

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する  
革新的技術の創出」  
研究課題「低炭素社会のための  
s-ブロック金属電池」

## 研究終了報告書

研究期間 平成20年10月～平成26年3月

研究代表者：内本 喜晴  
(京都大学大学院人間・環境学研究科、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

風力発電・太陽電池など自然エネルギーの安定供給をはかるためには、ポストリチウムイオン電池を指向した長寿命かつエネルギー密度の高い新しい電池の創出が必要である。そこで本研究では s ブロック金属を負極とした究極の電池の構築を目指し、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムなどの多価金属を負極とした新しい電池の開発と全固体リチウム二次電池の開発を行った。

### マグネシウム二次電池：

京都大学において、これまで報告されているグリニャール試薬のような反応性の高いマグネシウム化合物を電解質塩とせず、反応性の低い臭化マグネシウムを用いた安全なマグネシウムイオン導電性電解液を見出した。さらに研究を進め、ハロゲンは一切含まず、高いアノード電位窓をもつ電解質の開発に成功した。

また、マグネシウム電池正極では、これまで報告されていた  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  正極 ( $90 \text{ mAhg}^{-1}$ ) に代わり、京都大学と産総研の研究により、界面を反応サイトとし、それぞれ  $300 \text{ mAhg}^{-1}$ 、 $250 \text{ mAhg}^{-1}$  以上の高容量を示す二酸化マンガンナノシート正極および有機系キノ誘導体正極の開発に成功した。さらに、オリビン型構造を有する  $\text{MgMnSiO}_4$  インターカレーション正極材料および  $\text{MgFeSiO}_4$  インターカレーション正極材料を開発した。 $\text{MgFeSiO}_4$  正極材料については、 $330 \text{ mAhg}^{-1}$  という高い容量を有している。

開発した化学的に安定な電解質と、有機系キノ誘導体正極および、 $\text{MgFeSiO}_4$  インターカレーション正極材料を用いて全電池を構成し、高い可逆性を有するマグネシウム二次電池を達成した。これらの成果により、高安全性、高エネルギー密度、かつ安価なマグネシウム電池開発に道を開いた。(下図)

### 全固体リチウム二次電池：

全固体リチウム二次電池の課題は、電極/固体電解質界面抵抗の低減である。静岡大学と産総研の研究により、析出溶解反応の安定性向上と低抵抗化に効果的な負極界面制御法を見出すとともに、その析出溶解形態変化を動的観察する手法を開発した。さらに、京都大学と名古屋大学の研究により、カソード/固体電解質界面におけるサイクル特性が、 $\text{NbO}_2$  中間層導入により劇的に向上すること、その理由が充電に伴う電極/固体電解質界面での格子変化が小さくリチウムイオン移動が抑制されないことを明らかにした。

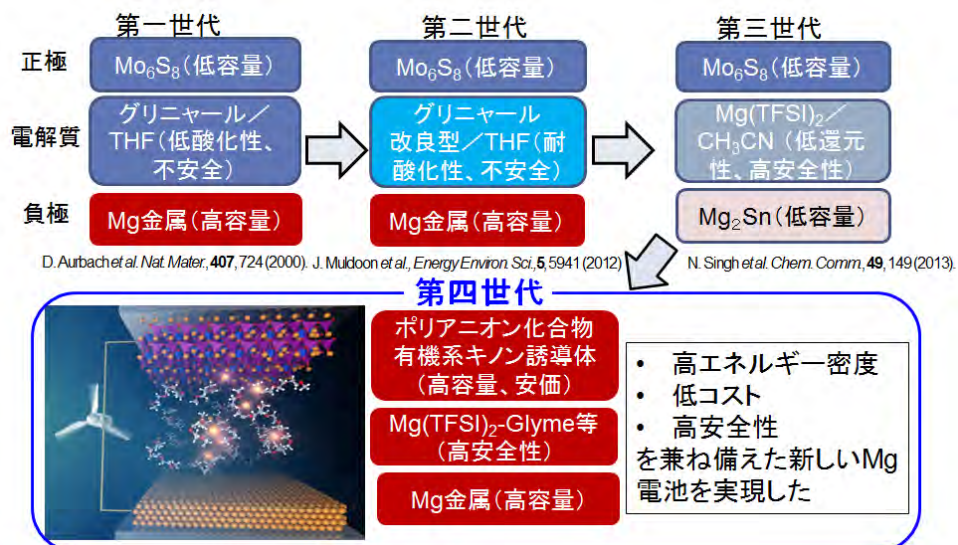


図 開発したマグネシウム二次電池(第4世代)

## (2) 顕著な成果

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

### 1. 高安定性マグネシウム二次電池用電解質の開発

概要: 化学的に活性の高い有機マグネシウム化合物を使用することなくマグネシウム金属を室温で析出溶解可能な電解液を種々見出した(例えば臭化マグネシウム/エーテル、マグネシウムアミド塩/グライム系溶媒)。高沸点のグライムを用いることにより従来の世界中で使用されているテトラヒドロフラン系電解液よりも熱的安定性が向上した。このような高い安全性を示す電解液の開発により、マグネシウム金属二次電池産業の科学技術イノベーションに資するものである。

### 2. 高容量マグネシウム二次電池用正極の開発

概要: これまで報告されているクラスター化合物であるシェブレル化合物正極(容量 90 mAhg<sup>-1</sup>)に換わる、正極材料として、界面を反応サイトとし、それぞれ 300 mAhg<sup>-1</sup>、200 mAhg<sup>-1</sup> 以上の高容量を示す二酸化マンガンナノシート正極および有機系キノ誘導体正極の開発に成功した。さらに、これまで報告例のない、インターカレーション系正極材料の開発に取り組み、330 mAhg<sup>-1</sup> という高い容量を有する MgFeSiO<sub>4</sub> 正極材料等を開発した。

### 3. 高エネルギー密度マグネシウム二次電池の開発

概要: 有機系キノ誘導体正極および MgFeSiO<sub>4</sub> 正極材料、マグネシウム金属負極、高安定性電解質から構成される全電池を構築し、高い可逆性を有することを確認した。構成したマグネシウム二次電池は、リチウムイオン二次電池の限界エネルギー密度である 200 Wh hg<sup>-1</sup> を超える 300 Wh hg<sup>-1</sup> のエネルギー密度を有する。今後、分極の低減を行うことにより、経済産業省のロードマップにおける 2030 年の目標の 500 Wh hg<sup>-1</sup> のエネルギー密度を有する蓄電池の実現に道を開いた。また、開発した電池系は、地殻埋蔵量が豊富な元素から構成され、かつ危険性の低い安定な電池系であり、コストも現行のリチウムイオン二次電池に比べて格段に安価な電池系になると考えられる。

## § 2. 研究構想

### (1) 当初の研究構想

当初、マグネシウム二次電池用電解質としては、グリニャール試薬のような反応性の高いマグネシウム化合物を中心にして、グリニャール試薬／イオン液体複合電解液、あるいはそれをベースとしたゲル電解質の構築を想定していた。グリニャール試薬は反応性が高いため、実用上問題があることは分かっていたが、室温での可逆なマグネシウムの溶解析出が進行する電解質としては、報告されている唯一のものであったため、やむを得ないと考えていた。しかし、溶液内のイオン平衡等を考慮し、分子設計することによって、これまで不可能とされてきた通常のエーテル系溶媒を用いて、室温での可逆なマグネシウムの溶解析出が進行する電解質を開発することに成功した。これは高安全性電解質であり、マグネシウム二次電池実用化に向けた大きな前進である。

さらに、当初、マグネシウム二次電池用正極としては、通常、リチウムイオン二次電池の正極として用いられる層状等の結晶性材料では、マンガンイオンとアニオンのクーロン相互作用が大きいため、多価イオンが拡散できないため、ナノ材料、あるいは界面を用いる材料設計を想定していた。しかし、精密な構造設計により Mg の可逆的な挿入脱離が可能なバルク正極の開発に成功した。これは、実用を考えた際に、充填密度の向上や劣化の抑制など、極めて大きな利点を有する。

また、界面を用いるナノシートあるいは有機化合物電極については、当初予定通りの成果が上がっている。全固体リチウム二次電池の界面制御による正負極界面の構造設計、それを遂行するにあたっての新たな界面計測手法の開発など、当初予定通りに進行している。

これらの成果により、従来の安全性が低くクラスター化合物正極を用いていることから理論容量として  $130 \text{ Wh kg}^{-1}$  しかなかったマグネシウム二次電池が、理論容量として  $500 \text{ Wh kg}^{-1}$  を越えることが可能となった。この値は、インターカレーション反応を用いるリチウムイオン二次電池では達成出来ない値であり、革新電池開発の端緒を開いた、

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

中間評価では、下記の二点についてご指摘、ご助言を頂いた。

1. リチウムを負極とする全固体電池系については、概ね予定通り開発が進んでおり、開発の端緒が得られたマグネシウム系に重点をさらに移すべきである。
2. マグネシウム二次電池については、個々の構成要素（正極、電解質）の性能評価にとどまっており、全てを組み合わせた全電池系の構築を行って、その性能評価を行うべきである。

これを受けて、産総研ではリチウム金属負極の析出挙動に関する研究から、マグネシウム金属負極の析出挙動に関する研究にシフトした。また、見出した最も有望な正極である有機系キノ誘導体正極および  $\text{MgFeSiO}_4$  正極材料を用いて全電池系の構築を行い、その性能評価を行った。

### § 3 研究実施体制

#### ①「京都大学」グループ

##### 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
内本 喜晴	京都大学大学院 人間・環境学研究科	教授	H20.10～
安部 武志	京都大学大学院 工学研究科	教授	H20.10～
邑瀬 邦明	京都大学	教授	H20.10～
北田 敦	京都大学	助教	H20.10～
陰山 洋	京都大学大学院 工学研究科	教授	H20.10～
福塚 友和	京都大学大学院 工学研究科	准教授	H20.10～
西尾 晃治	京都大学大学院 工学研究科	特定教授	H20.10～
山本 健太郎	京都大学大学院 人間・環境学研究科	D 2	H24.05～
森 拓弥	京都大学大学院 人間・環境学研究科	D 1	H23.4～
大山 純	京都大学大学院 人間・環境学研究科	M 2	H25.04～
酒向 慎之介	京都大学大学院 人間・環境学研究科	M 2	H25.04～
中居 司	京都大学大学院 人間・環境学研究科	M 2	H25.04～
堀 陽祐	京都大学大学院 人間・環境学研究科	M 2	H25.04～
松尾 香	京都大学大学院 人間・環境学研究科	事務補佐員	H22.7～H25.9
黄鎮東	京都大学大学院 人間・環境学研究科	特定研究員	H24.7～
柿部 剛志	京都大学大学院 工学研究科	博士研究員	H22.12～H24.3

##### 研究項目

- ・多価 s-ブロック金属イオン導電性電解質の開発
- ・高速電荷移動反応場の構築
- ・マグネシウム、カルシウム金属負極反応の解析
- ・ナノ正極活物質の構築
- ・不動態被膜制御
- ・s-ブロック金属電池試作

②「産総研」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
栄部 比夏里	産総研コビキタス エネルギー研究部門	上級主任研究員	H20.10～
松本 一	同上	主任研究員	H20.10～
小池 伸二	同上	主任研究員	H20.10～
竹内 友成	同上	主任研究員	H20.10～
妹尾 博	同上	主任研究員	H22.06～
佐野 光	同上	主任研究員 (H22年度までCREST研究員)	H21.04～
八尾 勝	同上	主任研究員	H23.07～
中村 礼子	同上	テクニカルスタッフ	H23.05～H23.12
中村 典子	同上	テクニカルスタッフ	H20.12～H24.02
山下 奈美子	同上	テクニカルスタッフ	H21.04～
草椰 育子	同上	テクニカルスタッフ	H24.04～
戸倉 吉彦	同上	テクニカルスタッフ	H25.04～H25.08
鍵田 直美	同上	テクニカルスタッフ	H25.04～
八木 三鈴	同上	テクニカルスタッフ	H25.10～

研究項目

- ・s-ブロック金属負極のデンドライト析出制御と表面観察

③「名古屋大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
入山 恭寿	名古屋大学工学研究科	教授	H20.10～
嵯峨根 史洋	静岡大学工学部	テニユアトラック助教	H23.10～

研究項目

- ・高安定性 Li/無機固体電解質の実現に向けた界面制御法の開発

## § 4 研究実施内容及び成果

### 4.1 多価 s-ブロック金属イオン導電性電解質の開発 (京都大学、山口大学グループ)

マグネシウムイオン導電性電解液として  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/2\text{-MeTHF}$  を用いた。ルイス酸として  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  を用いた。ルイス酸添加によるマグネシウムイオン導電率の変化を図 1 に示す。導電率は添加比 0.5 で極小となり、その後増加した。この挙動は温度が上がるにつれて顕著であった。一方、ルイス酸添加により電解液の粘度はほとんど変化しなかった。ラマン分光測定によりアニオンの状態を調べることでマグネシウム塩の解離状態を調べた。その結果、添加比 0.5 まではフリーアニオンの増加は見られず、それ以上の添加でフリーアニオンが増加した。すなわち、ルイス酸添加効果が現れるには本系では 0.5 以上の添加が必要であることが分かった。粘度がほとんど変化しなかったことから、フリーなマグネシウムイオンのルイス酸添加による増大挙動を得ることかできた。

次に多価 s-ブロック金属イオン伝導マトリクスとしてのイオン液体の最適構造の探索を行った。イミダゾリウムカチオンをモデル化合物として種々の置換基を導入し、マグネシウムイオン伝導体としての最適な構造の探索を行った (図 2)。これまでの検討では、イミダゾリウムカチオンの 2 位に保護基としてのメチル基を修飾しない系では、有機 Mg 錯体と強い反応性を示し、酸化還元活性が失われることが示された。さらに 1 位、あるいは 3 位に Allyl 基を導入することで系の運動性を向上させることができ、電流密度を増加させ、イオン伝導度の向上もできた。また、置換基にエーテル構造を導入することで、イオン液体の還元安定性を向上させることができた。

