg<sup>-</sup>アニオン電池の試作セルを構築し、実用に向けた課題を浮き彫りにしていく予定である。

## 謝辞

本研究は JFE21 世紀財団 2021 年度技術研究助成の支援を受けて実施されました。関係各位に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) M.Matsui, *J.Power Sources*, **196** (2011) 7048
- 2) F.Sagane, T.Abe, Y. Iriyama and Z.Ogumi, *J.Power Sources*, **146** (2005) 749
- 3) F.Sagane, *Electrochemistry*, **90** (2022) 037001
- 4) T.Suzuki and F.Sagane, *Electrochemistry*, **89** (2021) 12
- 5) F.Sagane, T.Abe, Y.Iriyama and Z.Ogumi, *J.Phys.Chem.C*, **113** (2009) 20135
- 6) F.Sagane, T.Abe and Z.Ogumi, *J.Electrochem.Soc.*, **159** (2012) A1766
- 7) N.Rajput, X.Qu, N.Sa, A.Burrell and K.Persson, *J.Am.Chem.Soc.*, **137** (2015) 3411

## 本研究の成果による外部発表

- ・ F.Sagane and T.Suzuki, *J.Electrochem.Soc.*, **169** (2022) 100505
- ・ 嵯峨根史洋「有機電解液における黒鉛電極へのアニオンインターカレーション反応の速度論的研究」、第49回炭素材料学会（2022年12月、姫路）