

Mg 金属電池用電解液の開発と今後の課題

(物材機構) 万代俊彦

Developments and Future Challenges of Electrolyte Materials for Rechargeable Magnesium Batteries (*National Institute for Materials Science*) ○Toshihiko Mandai

Rechargeable magnesium batteries (RMBs) are one prospect option of energy storage technologies among various post lithium-ion batteries owing to some advantageous properties mainly arising from the use of magnesium metal as negative electrodes. The R&D of RMBs is however still in the early stage due to the lack of suitable electrolyte materials those compatible with both magnesium metal and high-performant positive electrode materials. To overcome this situation, significant research efforts have been paid to materialize the electrolyte materials having functionalities demanded. In this presentation, the history on the development of the electrolyte materials for RMB applications will be given. It is found that the “dissociation state of ions” predominates the electrochemical magnesium deposition/dissolution activities of electrolytes. The future challenges for RMB materialization will also be discussed.

Keywords : Rechargeable batteries, Magnesium, Electrolyte, Anion, Dissociation state

近現代における IT, 通信, 輸送, AI をはじめとした産業技術革新は, リチウムイオン電池を中心とした蓄電技術の発展と共にあった. そして Society5.0 や IoT の本格普及, SDGs を達成し, より豊かな社会構造を実現するためには, 蓄電技術のさらなる革新が求められている. 数多有るポストリチウムイオン電池の中でも Mg 金属を負極活物質とした Mg 金属電池は, 低価格・大容量・高安全性を見込めることから次世代蓄電池の有力候補として期待され,^{1,2} 国内外で熾烈な研究開発競争が展開されている.

正極・負極・電解液の3大要素から構成される蓄電池において, Mg 金属電池の歴史は電解液の歴史といっても過言ではないほど, 電解液開発にこれまで多大なエフォートが割かれてきた. Mg 金属負極の基礎反応である電気化学的 Mg 析出溶解反応を起こすことができる電解液は極めて限定的であり, その上で高エネルギー密度化が見込める正極材料との親和性も担保しなければならないためである. Figure 1 に電解液組成と電気化学的 Mg 析出溶解活性の関係をまとめた. リチウムイオン電池用電解液の主成分である炭酸エステルや PF₆⁻をはじめ, リチウム金属の析出溶解が可能な電解液構成要素ですらその多くが Mg 金属電池に適用することができない.³⁻⁵ Mg 金属は Li 金属や Na 金属と同様, その高い還元性により電解質成分と反応して表面に分解物由来の被膜を形成する. Li 金属や Na 金属では, 良好な被膜(SEI)により電解液との断続的な副反応やデンドライト成長を抑制させることができる一方で, Mg 金属における被膜はマグネシウムイオン伝導性が極めて低く, 大きな析出溶解過電圧により電解質分解を誘発, Mg 金属の析出溶解を阻害するためである.

本講演では, 長年 Mg 金属電池研究開発においてボトルネックであった電解液における近年の目覚ましい発展について, 基礎学術的背景から最近の研究動向まで, 『解離』をキーワードに我々の主要な研究成果を交えながら紹介する. これを能動的に制

Mg析出溶解

電解液構成要素

Mg金属と反応

溶媒: Ester, nitrile, sulfoxide, amide, amine

アニオン: FSA, ClO₄, TfO, PF₆, BF₄

添加剤 (CI)

無

不活性

添加剤 (CI, BR₃)

有: MgCl₂, AlCl₃

有: AlCl₃, B(HFIP)₃

低活性 (低CE)

非解離: alkoxide [BPh₄]⁻

腐食性 低酸化耐性 無

塩の解離性/溶液構造

低解離: TFSA

活性化剤 (CI, BH₄, etc)

有

高活性 (高CE)

溶媒: Ether, sulfone

Mg金属に対して安定

高解離: AlCl₄, AlRCl₃, MgRCl₂, CB₁₁H₁₂, [Z(OR^F)_n]

【謝辭】

本研究は、JST 先端低炭素化技術開発-次世代蓄電池(ALCA-SPRING)および共創の場形成支援プログラム-先進蓄電池研究開発拠点(COI-NEXT, ABC), ならびに JSPS 科研費 18K14310 および 21K05263 による助成を受けて実施した。関係各位に謝意を表す。

【参考文献】

- 1) J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 12064; 2) S. Tan, F. Xiong, J. Wang, Q. An, L. Mai, *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 1971; 3) Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **406**, 203; 4) I. Shterenberg, M. Salama, Y. Gofer, D. Aurbach, *Langmuir*, 2017, **33**, 9472; 5) T. Mandai, M. Yao, K. Sodeyama, A. Kagatsume, Y. Tateyama, H. Imai, *submitted*; 6) T. Mandai, K. Tatesaka, K. Soh, H. Masu, A. Choudhary, Y. Tateyama, R. Ise, H. Imai, T. Takeguchi, K. Kanamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 12100; 7) T. Mandai, Y. Youn, Y. Tateyama, *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 6283; 8) T. Pavčnik, M. Lozinšek, K. Pirnat, A. Vizintin, T. Mandai, D. Aurbach, R. Dominko, J. Bitenc, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 26766.