### 4.2 高速電荷移動反応場の構築 (京都大学グループ)

#### カルシウム金属二次電池電解液の開発

金属カルシウム表面の不動態皮膜を制御するために様々な有機溶媒、イオン液体、ポリマーゲル電解質を用い、金属カルシウムの析出溶解について電気化学的に検討した。その結果、どの溶媒を用いても電解質の分解が生じるのみであり、析出溶解反応を検出することができなかった。しかし、カルシウムアルコキシドを添加することで金属カルシウムの析出溶解反応が進行することを見出した。カルシウム塩にカルシウムビス(トリフルオロメタンスルホンル)イミド ( $\text{Ca}(\text{TFSA})_2$ )、溶媒に炭酸プロピレン (PC)、添加剤としてカルシウムアルコキシドを用いて調製した電解液中で得られた白金電極の  $30^\circ\text{C}$  におけるサイクリックボルタモグラムの図 3 に示す。図のように鋭い還元ピークと対応する酸化ピークが生じていることがわかる。カ

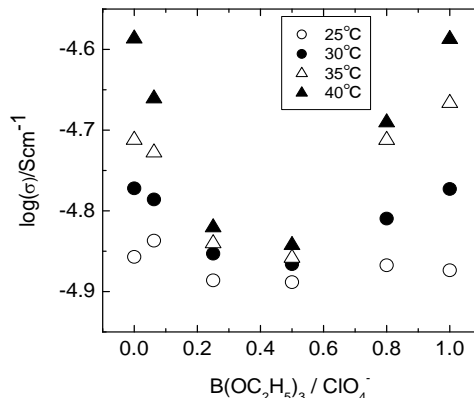


図 1 種々のルイス酸添加量におけるマグネシウムイオン導電率。

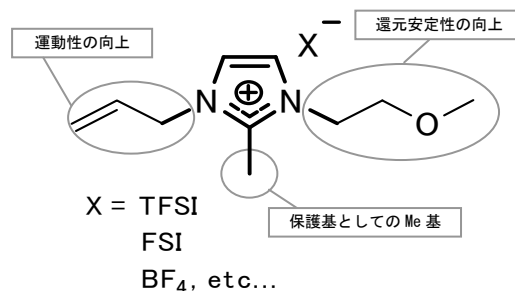


図 2 役割を分担した構造を有する低分子イオン液体。

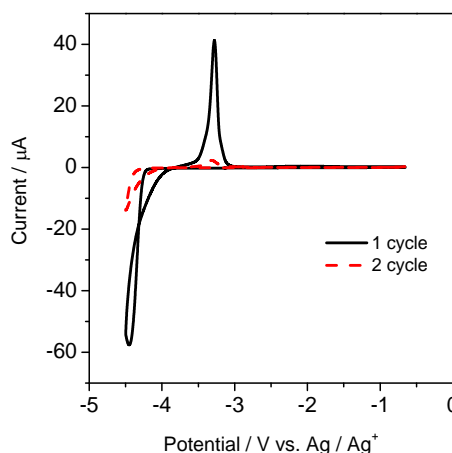


図 3 カルシウムアルコキシドを添加した  $\text{Ca}(\text{TFSA})_2$  を溶解した PC 中における白金電極のサイクリックボルタモグラム

カルシウムアルコキッドを用いなかった場合は白金の不動態化挙動のみが得られた。したがって、カルシウムアルコキッドが金属カルシウム表面に生成する不動態皮膜を除去あるいは改質し、金属カルシウムの析出溶解反応が進行したと考えている。また、第2サイクル以降もわずかではあるが析出溶解反応が生じることが分かった。定電位析出により析出物の同定を試みたが、反応性が非常に高く分析前に分解が進行し同定に至らなかった。このような高い反応性からも析出物が金属カルシウムであることが示唆された。このような挙動はこれまで報告されておらず、新しい発見である。

#### マグネシウム金属二次電池電解液の開発

金属マグネシウムの可逆的析出溶解を可能とする化学安定性に優れた電解質の探索を行った。これまで報告されているアルキルマグネシウムあるいはハロゲン化アルキルマグネシウム(グリニャール試薬)のような反応性の高いマグネシウム化合物を電解質塩とせず、反応性の低い臭化マグネシウムを用いた。電解質溶媒には種々の有機溶媒を検討した。本研究においては測定温度は全て 30°C である。まず有機溶媒にリチウム電池系でよく用いられている PC を用いた  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{TFSA})_2/\text{PC}$  電解液を調製し、白金を作用極、マグネシウム金属を対極と参照極として構成した三極式セルを用いてサイクリックボルタメトリー測定を行った。その結果、1サイクル目に大きな還元電流が認められた。2サイクル目以降は還元電流値も大幅に減少した。これは1サイクル目に電解液の還元分解が進行し、その結果、白金表面が不動態化されたことを示唆している。すなわち、PC のようなエステル系溶媒を用いた電解液中ではマグネシウム金属の析出はできなかった。同様のサイクリックボルタメトリー測定を  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/2\text{-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF)}$  を用いて行った結果を図 4 に示す。図中の走査型電子顕微鏡(SEM) 写真は定電位析出後の表面形状である。この図から一對の還元酸化ピークが認められ、サイクルを繰り返した際の白金の不動態化挙動も見られなかった。SEM 像からは樹枝状の析出物が見られ、X 線回折測定およびエネルギー分散型 X 線分光測定から、金属マグネシウムが析出していることが分かった。この電解液ではクーロン効率は 70%程度であったが、サイクル毎の析出溶解挙動が不安定であり、安定な析出溶解反応が進行していないことが示唆された。そこで臭化マグネシウムの濃度依存性について検討した。 $3.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$  の濃厚溶液を用いた場合には図 5 に示すように可逆な析出溶解挙動が認められた。挿入した SEM 写真からは先ほどの樹枝状ではなく粒子状の析出物が得られ、析出挙動が変化したことが分かった。このような濃厚溶液ではクーロン効率は 40%程度と減少したもののサイクル安定性は向上することが分かった。そこで、さらなる効率的な析出溶解反応を達成するために、金属カルシウムの析出溶解に効果のあったアルコキッドに注目した。 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$  に  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  となるようにマグネシウムエトキッド ( $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ ) を加えた電解液を調製した。図 6 にサイクリックボルタモグラムを示す。図 4 と同じ臭化マグネシウム濃度であるが、マグネシウムエトキッド添加により還元酸化電流が大幅に増大することが分かった。

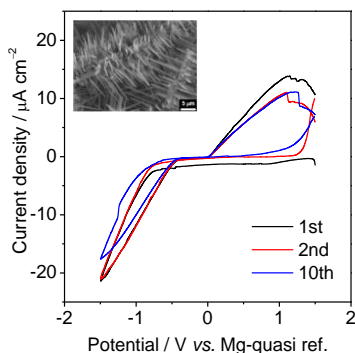


図 4  
 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$  溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム

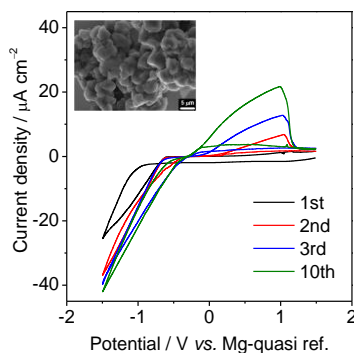


図 5  
 $3.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$  溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム

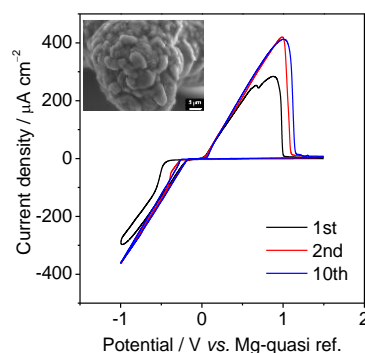


図 6  
 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2 + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{OEt})_2/2\text{-MeTHF}$  溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム



また、析出形態も図5のような粒子状であることが分かった。クーロン効率は90%以上となり、サイクル安定性も向上した。なお、マグネシウムエトキンドは単独では2-MeTHFにほとんど溶解せず、金属マグネシウムの析出が起こらなかった。このように  $\text{MgBr}_2/2\text{-MeTHF}+\text{Mg}(\text{OEt})_2$  という析出溶解特性に優れた有機マグネシウム化合物を使用しない新規電解液を構築した。

金属マグネシウムの析出挙動を調べるために、種々のエーテル溶媒を用いた。エーテル溶媒としてはテトラヒドロフラン (THF)、3-メチルテトラヒドロフラン (3-MeTHF)、*n*-ブチルメチルエーテル (*n*-BME) を選択した。これらを溶媒として臭化マグネシウムを電解質塩として電解液を調製し用いた場合、*n*-BME 中でのみ金属マグネシウムの析出溶解反応が進行した。*n*-BME を用いたときのサイクリックボルタモグラムの図7に示す。図7からこれまで見だしている  $\text{MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$  および  $\text{MgBr}_2/2\text{-MeTHF}+\text{Mg}(\text{OEt})_2$  と比べて飛躍的に電流値が増大し、さらにクーロン効率およびサイクル効率が向上したことが分かった。したがって、金属マグネシウムの析出溶解反応が用いるエーテル溶媒に依存することが明らかとなった。これはイオン導電率が 2-MeTHF で  $0.29 \text{ mS cm}^{-1}$ 、*n*-BME で  $0.64 \text{ mS cm}^{-1}$  であり、数倍の差であることから、イオン導電率の違いで現れた差であるとは考えにくく、さらに金属マグネシウムの析出に対応する電位も *n*-BME ではほぼマグネシウム金属基準で 0 V であるのに対し、2-MeTHF では -0.8 V 程度であり、*n*-BME では析出過電圧が非常に小さく高速な電荷移動反応が起こっていることが示唆された。また、金属マグネシウムの溶解に対応する電位はいずれも約 0 V であることから、溶解反応は電解液の種類によらず高速な電荷移動反応で進行するのに対し、析出時に大きな障壁があることが考えられる。*n*-BME と 2-MeTHF ではその構造からマグネシウムイオンとの相互作用の違いがあると考えられる。したがって、析出時のマグネシウムイオンと溶媒が形成する錯体構造が高速な電荷移動に重要な役割を果たすことが示唆された。

上記で開発した電解液をマグネシウム二次電池正極材料研究の電解液として使用できるかを調べた。シェブレル化合物である  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  を活物質に用いて、 $\text{MgBr}_2/2\text{-MeTHF}+\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 、 $\text{MgBr}_2/n\text{-BME}$  中でサイクリックボルタメトリーによりマグネシウムイオンの電気化学的挿入脱離を試みた。 $\text{MgBr}_2/2\text{-MeTHF}+\text{Mg}(\text{OEt})_2$  では電解液の酸化分解のみが進行し、マグネシウムイオンは挿入できなかった。一方、 $\text{MgBr}_2/n\text{-BME}$  ではマグネシウムイオンの挿入脱離に対応する還元酸化電流が認められた。このことから  $\text{MgBr}_2/n\text{-BME}$  は Aurbach らにより報告されている有機マグネシウム化合物を用いた電解液の代替となる可能性が示唆された。

一方、これらの電解液では酸化側の電位窓が従来の報告より低く、また沸点は THF よりは高いものの、いずれも 100°C 以下の低沸点であるため、さらに安全性を向上させた電解液の探索を行った。エーテル溶媒としては鎖状エーテルであるジメチルエーテルに代表さ

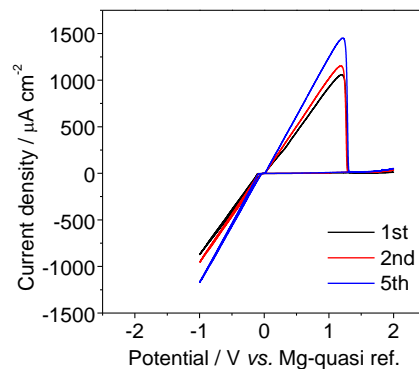


図7  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/n\text{-BME}$  溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム

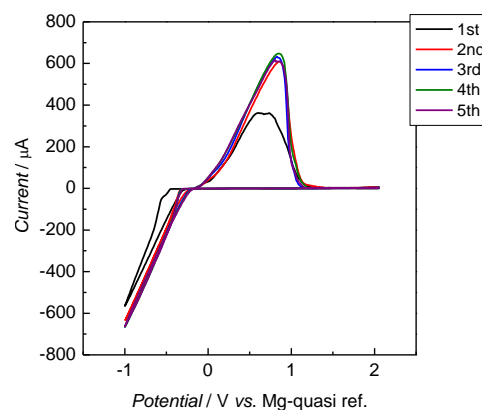


図8  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgCl}_2+0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AlCl}_3/\text{triglyme}$  溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム。

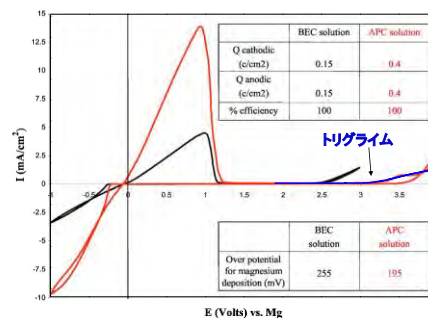


図9  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgCl}_2+\text{AlCl}_3/\text{triglyme}$  溶液中での白金電極の Aurbach らの条件と同じ速度で得られたリニアスイープボルタモグラム。APC:  $0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ PhMgCl}_2-\text{AlCl}_3/\text{THF}$ 。D. Aurbach et al., *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A103 (2008)

れるグライム類 ( $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ) を選定した。マグネシウム塩として塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ ) を用いた。さらに塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ ) を加えて電解液を作製した。これらの電解液調製においては塩化マグネシウムだけではグライムに溶解しなかったため塩化アルミニウムの存在は必須であった。その結果、 $n=1, 2, 3$  のグライムでは可逆な金属マグネシウムの析出溶解反応が見られ、 $n=4$  では折り返し電位を低くすることで可逆な金属マグネシウムの析出溶解反応が見られた。特に  $n=3$  のトリグライムに関しては可逆な金属マグネシウムの析出溶解反応が顕著に見られた。そのサイクリックボルタモグラムを図 8 に示す。定電位析出を行うと白金基板上にこれまで得られた樹枝状あるいは粒子状とも異なる膜状の光沢を持つ析出物が得られ、X 線回折測定の結果、配向性はやや異なるが金属マグネシウムが得られていることが明らかとなった。また、酸化側の電位窓は従来報告されている電解液と比較すると、図 9 に示すように Aurbach らの電解液と同等の電位窓であり、3 V 級の正極材料と組み合わせることができる可能性が示唆された。特にトリグライムは沸点が  $216^\circ\text{C}$  であるため、従来のエーテル系の電解液よりも飛躍的に安全性が向上し、高温での電池反応が可能になるため、正極材料の選定の幅が広がると考えられる。また、イオン導電率はどのグライムを用いても  $1\sim 10\text{ mS cm}^{-1}$  という値で上記の臭化マグネシウム系電解液より高い値が得られた。上記のグライムは対称構造を有しており、マグネシウムイオンとの配位構造が安定であり、析出時の過電圧増大の要因となると考えられる。そこで、グライム構造に種々の側鎖をもつ非対称グライムについて検討を行った。検討の結果、塩化マグネシウムと塩

化アルミニウムが溶解可能な非対称グライムは少なかった。溶解した非対称グライムとしてブチルメチルジグライムとブチルメチルトリグライムを用いた。図 10 と 11 にそれぞれブチルメチルジグライムとブチルメチルトリグライムを溶媒に用いたときの白金電極のサイクリックボルタモグラムを示す。それぞれ対称グライムを用いた場合と同様のサイクリックボルタモグラムが得られマグネシウム金属が析出し、その形態も同様であった。電位

窓についても同等であった。このことから電解質塩に塩化マグネシウムと塩化アルミニウムを用いた場合は、臭化マグネシウムを用いた場合とは異なり、エーテル依存性がそれほど強くないことが示唆された。すなわち、電解液中に存在するマグネシウムイオン活性種の構造が塩化アルミニウムの添加により形成されていることを示しており、塩化アルミニ

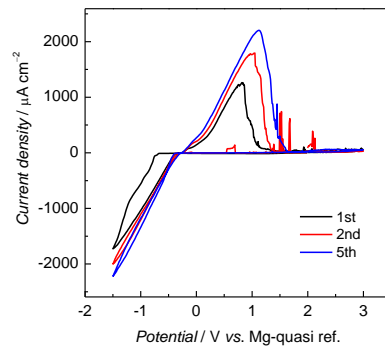


図 10  $0.5\text{ mol dm}^{-3}$   $\text{MgCl}_2 + 0.5\text{ mol dm}^{-3}$   $\text{AlCl}_3$ /butylmethyldiglyme 溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム

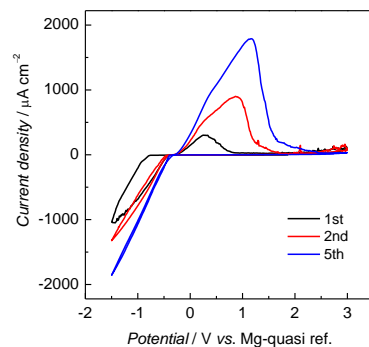


図 11  $0.5\text{ mol dm}^{-3}$   $\text{MgCl}_2 + 0.5\text{ mol dm}^{-3}$   $\text{AlCl}_3$ /butylmethyltriglyme 溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム

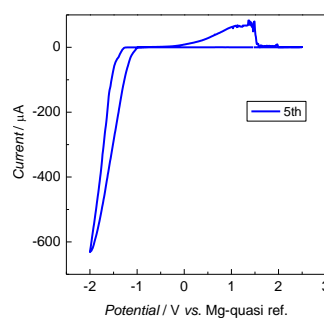


図 12  $0.5\text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ /triglyme 溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム

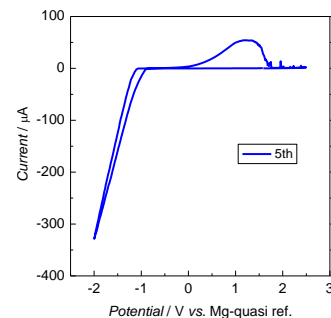


図 13  $0.5\text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ /butylmethyltriglyme 溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム

ウムの添加で塩化マグネシウムが溶解したことと対応している。非対称グライムを用いた場合に対称グライムと析出過電圧はそれほど大きく変化しなかった。したがって、マグネシウムイオンとアルミニウムイオンと塩化物イオン、溶媒から形成される錯体から金属マグネシウムを析出させるには錯体構造の分解が必要であるが、溶媒はそれほど錯体構造の安定性に寄与していないと考えられる。

これまで検討してきた電解液はマグネシウム塩が単純に解離し溶媒和しているのではなく、Aurbachらが提案しているように電解液と同様にマグネシウムイオンと溶媒やその他の成分が錯体を形成していると考えられる。マグネシウム金属二次電池を考えた場合、サイクル安定性や高電圧の観点から、リチウムイオン電池の正極と同様にマグネシウムの挿入脱離反応を正極反応に用いることが望ましい。しかし、このような電解液では、界面イオン移動過程において錯体構造を分解する必要がある。したがって、電解液中で錯体を形成しないようなマグネシウム塩を用いた電解液の構築を試みた。具体的には  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  を用いた。TFSA イオンはサイズが大きく、ルイス塩基性が低いいため、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  は電解液中で解離し、マグネシウムイオンは溶媒和され、溶媒和構造に TFSA イオンは関与しないと考えられる。溶媒としては上記で述べたように炭酸エステル系溶媒は不動態皮膜が形成されるため、これまで見出してきた電解液系がエーテル系溶媒であったことを考慮し、骨格中に酸素原子を多く持ち、ルイス塩基性の強いグライム系を用いた。特に塩化マグネシウムと塩化アルミニウムを電解質塩としたときに良好な特性を示したトリグライムとブチルメチルトリグライムを用いた。図 12 と 13 にそれぞれトリグライムとブチルメチルトリグライムを溶媒に用いた  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{TFSA})_2$  溶液中での白金電極の 10 サイクル目のサイクリックボルタモグラムを示す。いずれの電解液でも金属マグネシウムの析出溶解に起因する還元酸化電流が見られ、定電位保持から X 線回折測定および SEM 観察から金属マグネシウムの析出を確認した。電位窓も 3 V 以上と広いものであった。これまで調べてきた臭化マグネシウムや塩化マグネシウムを用いた錯体系電解液と比べて、析出過電圧が非常に大きなものであった。これは電解液中のマグネシウムイオンの構造が異なることに起因していると考えられ、溶媒和マグネシウムからの電析では大きな過電圧が必要となることを示唆している。また、析出過電圧はブチルメチルトリグライムの方がやや低く、非対称性の導入による配位能の低下によるものと考えている。

有機マグネシウム化合物を用いないエーテル系電解液として臭化マグネシウム、塩化マグネシウム、マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドをマグネシウム塩として、環状エーテル、鎖状エーテル、グライムを溶媒とした新しい電解液を開発した。世界的に見ても電解液開発の基本路線は有機マグネシウム化合物およびその誘導体/テトラヒドロフランであり、本 CREST 研究において見出した電解液群は反応機構解析および正極探索、新しいタイプのマグネシウム金属二次電池の開発に資するものとする。

#### 4.3 デンドライト析出制御(産総研グループ)

s-ブロック金属負極の実用性向上をめざし、デンドライト析出制御を行うために過去に研究例の多い金属 Li を用いてその場形態観察と表面分析の手法を確立し、Mg などの金属負極に適用した。Li で蓄積した知見をもとに Mg 負極の形態制御を試み、さらに Mg 電池系を構築して評価するために対向する電極として用いる材料の開拓も合わせて行った。

##### ・金属 Li 負極デンドライト抑制

金属 Li の析出形態に及ぼす電解質の影響、特に Li と電解質の接触により生ずる皮膜の性状や組成の影響を調べるために、汎用有機電解液とイオン液体を用いて定電流での電析を行い形態を比較した。Al ラミネート外装を用いた 2 極または 3 極セルによる析出形態の評価を行ったところ、セパレータの種類による影響が大きく従来用いていたガラス繊維セパレータでは析出形態が判別しにくかった。シリカ微粒子含有ポリオレフィンセパレータを用いると、電気化学反応における妨害も少なく形態観察が容易となった。このセパレータを用いて  $50 \mu \text{ A cm}^{-2}$  の電流密度で環状 4 級アンモニウム-アミド系イオン液体にカーボネート類(ビニレンカーボネート、VC)と有機硫黄化合物

(エチレンサルファイト、ES)を添加した電解質を用い、Ni 上への Li 析出形態を調べたところ、無添加<ES 添加<VC 添加<汎用有機電解液 (  $1.0\text{mol dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}(1:1)$ ) の順に粒径が大きくなった(図 14)。さらに、他のセパレータ使用時と比較して粒径が大きくなりデンドライトとは言えない形態であった。この粒径はシリカの粒径よりはるかに大きいものであり、セパレータの形態というよりは化学的性状に影響されている可能性が高かった。このようなセパレータの選択による析出形態制御の可能性を得たが、電解質の特性に由来する析出形態を詳細に調べるために、光学顕微鏡を用いたその場観察セルを構築し、析出過程の観察を行うこととした。

イオン液体として還元安定性の高い PP13[TFSA]

( *N*-methyl-*N*-propylpiperidinium bis(trifluoro-methanesulfonyl)amide )、

Py14[TFSA] ( *N*-methyl-*N*-butylpyrrolidinium bis(trifluoro-methanesulfonyl)amide )、

TMHA[TFSA] (trimethyl-*n*-hexylammonium bis(trifluoro-methanesulfonyl)amide)、Li の析出・

溶解電位より貴な電位で還元分解する EMI[TFSA] ( 1-ethyl-3-methylimidazolium

bis(trifluoro-methanesulfonyl)amide )、PP13[FSA] ( *N*-methyl-*N*-propylpiperidinium

bis(fluorosulfonyl)amide)、EMI[FSA] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide)

を使用し、LiTFSA を溶解させ電解液とし、還元安定性や粘度の影響などを調べた。

Ni 基板上の析出においては添加剤を含まないイオン液体を電解質とした場合、デンドライト状析出の抑制は必ずしも可能ではなかったが、還元安定性の高い PP13[TFSA] に 3wt% の VC を添加した場合に、球状析出を光学顕微鏡その場観察と解体後の SEM 観察により確認した(図 15)。析出条件は室温、 $50\ \mu\text{A cm}^{-2}$  の電流密度で  $3.0\ \text{C cm}^{-2}$  の析出量とした。この場合には Li 析出後の交流インピーダンス測定などから、表面は電荷移動抵抗の大きな複雑な組成の皮膜に覆われていた。さらにこの皮膜は VC の重合の結果生じた化学種が主生成物でイオン液体のカチオン・アニオン由来の化学種も含んでいた。還元安定性が同等の別のイオン液体を用いた場合にも、VC 添加により球状の析出物が得られ(図 16)、PP13[TFSA] の場合と同様に電荷移動抵抗の大きい皮膜が析出した Li の表面を覆っていた。イオン液体中でのこのような析出挙動に関する報告はこれまでに殆ど行われていなかった。

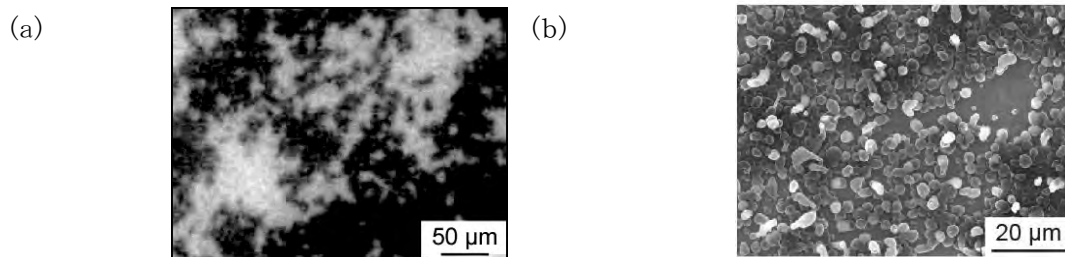


図 15  $0.32\text{mol kg}^{-1}$  LiTFSA /PP13[TFSA] に 3wt% の VC を添加した電解液中での Ni 上への Li の析出形態

(a) 光学顕微鏡その場観察像、(b) 走査型電子顕微鏡による観察像

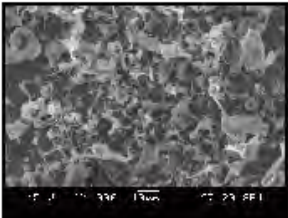
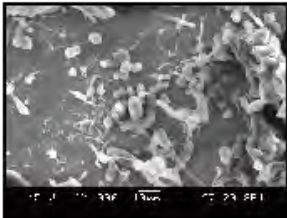
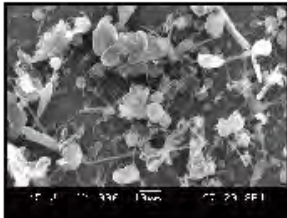


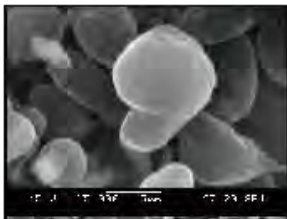
	PP13 <sup>+</sup>	Py14 <sup>+</sup>	TMHA <sup>+</sup>
VC 未添加	 デンドライト状	 デンドライト状 / 粒状	 デンドライト状 / 粒状
3%VC 添加	 粒状	 粒状	 粒状

図 16 各種イオン液体電解質中の Ni 上への  $3\text{C cm}^{-2}$  の Li 析出時の Li の形態  
 Py14<sup>+</sup> : *N*-methyl-*N*-butylpyrrolidinium、TMHA<sup>+</sup> : trimethyl-*n*-hexylammonium、アニオンはすべて[TFSA]、電流密度は  $50\ \mu\text{A cm}^{-2}$

一方還元安定性の低いイオン液体の場合には、EMI[TFSA]では添加剤なしでは析出物が見出されず、VC 添加した場合にも粗大な析出形状となった。EMI[FSA]、PP13[FSA]の場合は添加剤のない場合にも析出物は確認されたものの、添加剤の有無にかかわらずデンドライト析出抑制は行えなかった。これらの電解液の場合には、サイクリックボルタモグラムにおいて金属 Li 極に対し 1.2V 付近に見られる VC の還元ピークが明確になっておらず、Li 析出後の AC インピーダンス測定でも電荷移動抵抗が小さい結果を得た。イオン液体そのものの還元と VC の還元が競争的に進行し、VC の還元化学種が電極の表面に堆積しきれなかったものと考えられる。このことより、デンドライト抑制効果を有する皮膜形成剤としての VC の効果を発揮するためには、電解質のベースとなるイオン液体の還元安定性が高いことが好ましいことが分かった。

デンドライト析出抑制のためにまず必要な析出初期過程の条件として、核が均一に多数発生する必要があり、析出時の過電圧を高めることが効果的である。過電圧に影響を及ぼす条件や物性には、電流密度、温度、電解質の粘度に起因する電荷移動抵抗などがあり、本研究でこれまでに得た種々のイオン液体中 (VC 未添加) での析出形態 (特に基板上への核発生状態) を比較したところ、図 17 に示すような粘度との相関を見出した。粘度が高くなるに従い基板が析出物で覆われている面積が増大している。核発生に関しては高粘度イオン液体の利点が見出されたが、実用的には粘度は低い方が望ましく、デンドライト抑制効果と実用性の両立には、今後さらに電解質の選定と添加剤・析出条件の最適化を進める必要があると考えられる。

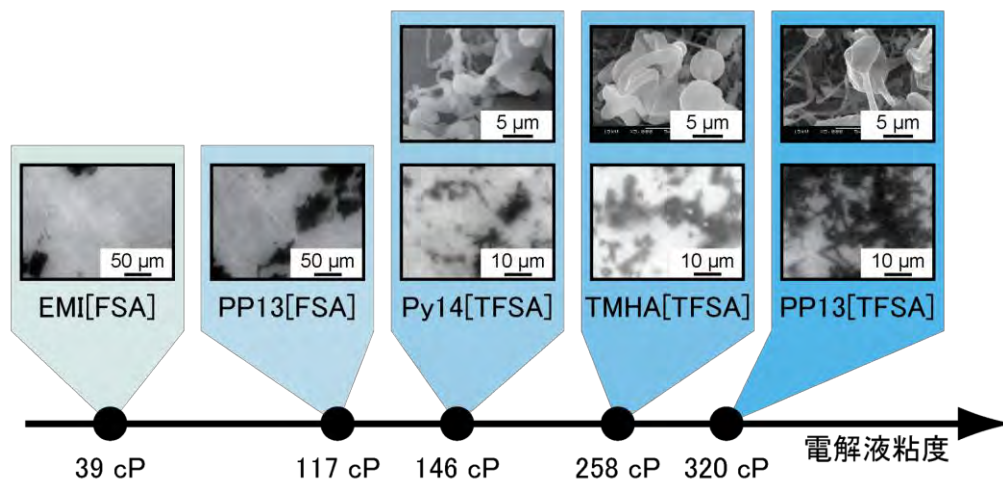


図 17 各種イオン液体電解質中の Ni 上への  $3 \text{ C cm}^{-2}$  の Li 析出時の Li の形態と粘度の関係(電流密度は  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ )

下段は光学顕微鏡によるその場観察像、上段は SEM による解体後観察像

・金属 Mg 負極の析出形態  
観察と制御

金属 Mg は電極電位が金属 Li より高いこと、2 価のカチオンであり強固な酸化被膜の不動態皮膜が表面に存在することで、Li 負極の場合とは異なる析出のメカニズムが想定される。実際に各種報告においてはデンドライト成長した例はほとんど見られない。この原因は Mg 析出時の電荷移動抵抗が極端に大きいためと考えられる。

金属 Mg を可逆的に析出・溶解させることのできる電解液系は限られており、

実質 Mg イオンの多核錯体として存在すると言われている Grignard 試薬類似電解液と京大グループで見出した電解液のみである。これらの電解液を用いて Mg 電池用に最適化したその場観察セルを用いて Mg の析出挙動を観察した。析出基板の一部に電流集中が起こる場合を除き、デンドライト状の析出は見られず六角平板を基本とした析出物を確認した。さらに次項で詳細に説明する Mg 電池のフルセル構築のために、耐酸化性の高いスルホン系溶媒を用いて電解液の調整を行い、Mg 析出挙動を調査した。溶媒としてはスルホン系溶媒のうちスルホラン (SL)、エチルイソプロピルスルホン (EiPS)、ジプロピルスルホン (DnPS) など融点が室温付近以下のものを選び、支持塩はアニオン半径が大きく酸化安定性の高い TFSA を含む  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  を  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  の濃度で溶解させ、電解液を調整した。これらの 3 種の電解液中で対極、参照極を Mg リボン、Mg ワイヤーとして Mg 金属上への Mg 析出溶解挙動を調査した結果を図 18 に示す。どの電解液の場合にも Mg 極に対して  $-1\text{V}$  以下から還元電流が立ち上がり、Mg 析出が起こったと考えられるが過電圧が非常に大きかった。溶解方向では、 $1\text{V}$  以上で大きな酸化電流が観測されるが、 $0\text{V}$  を過ぎたあたりに小さな酸化ピークがみられた。作用極を SUS とした場合に酸化方向ではこの小さなピークのみ観測されることから、析出した Mg の溶解は起こっているものの電流効率はあまり良くなかった。さらに SUS または Al を作用極とした場合に、Mg 基準で  $2\text{V}$  まで殆ど酸化電流が流れず、耐酸化性は十分高いことを確認した。

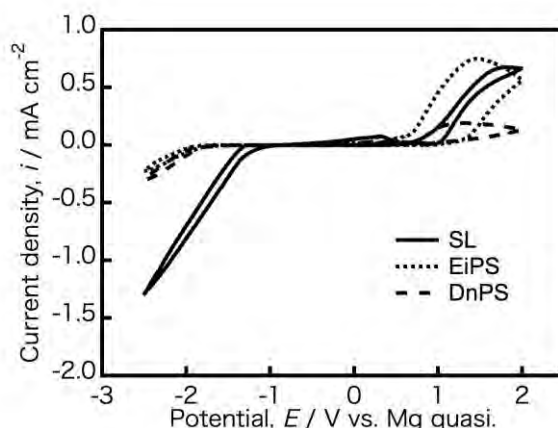


図 18  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{Mg}(\text{TFSA})_2$  /スルホン (SL、EiPS、DnPS) 中での Mg のサイクリックボルタモグラム 走査速度： $1 \text{ mV S}^{-1}$ 、室温

#### 4. 4 多価イオン電池正極活物質の構築 (京大、産総研グループ)

本課題は次のステップですすめた。1) 従来から用いられているシェブレル化合物中のマグネシウムイオン挿入脱離反応機構の解明とナノ粒子化による高レート正極の開発、2) 界面を用いるナノシートおよび有機化合物正極の開発、3) ポリアニオン構造を有する新規正極材料および、有機系正極材料の合成

1) 従来から用いられているシェブレル化合物中のマグネシウムイオン挿入脱離反応機構の解明とナノ粒子化による高レート正極の開発

従来報告のある、 $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  について、電子分光を行い、挿入脱離挙動を明らかにした。その結果、Mg イオン挿入による電荷補償は Mo と S により行われている、 $0 < x < 1$  の条件では  $\text{Mg}^{2+}-\text{S}^{2-}$  の静電相互作用が強くなる inner site に Mg イオンが挿入されていること、 $1 < x < 2$  の Mg イオン挿入範囲ではクラスター  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  が収縮し、クラスター間の結合距離が増加したことから outer site に Mg イオンが挿入されていることを明らかにした。

さらに、 $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  ナノ粒子を合成し、その電気化学特性を調べた。図 19 に粒径の異なるシェブ

レル化合物の容量のレート依存性を示す。この結果より、大粒径の結果と比較して 1/2C rate においても電気容量の低下が抑制されていることがわかる。これより、 $\text{Mo}_6\text{S}_8$  の微細化によって  $\text{Mg}^{2+}$  イオン拡散距離を低減させ、レート特性を向上させることに成功した。

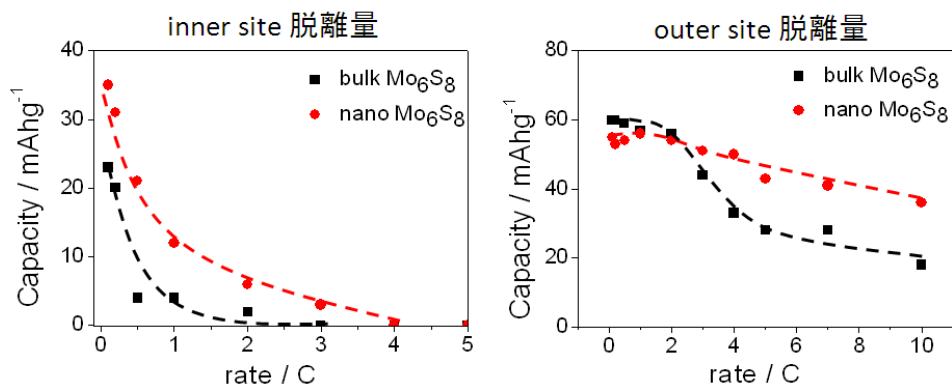


図 19 粒径の異なるシェブレル化合物の容量のレート依存性、

## 2) 界面を用いるナノシートおよび有機化合物正極の開発

マグネシウム二次電池の高エネルギー密度化のためには、正極材料にマグネシウムイオンの挿入反応電位の高い酸化物を使用するのが魅力的であり、酸化物の研究は重要な役割を担っている。酸化物正極材料の欠点として、酸化物イオンとマグネシウムカチオンの静電相互作用が強いため、固相内での拡散が遅い、マグネシウムイオンが十分に挿入されない、挿入したマグネシウムイオンが脱離できないなどの問題点がある。しかし、ナノシート構造を持つ材料であれば、層間や構造中のチャンネルへのイオンの挿入脱離機構ではなく、表面へのイオン吸脱着のような機構で酸化還元反応が進行することが予想され、反応が円滑に進む可能性がある。

そこで、資源が豊富にあり電気化学特性も比較的高い  $\text{MnO}_2$  のナノシート材料に注目した。本章では、 $\text{MnO}_2$  ナノシートを正極として用い、サイクリックボルタンメトリー測定、充放電測定により、電気化学特性を評価した。

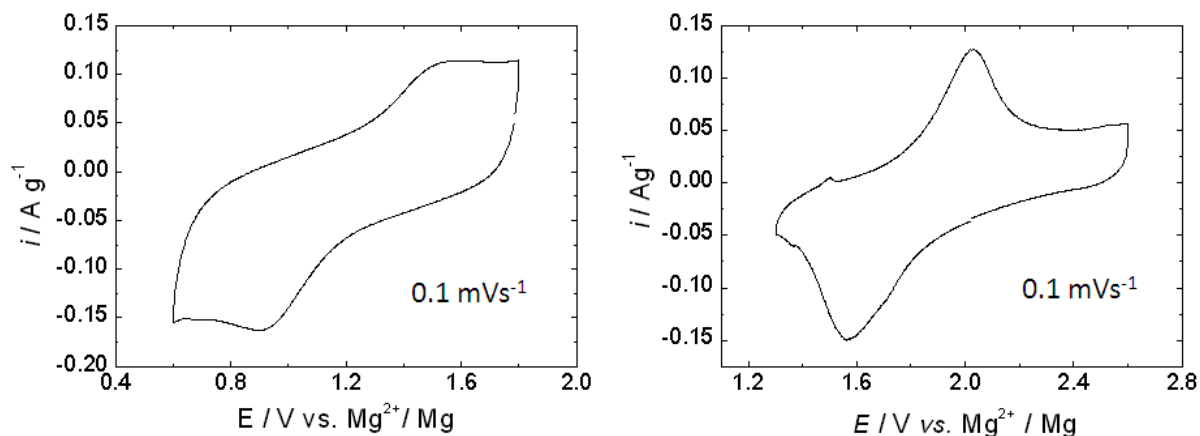


図 20 左図: $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 / \text{DMA}$  電解質を用いた場合、右図: $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 / \text{AN}$  を用いた場合

いずれも、可逆なレドックスが認められ、本材料がマグネシウム二次電池正極として機能していることが分かる。



### 3) Mg 二次電池用有機系正極材料の開発

Mg 電池を実用化するためには、負極の可逆的な溶解析出挙動に加えて、高容量かつ安定に作動する正極材料の開発も必須である。マグネシウム金属電池向けの有望な正極材料として、キノン系の有機正極に着目し、Li 電池系で 2 電子反応により理論容量  $319\text{mAh g}^{-1}$  と大きい特徴のある 2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン (DMBQ) について Mg 電池構成で特性を調べた。初期の充放電カーブとサイクル特性を図 6 に示す。理論容量の 8 割の実効容量を示すことがわかった。この充放電機構が Mg の脱挿入で進んでいるのかどうかを調べる目的で、充放電途中の X 線回折測定による構造の確認、EDS による原子比の分析を行った(図 22)。まず EDS スペクトルから求めた電極中の Mg 原子比は放電により増加、充電により減少し、Mg イオンの挿入・脱離で充放電反応が進行していることが分かった。理論容量の放電が起こった場合に Mg が 3.0%増加すると算出され、副反応はほとんど起こっていないことがわかった。挿入される Mg の位置に関しては、X 線回折パターンは放電で低結晶性化し、続く充電で幾分か結晶性を回復するという結果のために決定することが困難であった。この試験に用いた電解液は Mg 負極のサイクルが全く行えない。前項で見出したスルホン系の電解液を用いて、充放電を行ったところ、図 21 に示すように特性は低下したが充放電が可能であった。スルホン系電解液の粘度が高く、浸み込みや導電性が不十分であるためと考えられる。今後充放電前の処理も含めて適用方法を検討する必要がある。さらにスルホン系電解液を用いて 2 極のセルを構築し、充放電を行うと、Mg 極の大きな過電圧を反映して放電時のセル電圧はさらに低下したが、容量は小さいながらも 100 サイクルまでサイクルさせることができた。100 サイクルまでの累積電気量は Mg のモル数に換算すると  $200\text{ }\mu\text{mol}$  強に相当し、電解液中の Mg の全量  $75\text{ }\mu\text{mol}$  を上回っていたため、電流効率が悪いながらも Mg 負極は溶解・析出を繰り返していたと想定される。今後はさらに電解液組成の最適化を進め、負極材料の選択の幅も考慮し、年度終了時点での Mg 電池の構築に向けて研究を進める。

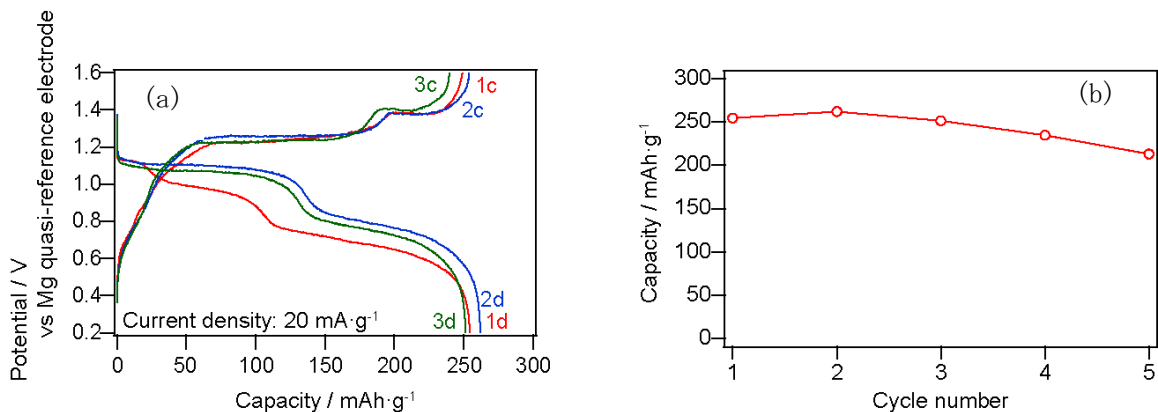


図 21 DMBQ の 1-3 サイクル目までの充放電特性(a)と初期のサイクル特性(b); 対極:Mg リボン、参照極:Mg ワイヤ、電解液: $0.5\text{ mol dm}^{-3}\text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2 / \gamma\text{-ブチロラクトン}$ 、放電終止電圧: $0.2\text{ V}$ 、充電終止電圧: $1.6\text{ V}$ 、周囲温度:室温

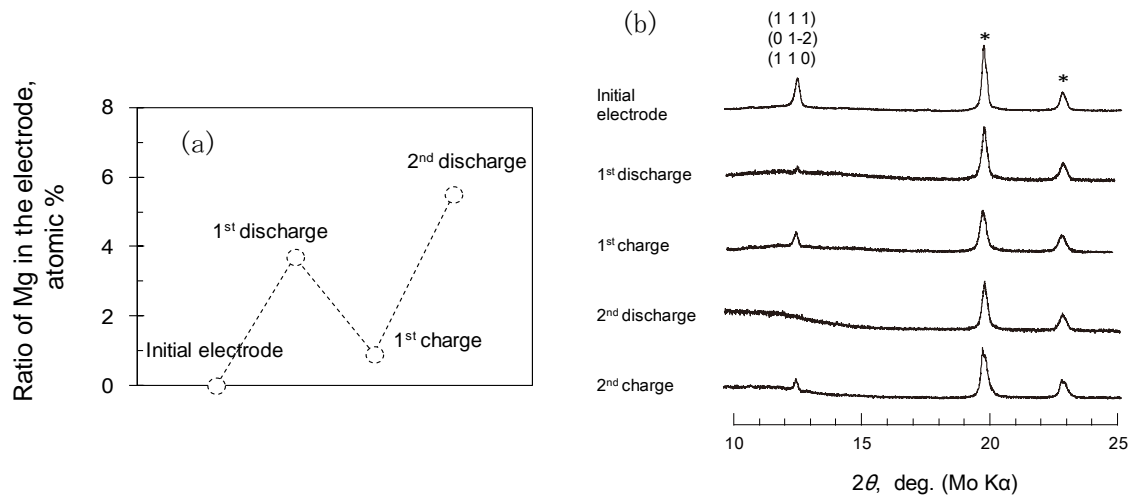


図 22 DMBQ 電極に含まれる Mg 原子比の充放電による変化(a)と充放電中の X 線回折パターンの変化(b)

#### 4) ポリアニオン構造を有する新規正極材料の合成

本研究開発では、高い安定性・低コストを担保しつつ、高容量・高電位を実現する多価イオン正極材料の開発を行う。キャリアーイオンとしての可能性を有するマグネシウムのイオン半径はリチウムと同等でありながら、価数はリチウムの 2 倍であるため、高い電荷密度を有する。これにより、正極内でのアニオンとの強い静電引力、およびカチオンとの斥力が働き、化合物内での拡散が容易でなくなる。さらに、多価のカチオンが挿入・脱離する際、遷移金属元素が 2 価の価数変化を起こす必要がある。これは局所構造に大きな変化を引き起こし、リチウムと比べて電荷補償を困難にさせている。このことから、多価イオンはリチウムに比べて正極内で可逆的に挿入・脱離することが困難であるのが一般的な認識である。これまで報告されてきた多価イオン正極としては金属硫化物や酸化物があげられるが、理論容量、反応電位、高い安定性を両立した材料は見つかっておらず、上述の課題を解決する材料の開発目処は立っていない。そのため、正極材料として高容量と多価イオンの挿入脱離を容易に引き起こす構造を実現する化合物を設計し、新規多価イオン正極の探索を行う必要がある。

本開発では、強固なポリアニオン骨格を有し、多価イオン挿入可能な正極材料を設計する。このポリアニオン化合物は、リン、シリコン、硫黄といったカチオン種と 4 個の酸素が共有結合によって結合したポリアニオンが骨格となり、結晶構造を形成しているため、化学的、熱的な安定性を有している。そのため、多価イオンの挿入脱離に由来する構造変化を系全体として抑えることが可能であり、良好なサイクル特性が期待できる。多価イオンが挿入脱離する際の電荷補償は遷移金属である鉄もしくはマンガンを用いることで実現する。これら遷移金属は埋蔵量が豊富であり、低コスト化が見込める。また、ポリアニオン化合物は、構成するカチオン種、遷移金属、もしくは合成条件によって、結晶構造が異なる多系が報告されていることから、多価イオンの最適な拡散パスを設計することが可能である。本研究では多価イオンの挿入脱離可能なポリアニオン化合物の探索を行い、その候補材料を検討した。その上で多価イオン拡散経路の最適化を行い、理論容量を最大限引き出すことを目指した。

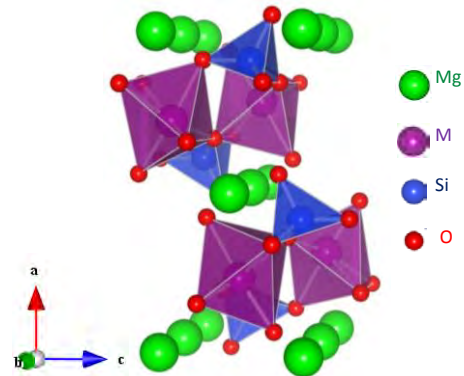


図 23 オリピン構造を有す  $\text{MgMSiO}_4$  (M = Mn, Fe, Co, Ni) の結晶構造

新規マグネシウム二次電池正極材料の材料探索を行い、ポリアニオン化合物の中でも、図 23 に示すようなオリビン構造を有する  $\text{MgMSiO}_4$  ( $M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) が潜在的にその能力を有していることが判明した。 $\text{MgMSiO}_4$  系は 1 モル分の  $\text{Mg}$  を充放電反応に利用できれば、既存のリチウムイオン二次電池正極材料に比べ、約 2 倍の容量が実現可能となる。オリビン構造の場合、リチウム系で報告されているように一次元の拡散パスを有していると考えられる。そのため、 $\text{Mg}$  イオンと遷移金属イオンがサイト

交換した場合、その拡散経路が阻害され、理想的な充放電反応を実現できないことが推測される。実際に、 $\text{MgMSiO}_4$  系では上記サイト交換が起こりやすいことが報告されている (C. Henderson et al, Science, 271, 1713 (1996).)。この影響を調べるために、 $\text{MgMnSiO}_4$  をモデル化合物として、サイト交換と充放電容量の関係について実験を行った。焼成温度ごとの  $\text{MgMnSiO}_4$  のリートベルト解析の結果、合成時の焼成温度とサイト交換率に強い依存性があることが判明し、焼成温度を低下させることにより、 $\text{Mg}$  サイトへ  $\text{Mn}$  イオンが入り込む割合が低くなった。これら試料の充放電特性を測定した結果、当初に推測したとおり、サイト交換率を抑えた低温合成試料ほど容量が増加し、 $55^\circ\text{C}$  下では  $100 \text{ mAh/g}$  を超える充放電容量が得られた (図 24)。 $\text{MgMnSiO}_4$  の充放電反応機構を X 線回折および X 線吸収法により解明を試みた。各充放電状態で測定した  $\text{Mn-K}$  殻の X 線吸収端構造を図 25 に示す。充電時には吸収端が高エネルギー側へシフトし、放電時には低エネルギー側へシフトした。吸収端エネルギーは  $\text{Mn}$  の形式価数に対応していることから、 $\text{Mg}$  の脱離・挿入に伴う  $\text{Mn}$  イオンの酸化還元挙動を確認し、電荷補償が  $\text{Mn}$  の酸化数変化により進んでいることが示された。各充放電状態での XRD パターンを測定した結果、充電・放電反応に伴い、回折ピーク

がそれぞれ高角・低角へシフトしていることが示された。これより、 $\text{MgMnSiO}_4$  における  $\text{Mg}$  挿入脱離は単相型の機構で進行していることが明らかとなった。以上から、ポリアニオン化合物を用いた正極活物質がマグネシウム二次電池正極として有望であることが判明した。また、結晶鎖的サイトを

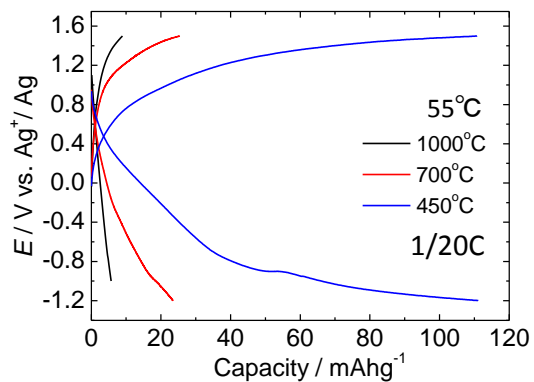


図 24  $55^\circ\text{C}$  動作時の  $\text{MgMnSiO}_4$  の充放電曲線

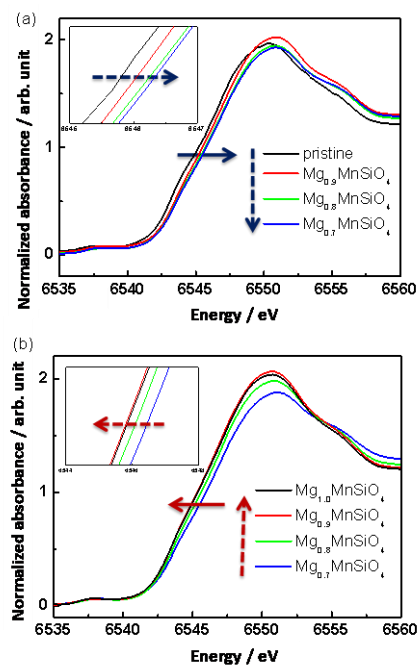


図 25  $\text{Mg}_x\text{MnSiO}_4$  の充放電過程における  $\text{Mn-K}$  殻の X 線吸収端構造

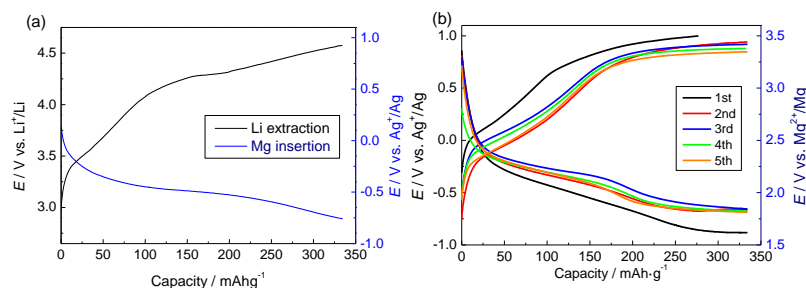


図 26 (a)  $\text{Li-Mg}$  のイオン交換反応中の電位曲線、(b) イオン交換により得られた  $\text{MgFeSiO}_4$  の充放電曲線

極活物質がマグネシウム二次電池正極として有望であることが判明した。また、結晶鎖的サイトを

制御することにより、Mg イオン二次電池正極の充放電容量を向上することが示され、理想的な系内の Mg 拡散パスを確保する必要性が示された。

Mg の拡散パスを確保する設計指針に基づき、サイト交換による拡散が阻害されない、多次元の拡散パスを有するポリアニオン化合物の構造設計を検討した。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  は二次元の Li 拡散パスを有していると考えられている。この構造を保ちつつキャリアイオンを Li から Mg イオンに置き換えることによって、オリビン型構造で生じている低い Mg 拡散性の課題を克服できる可能性がある。そのため、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  を母体材料として、Li と Mg のイオン交換を行い、 $\text{MgFeSiO}_4$  の合成、その充放電特性を検討した。まず、リチウム塩を含む電解液を用いてリチウムイオンを完全に脱離させ  $\text{FeSiO}_4$  を合成した。その後、マグネシウム電池系の電池構成により Mg イオンを挿入させ、 $\text{MgFeSiO}_4$  を合成し、その後充放電サイクル試験を行った。このときの充放電曲線を図 26 に示す。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の理論容量は 331mAh/g であり、電気化学的に 2 リチウムの脱離が進行した。その後の Mg 挿入でも理論容量分の反応が進行していることから  $\text{MgFeSiO}_4$  へのイオン交換が完了していることがわかった。その後の充放電反応はほぼ可逆な充放電曲線が得られており、高サイクル特性を有する活物質系であることが明らかとなった。また、換算した Mg に対する電位は 2V 程度であり、比較的高い放電電位が得られた。以上からイオン交換型ポリアニオン化合物  $\text{MgFeSiO}_4$  は既存のリチウムイオン電池系と比較して、2 倍の放電容量が実現可能であり、希少元素を全く含まないことから、高性能かつ低コストのマグネシウム二次電池正極の候補材料として有望である。

#### ポリアニオン化合物正極 $\text{MgFeSiO}_4$ の充放電機構解明

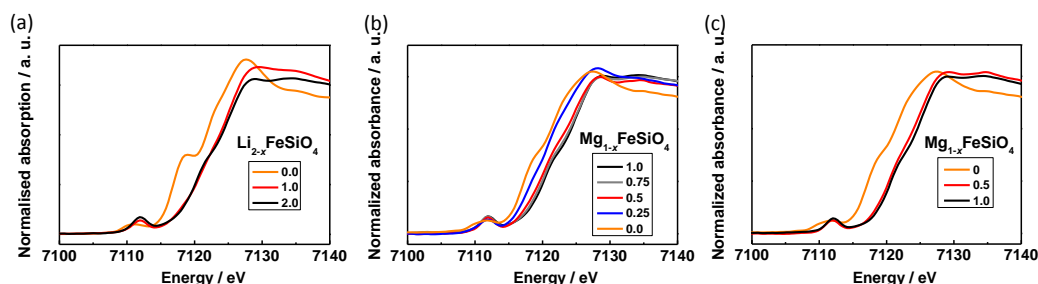


図 27 (a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  の Li 脱離過程および(b), (c) $\text{Mg}_x\text{FeSiO}_4$  の Mg 挿入脱離過程における Fe-K 殻の X 線吸収端構造

イオン交換型  $\text{MgFeSiO}_4$  の Mg 挿入脱離に伴う反応機構を解明するため、電子構造・結晶構造変化を追跡した。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  を母体とし、2Li 脱離過程および Mg 挿入脱離過程における Fe-K 殻の X 線吸収端構造を

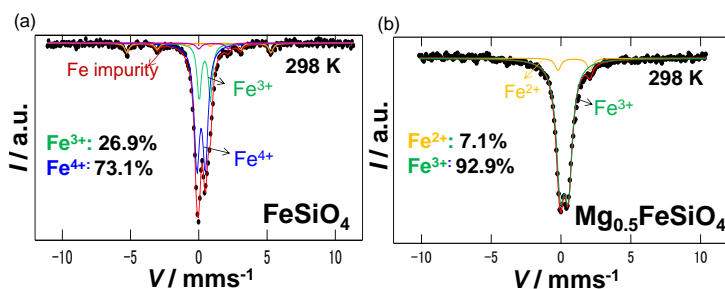


図 28 (a) $\text{FeSiO}_4$ 、(b) $\text{Mg}_{0.5}\text{FeSiO}_4$  のメスバウワー分光スペクトル

図 27 に示す。イオン交換による Li の脱離、Mg の挿入過程においては吸収端が高エネルギー側、低エネルギー側へそれぞれシフトしており、Fe イオンの酸化還元挙動を確認した。特に  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  から  $\text{LiFeSiO}_4$ 、または、 $\text{MgFeSiO}_4$  と  $\text{Mg}_{0.5}\text{FeSiO}_4$  の領域、つまり Fe の形式価数で 2 価-3 価の変化領域では吸収端のシフトが顕著であった。価数変化による吸収端シフトは内殻エネルギー準位の変化に起因しており、Fe の 2 価から 3 価の領域では Fe の最外殻軌道である Fe-3d 軌道が主として電荷の補償を担ってい

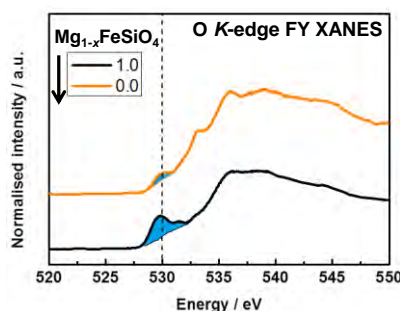


図 29  $\text{MgFeSiO}_4$ 、 $\text{FeSiO}_4$  の O-K 殻の X 線吸収端構造

ることを示している。一方、 $\text{LiFeSiO}_4$  から  $\text{FeSiO}_4$  および  $\text{Mg}_{0.5}\text{FeSiO}_4$  と  $\text{FeSiO}_4$  の領域では顕著な吸収端シフトが見られていない。これは Fe-3d 軌道の寄与以外の電荷補償メカニズムが起きていることを示している。変化の小さかった  $\text{FeSiO}_4$  と  $\text{Mg}_{0.5}\text{FeSiO}_4$  について、メスバウワー分光測定により Fe の電子状態を検討した(図 28)。両者の間にはスペクトルの明確な差異が観測されたことから、形式価数として 3 価—4 価の変化が進行していることが示された。Fe の 3d 軌道は O の 2p 軌道と混成している。そのため、Fe の 3 価—4 価の変化は O の 2p 軌道によって電子の授受が行われている可能性が高い。これを示すため、酸素 K 殻の X 線吸収端構造を比較した(図 29)。吸収端付近の 530eV プリエッジピークは Fe-3d 軌道と O-2p 軌道の混成に由来する。Mg の挿入に伴いこのピーク強度が減少していることから、混成の強い酸素 2p 軌道によるリガンドホールが電荷補償を担っていることが示された。以上より、 $\text{MgFeSiO}_4$ - $\text{Mg}_{0.5}\text{FeSiO}_4$  の領域では Fe-3d 軌道が主に電荷補償を担い、 $\text{Mg}_{0.5}\text{FeSiO}_4$ - $\text{FeSiO}_4$  の領域ではリガンドホールによる電荷補償が進行していることが判明した。

Mg 挿入脱離時の結晶構造変化を検討した。表 1 に  $\text{Mg}_{1-x}\text{FeSiO}_4$  の XRD 解析から得られた空間群、格子定数を示している。初期状態の  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  は Monoclinic 相であり、2Li 脱離過程で Orthorhombic 相へ転移する。その後の Mg 挿入脱離過程においてはその空間群を保ったまま、格子定数のみが変化する単相反応によって反応が進行していることが判明した。また、格子の体積は Mg の挿入時に減少、脱離時に増加する傾向がみられ、可逆に変化した。これは高い形式酸化数の Fe が隣接カチオンと強い静電反発を引き起こし、格子体積が増大していると考えられる。

表 1 XRD 解析により得られた  $\text{Mg}_{1-x}\text{FeSiO}_4$  の空間群、格子定数

	Lattice	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
* $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (as-prepared)	Monoclinic	$P2_1/n$	8.2433(4)	5.0226(1)	8.2373(3)	#####
* $\text{FeSiO}_4$ (delithiated)	Orthorhombic	$Pnma$	10.3969(20)	6.5618(16)	5.0334(8)	#####
† $\text{Mg}_{0.5}\text{FeSiO}_4$ (magnesiated)	Orthorhombic	$Pnma$	10.2829(6)	6.5767(5)	5.0019(3)	#####
† $\text{MgFeSiO}_4$ (magnesiated)	Orthorhombic	$Pnma$	10.2464(21)	6.5038(12)	4.9427(9)	#####
† $\text{Mg}_{0.5}\text{FeSiO}_4$ (demagnesiated)	Orthorhombic	$Pnma$	10.2526(7)	6.5582(7)	4.9985(3)	#####
* $\text{FeSiO}_4$ (demagnesiated)	Orthorhombic	$Pnma$	10.3434(19)	6.5779(13)	5.0185(8)	#####

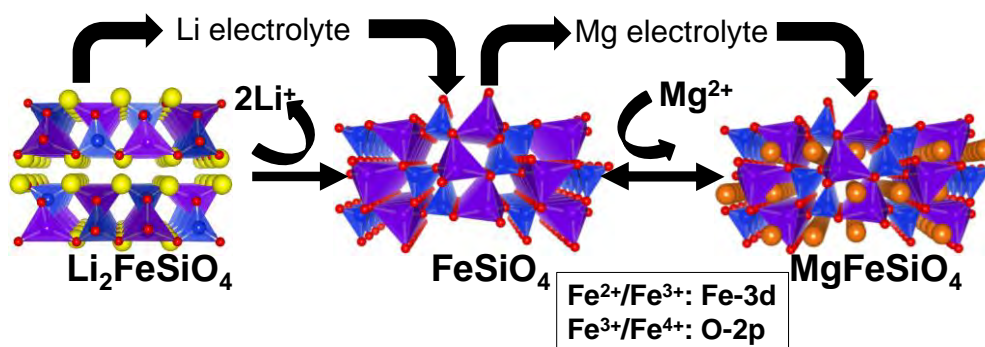


図 30 イオン交換型  $\text{MgFeSiO}_4$  の充放電メカニズム

イオン交換型  $\text{MgFeSiO}_4$  による Mg 充放電メカニズムをまとめたものを図 30 に示す。初期の Li 脱離過程では Monoclinic 相の  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  から Orthorhombic 相  $\text{FeSiO}_4$  へと相転移する。続く Mg の挿入脱離過程では Orthorhombic 相を保ったままの単相反応が可逆的に進行する。形式価数で Fe の 2 価—3 価の領域では Fe-3d 軌道が主に電荷補償を担い、3 価—4 価の領域ではリガンドホールによる電荷補償が優位である。では続く Mg の充電反応でも吸収端シフトが確認され、これらが可逆に変化していることが示された。イオン交換反応過程での X 線回折測定の結果、リチウムイオンを換算に脱離させた際に構造転移が起き、これが母体構造となって Mg イオンの挿入脱離反応が可逆的に進行していることが示された。以上から 2 次元拡散の母体材料を持つ  $\text{MgFeSiO}_4$  は、高容量、高い可逆性を維持し Mg 挿入・脱離反応が進行することが示され、拡散パスの多次元化が可

逆な Mg 挿入脱離に有効であることが示された。ポリアニオン化合物の Mg イオン二次電池正極としてのポテンシャルが示され、Mg イオンの拡散パスを制御することが高性能正極設計のための重要なパラメータである結果を得た。

#### ポリアニオン化合物を用いた全電池系の開発

開発したポリアニオン化合物を用いた Mg 二次電池の全電池系を構成するために、Mg の溶解析出が可能なグライム系の電解液を用いた。作用極に Pt 板、対極に Mg 棒、参照電極にダブルジャンクション型  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  電極をもちいた三極式セルを構成し、1.1M  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{Triglyme}$  を電解液とした。サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を走査範囲:  $-3.75\text{V}\sim 1.50\text{V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ 、走査速度:  $1.0\text{ mV/sec}$  で行った。可逆な  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  レドックス反応が観測され、マグネシウム金属が析出溶解していることが示された。得られた析出物の XRD 測定の結果からも、マグネシウム金属が析出していることを確認した。また、電解液の耐酸化性について、 $3.5\text{V vs. Mg}^{2+}/\text{Mg}$  を超える広い電位窓を有する系であることが判明し、ポリアニオン化合物のような高電位正極に対しても適用可能であることが示された。 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{Triglyme}$  の電解液系は、これまで報告されている Grignard 試薬と THF の組み合わせと比較して、ハロゲンを含まない非腐食性、高安全性の実用的な電解液系として有望である。

これまでの結果を踏まえ、正極にイオン交換した  $\text{MgFeSiO}_4$ 、負極に Mg、電解液に 1.1M  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{Triglyme}$  を用いた全電池系を構成した。レート  $1/50\text{C}$ 、測定温度  $100^\circ\text{C}$  の充放電特性を図 31 に示す。Mg0.5 分の反応において、可逆な充放電特性が得られていることが判明した。

本研究で開発されたポリアニオン化合物正極を用いたマグネシウム二次電池は、これまでのシェブレル化合物正極と Grignard 系電解質を用いたマグネシウム二次電池 に比べ、理論重量エネルギー密度で約 7 倍であり、化学的に不安定な Grignard 試薬や、腐食性のハロゲンイオンを用いていないなど、数多くの利点を有している。第一世代として、シェブレル化合物を正極、Grignard 試薬/THF 電解液の系が提唱された。後に耐酸化性の高い Grignard 試薬の改良型に置き換わったものの、第二世代までは大きな進展は見られていない。その後、第三世代として負極に合金系を用いることで、非腐食性、高安全性の電解液の使用への道が開けた。しかしながら、高性能の正極材料についてはその候補がまったく見つかっていなかった。本研究では正極材料・電解質材料の 2 点でのブレークスルーを実現した。ポリアニオン化合物を正極に用いることで、安定なマグネシウムイオンの挿入脱離をトポケミカル系で実現し、高容量・高電位を兼ね備えた正極材料を提示した。また、 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{Triglyme}$  を適用することで、高電位の動作に適し、Mg 金属の溶解析出が可能な電解質系を見出した。これらを組み合わせた第四世代の全電池系は高エネルギー密度、低コスト、高安全性を兼ね備えた、実用化へもっとも近い電池系として非常に有望である。

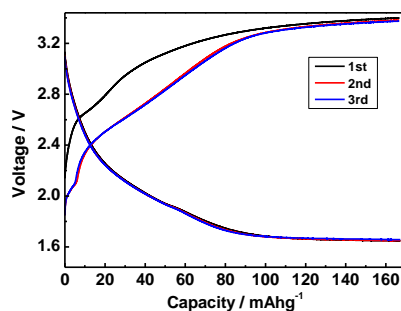


図 31  $\text{MgFeSiO}_4$  を用いた Mg 電池の充放電曲線

#### 4. 5 研究項目:高安定性 Li/無機固体電解質界面の構築(静岡大、京大)

##### 正極/固体電解質界面

全固体電池高出力化の障壁となっているのは、電池内部での抵抗であり、一つに電解質部分の抵抗、もう一つには電極と電解質の接合面である固固ヘテロ界面での抵抗が考えられている。

つまり、全固体リチウムイオン電池系における電極/固体電解質界面で生じる電荷移動抵抗を低減することにより、電池の高出力密度化が期待される。この界面抵抗の理由は、空間電荷層の形成、反応生成層の成長、機械的な構造変調などが予想されている。しかし、電極/固体電解質界面における電子・局所構造が明らかにされていないため、界面でのどのような機構が電荷移動抵抗に影響しているか未だ解明されていない。

3種類の間層(NbO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>)を導入することで電極/固体電解質界面での空間電荷層を変化させた試料を用いて、その電荷移動抵抗を電気化学測定から、その電子・局所構造を新たに開発した深さ分解 XAFS から明らかにした。そして、そのことから電荷移動抵抗を生じされる要因を明らかにした。

電気化学測定から NbO<sub>2</sub> 中間層の導入によって固固界面でのリチウムイオン移動が速くなったことが明らかになり、また、サイクル特性も向上していることが確認された。

充電前の試料では、NbO<sub>2</sub> の被覆の有無に関わらず、電極/固体電解質界面において Co-O の原子間距離が短くなり、Co-Co の原子間距離は大きくなった。さらに、局所歪が、大きくなることが明らかになった。この結果は、電極/電解質界面においては Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 層が形成されているためと考えられる。

一方、充電後においては両者で違いが見られた。LiCoO<sub>2</sub>(50nm)/LATP ガラス電解質では、電極/電解質界面 (PILATUS 番号の若い側) において Co の価数変化に伴い大きな結合長の変化が認められる。一方、中間層を導入した LiCoO<sub>2</sub>(50nm)/NbO<sub>2</sub>/LATP ガラス電解質では、電極/電解質界面において大きな結合長の変化が抑制されていることが分かる。このことが、正極の膨張収縮を押さえ、可逆性が向上した理由であると考えられる。

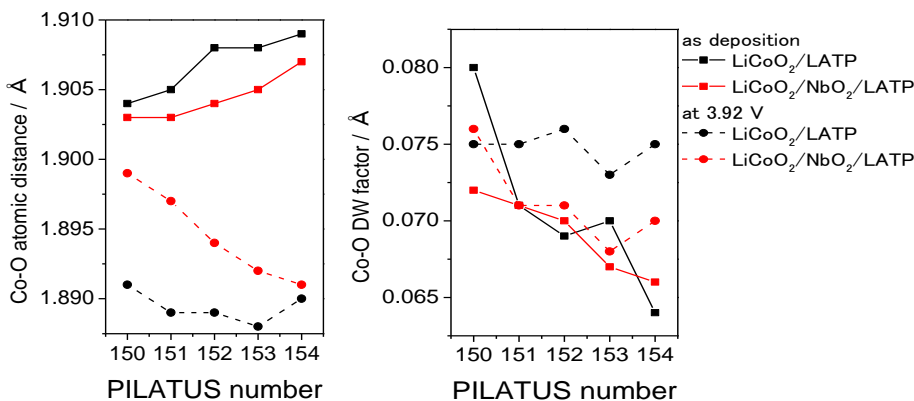


図 32 NbO<sub>2</sub> 中間層を挿入した場合と挿入しない場合の界面の局所構造

## 負極／固体電解質界面

本研究では、緻密なガラス電解質を用い、ガラス電解質／電極界面で起こる Li 析出溶解現象を調べ、低抵抗かつ高安定な Li／無機固体電解質を実現するための界面制御法を開発することを目的とした。

### 【モデル系の構築 及び ex-situ 観察】

Li 金属に安定なガラス電解質としてリン酸リチウムオキシナイトライド (以後 LiPON) を用いた。鏡面研磨された固体電解質シート (LATP sheet : OHARA 社製) の上に LiPON 薄膜を作製して複合固体電解質 (LATP/LiPON) とし、LiPON 側に集電体薄膜 (作用極)、LATP 側に液体電解質を満たしたセルを構築 (図 33(a)) し、LiPON/集電体薄膜界面で起こる Li 析出溶解現象を調べた。液体電解質／電極界面で金属の析出を行うと、金属は液体電解質側に析出するが、LiPON を用いた場合、Li 金属は集電体側に析出する (図 33(b))。なお、図 33(b) に示す例では集電体に Cu (厚み(t) = 40 nm) を用いており、Li が析出すると集電体薄膜を突き破って Li が析出する (図 33(c))。

集電体に Li (t = 4 μm) と Cu (t = 40 nm) を用いて、50 μA cm<sup>-2</sup> で Li を析出溶解する過程の電位変化を図 34 に示す。両者の比較から、Cu を用いた系では

- ・過電圧が大きい。
- ・初期にスパイク状の電圧が現れ、その後、徐々に電圧が回復する

という特徴が認められる。

Cu を用いた系で電流量をそろえ (理論厚み: 0.13 μm cm<sup>-2</sup>)、異なる電流値で Li を析出した後の Cu 膜側の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像と光学顕微鏡像を図 34 に示す。電流密度が高くなるにつれて、析出物のサイズが小さくなり、高密度で現れる。50 μA cm<sup>-2</sup> と 500 μA cm<sup>-2</sup> で Li を析出した後、開回路電圧で測定した AC インピーダンススペクトルを図 35(a) に示す。高周端数側の半円弧は図 33(a) に示すセルの種々の抵抗・容量成分に起因すると考えられ、どちらも同じである。一方、低周波数側の半円弧は電荷移動抵抗に帰属される。高い電流密度で Li を析出すると、図 35 に示すように析出物のサイズが小さくなり、析出物が全面に認められるようになる。両者における電荷移動抵抗の差は、電荷移動反応が一旦析出した Li と LiPON の界面で起こりやすいためと考えられる。この結果、500 μA cm<sup>-2</sup> で Li を析出した後に 50 μA cm<sup>-2</sup> で Li を析出すると、図 36(b) に示すように過電圧が低下する。以上の結果から、LiPON/Cu 界面での Li 析出反応は核形成律速であり、電流密度を増大して核形成サイトを増やすと、そのサイトで電荷移動反応が優先的に起こるため、結果的に低抵抗な界面反応場が構築できる。LiPON/Li 界面 (図 34(a)) で Li 析出初期にスパイク状の過電圧が認められないのは、析出反応において核形成が不必要のためと説明できる。また、この核形成反応は集電体の種類にも依存し、例えば Cu 膜の代わりに Pt 膜を用いると、同じ電流密

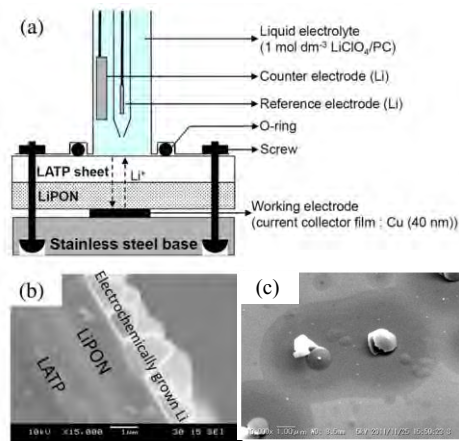
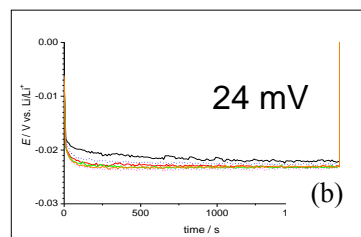
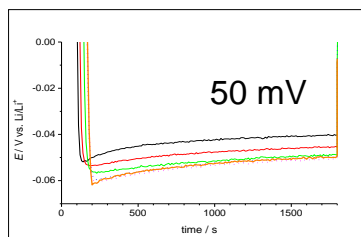


図 33 (a)複合固体電解質上で起こる Li 析出溶解現象を調べるために用いた 3 極式セルの模式図. (b)複合固体電解質/Cu 膜界面に Li 金属を析出した後の断面 SEM 像. (c)Cu 膜を突き破って析出する Li 金属.



### Li/LiPON/LATP



### Cu/LiPON/LATP

図 34 (a)Li/LiPON/LATP sheet (b)Cu/LiPON/LATP sheet に Li を析出過程の電位変化. I = 50 μA cm<sup>-2</sup>.



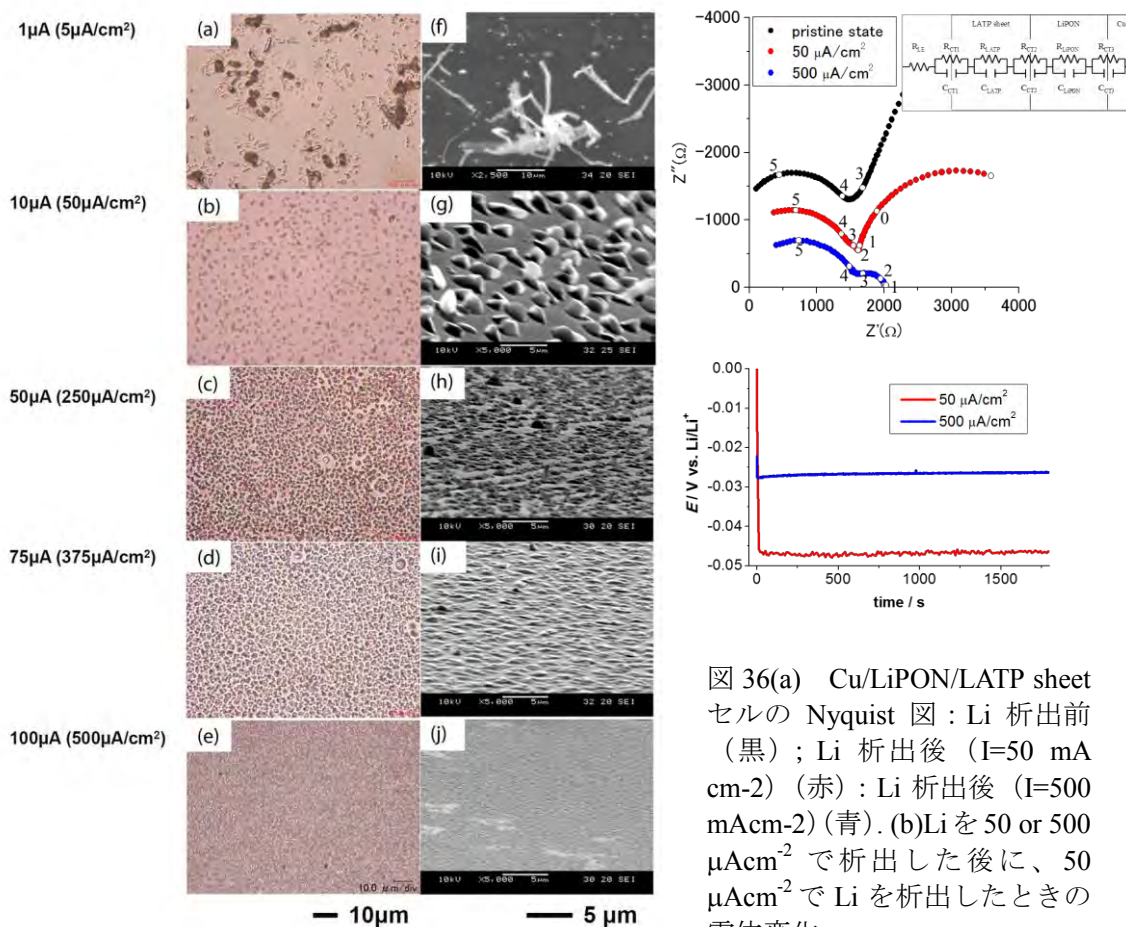


図 36(a) Cu/LiPON/LATP sheet セルの Nyquist 図 : Li 析出前 (黒) ; Li 析出後 ( $I=50 \text{ mA cm}^{-2}$ ) (赤) ; Li 析出後 ( $I=500 \text{ mAcm}^{-2}$ ) (青). (b)Li を 50 or 500  $\mu\text{Acm}^{-2}$  で析出した後に、50  $\mu\text{Acm}^{-2}$  で Li を析出したときの電位変化.

図 35 Cu/LiPON/LATP sheet へ異なる電流密度で Li 析出した後の光学顕微鏡像 (a-e) と SEM 像 (f-j) .

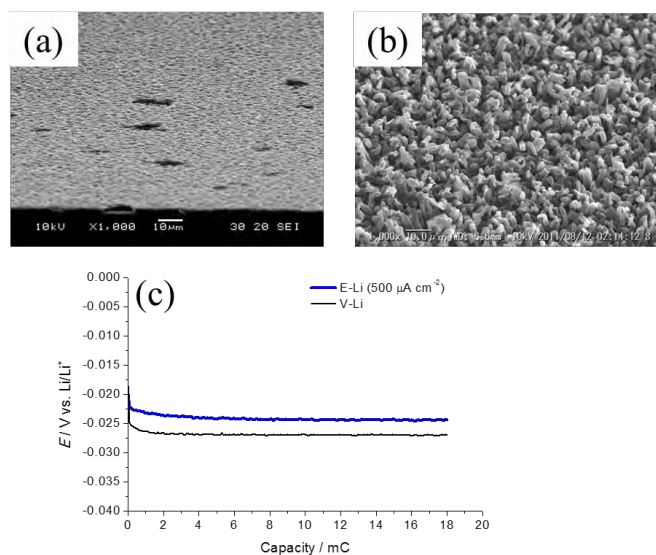


図 37(a)LiPON/LATP sheet の LiPON 上に蒸着した Li 金属膜の SEM 像. (b)500  $\mu\text{A cm}^{-2}$  で Li を 5  $\mu\text{m}$  電析した後の SEM 像.(c)これら試料に 50  $\mu\text{Acm}^{-2}$  で Li 析出する過程の電圧変化.

度でも析出サイズが小さくなり、析出物は高分散する。Li-Pt 合金相の形成が核形成に要するエネルギーを低下していると推察される。

高電流密度で析出した Li 金属は、析出溶解反応の安定化にも有効である。500  $\mu\text{Acm}^{-2}$  で Li を 5  $\mu\text{m cm}^{-2}$  電析した試料と、真空蒸着で Li 金属を 5  $\mu\text{m}$  蒸着した試料の SEM 像をそれぞれ図 37(a),(b)に示す。これらの試料に対し、50  $\mu\text{Acm}^{-2}$  で Li を析出したときの電位変化を図 37(c)に示す。電析した試料の方が過電圧が低いのは、LiPON から Li 金属が析出することで原子レベルで接合した界面が構築されるためと考えられる。これらの試料を用いて、3.2  $\text{mA cm}^{-2}$  の電流密度で析出溶解量を 0.13, 0.25, 0.51, 1.0  $\mu\text{A cm}^{-2}$  の理論厚みで各 50 回 Li 金属を析出溶解したときの電位変化を図 38 に示す((a-c)が蒸着 Li、(d-g)が電析 Li の結果である)。蒸着 Li では析出溶解量が 0.5  $\mu\text{m}$  になると過電圧が増大し、途中で試料が破損する現象が多々認められた。Li 析出形態が乱れ、局所的な応力が試料に加わったためと考えられる。これに対し、電析 Li では、1  $\mu\text{m}$  の厚みでも安定した析出溶解が繰り返される。電析により低抵抗かつ高安定な界面反応場を構築できることがわかった。

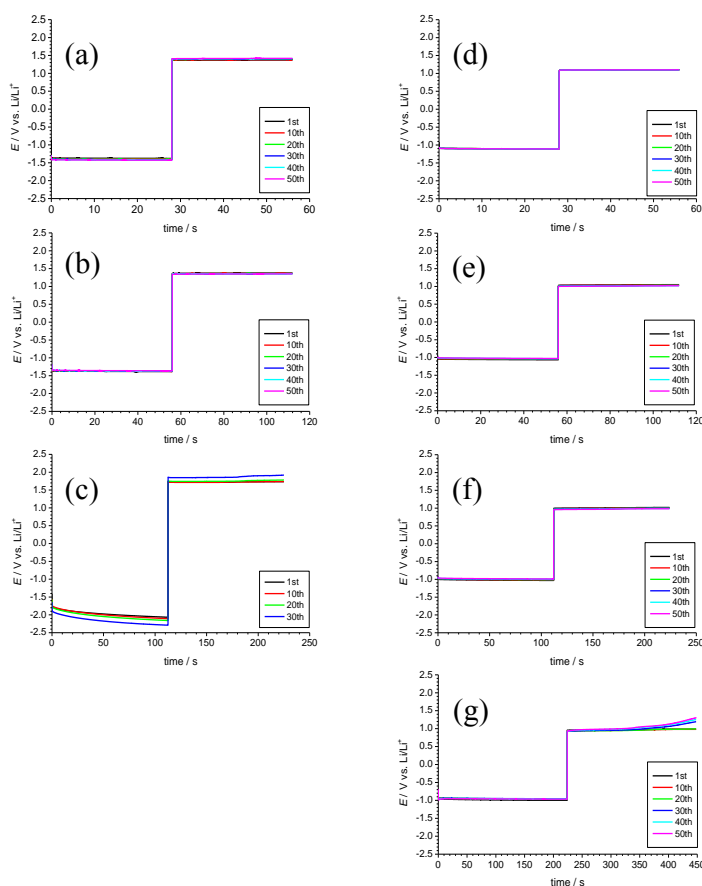


図 38 図 37 (a,b) に示したセルを用いて、3.2  $\text{mAcm}^{-2}$  で異なる厚みの Li 金属を析出溶解した時の電位変化。(a-c)蒸着 Li 膜、(d-g)電析膜。析出溶解厚み；(a,d)0.13  $\mu\text{m}$ , (b,e)0.25  $\mu\text{m}$ , (c,f) 0.51  $\mu\text{m}$ , (g) 1  $\mu\text{m}$ 。

#### 【電析反応の in-situ SEM 観察】

上記の ex-situ 観察から得られた結果をもとに、電析現象を SEM 内部で in-situ 計測する実験を行った。試料は図 39 に示すように LATP sheet の両面に LiPON 薄膜を形成し、片側に Li 金属薄膜、反対側に Cu 薄膜を蒸着した試料である。LiPON/Cu 界面に Li 金属を析出溶解する過程を SEM で動画観察した。

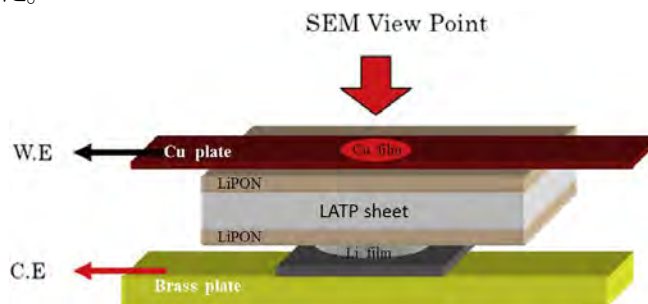


図 39 in-situ SEM 観察セルの模式図。

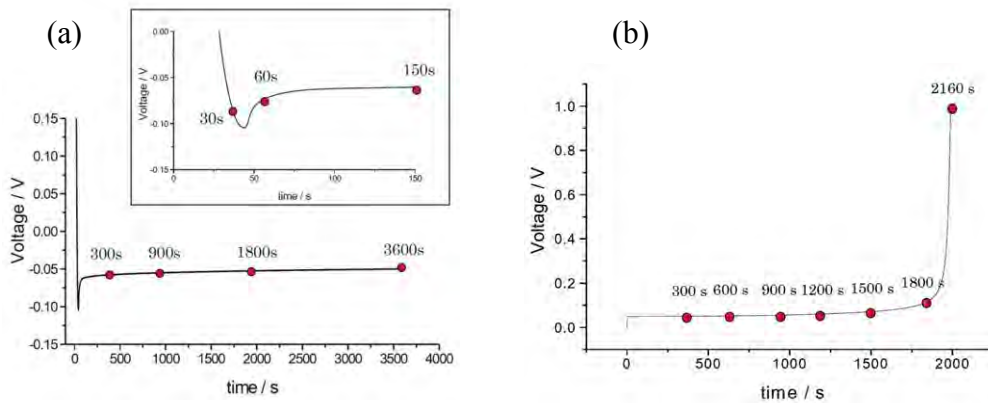


図 40 in-situ SEM 測定過程での電位変化。  $I = 50 \mu\text{A cm}^{-2}$ 。(a)析出過程, (b)溶解過程。

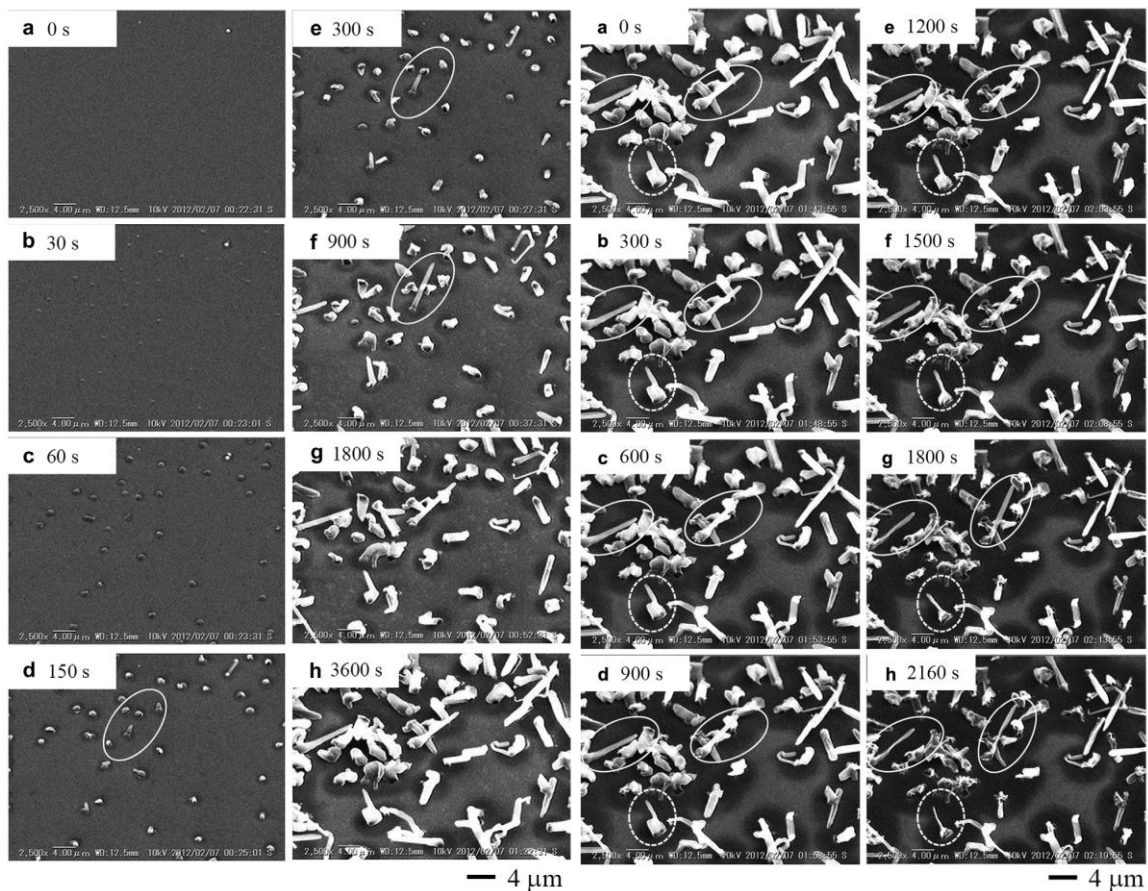


図 41 析出過程の in-situ SEM 像。図 40(a)の赤点で示した点の像をキャプチャーしている。

図 42 溶解過程の in-situ SEM 像。図 40(b)の赤点で示した点の像をキャプチャーしている。

図 40 に析出過程(図 40(a))、溶解過程(図 40(b))の電位変化を示す。電流密度は  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  である。図 40 中、赤丸で示した部分で観察したスナップショットを図 41、42 に示す。析出過程では、初期のスパイク状の電圧ピークが現れる際に表面形態に隆起構造が認められ、その後、隆起した所から Li 金属が優先的に成長している。ex-situ 測定の結果ともよく一致する。この測定法の利点の一つとして、局所的な Li 金属の成長速度を求めることが可能となる。図 41 の点線で囲んだ Li は、 $6.8 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流密度に対応する成長が起こっている。析出反応自体は高い電流密度でも

スムーズに起こることがわかる。一方、溶解過程では析出した Li が根元の部分から溶解し、長い析出物の場合は、電圧が 1.0 V に到達しても先端部の形状が変化していない。また、溶解反応の電流密度を高くすると、根元の部分のみが溶解し、固体電解質と脱落した Li が残留してクーロン効率が更に低下する。これは、Li の自己拡散に起因する課題と考えられる。また、図 42 (h) に認められる多数の残留物は、針状析出した Li が溶解する過程で析出物の内部が収縮して残留した析出物の表面被膜である。電析した Li は極めて高純度であり、SEM 内部にわずかに存在する H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 等と反応して不活性の LiOH、Li<sub>2</sub>O 等が析出物の表面に形成されたと考えられる。Li 拡散に起因する問題、副反応の問題が、Li/ガラス電解質界面で起こる Li 析出溶解反応のクーロン効率を低下させる要因になると考えられる。

以上、ガラス電解質上で起こる Li 金属の析出溶解現象を電気化学測定と ex-situ および in-situ 観察を併用して調べ、低抵抗かつ安定なガラス電解質/Li 金属を構築するための界面制御法を見いだした。一方、高電流密度で Li 金属を溶解する際に生じる課題も明らかにした。

## § 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 18 件)

1. C. Yada, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "A novel all-solid-state thin-film-type lithium-ion battery with in situ prepared positive and negative electrode materials," *Electrochem. Commun.*, 11, 413-416 (2009).
2. N. Nakayama, I. Yamada, Y. Huang, T. Nozawa, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Effects of specific adsorption of copper (II) ion on charge transfer reaction at the thin film LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode/aqueous electrolyte interface", *Electrochimica Acta*, 54, 3428-3432 (2009).
3. Nobuko Yoshimoto, Mami Matsumoto, Minato Egashira, Masayuki Morita, "Mixed Electrolyte Consisting of Ethylmagnesiumbromide with Ionic Liquid for Rechargeable Magnesium Batteries" *J. Power Sources*, 195 (7), 2096 (2009).
4. Yuya Shimada, Kengo Okita, Yuki Okuno, and Yasutoshi Iriyama, "Electrochemical Lithium Deposition-dissolution Reaction of a Ti Modified Multi-layered Solid Electrolyte Sheet", *Electrochemistry*, 78, 427-430 (2010).
5. Kengo Okita, Ken-ichi Ikeda, Hikaru Sano, Yasutoshi Iriyama, and Hikari Sakaebe, "Stabilizing lithium plating-stripping reaction between a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte and copper thin film by platinum insertion", *J. Power Sources*, 196, 2135-2142 (2011).
6. Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Hajime Matsumoto, "Effect of Organic Additives on Electrochemical Properties of Li anode in Room Temperature Ionic Liquid", *J. Electrochem. Soc.*, 158(3), A316-A321 (2011).
7. Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Hajime Matsumoto, "Observation of Electrodeposited Lithium by Optical Microscope in Room Temperature Ionic Liquid-Based Electrolyte", *J. Power Sources*, 196-16, 6663-6669 (2011).
8. Izuru Sasaki, Kuniaki Murase, Takashi Ichii, Yoshiharu Uchimoto, and Hiroyuki Sugimura, "Anodic Dissolution Behavior of Magnesium in Hydrophobic Ionic Liquids", *ECS Transactions*, Vol. 33, No. 27, 65-70 (2011).
9. T. Okumura, T. Nakatsutsumi, T. Ina, Y. Orikasa, H. Arai, T. Fukutsuka, Y. Iriyama, T. Uruga, H. Tanida, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, "Depth-resolved X-ray absorption spectroscopic study on nanoscale observation of the electrode-solid electrolyte interface for all solid state lithium ion batteries", *J. Mater. Chem.*, 21, 10051 - 10060 (2011).
10. Y. Yoshida, K. Kai, H. Kageyama, and G. Saito, "Viscoelastic Nanocomposite Compound of Manganese Oxide Nanosheets", *Dalton Trans.*, 40, 7291-7294 (2011)
11. Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Hajime Matsumoto, "In-situ Optical Microscope Morphology Observation of Lithium Electrodeposited in Room Temperature Ionic Liquids Containing Aliphatic Quaternary Ammonium Cation", *Electrochemistry*, 80, 777-779 (2012).
12. Hikaru Sano, Hiroshi Senoh, Masaru Yao, Hikari Sakaebe, Tetsu Kiyobayashi, "Mg<sup>2+</sup> Storage

- in Organic Positive-electrode Active Material Based on 2,5-Dimethoxy-1,4-benzoquinone", *Chem. Lett.*, 41, 1594-1596 (2012).
13. Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Hajime Matsumoto, "In Situ Morphology Observations of Electrodeposited Lithium in Room-Temperature Ionic Liquids by Optical Microscopy", *Chem. Lett.*, 42, 77-79 (2012).
  14. Fumihiro Sagane, Ryosuke Shimokawa, Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Yasutoshi Iriyama, "In-situ scanning electron microscopy observations of Li plating and stripping reactions at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/Cu interface ", *J. Power Sources*, 225, 245-250 (2013)
  15. Fumihiro Sagane, Ken-ichi Ikeda, Kengo Okita, Hikaru Sano, Hikari Sakaebe and Yasutoshi Iriyama, "Effects of current densities on the lithium plating morphology at a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte (LiPON) / copper thin film interface ", *J. Power Sources*, 233, 34-42 (2013)
  16. Kuniaki Murase, Izuru Sasaki, Atsushi Kitada, Yoshiharu Uchimoto, Takashi Ichii, and Hiroyuki Sugimura, "Enhanced Anodic Dissolution of Magnesium in Quaternary-Ammonium-Based Ionic Liquid Containing a Small Amount of Water", *J. Electrochem. Soc.*, 160, D453-D458, (2013)
  17. Z.-D. Huang, Y. Orikasa, T. Masese, K. Yamamoto, T. Mori, T. Minato, Y. Uchimoto, "A novel cationic-ordering fluoro-polyanionic cathode  $\text{LiV}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$  and its single phase  $\text{Li}^+$  insertion/extraction behaviour", *RSC Advances*, 3, 22935 – 22939 (2013)
  18. Atsushi Kitada, Yu Kang, Yoshiharu Uchimoto, and Kuniaki Murase, "Room-Temperature Electrodeposition of Mg Metal from Amide Salts Dissolved in Glyme-Ionic Liquid Mixture", *J. Electrochem. Soc.*, 161, D102-D106 (2014)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. Y. Iriyama, D. Shimizu, T. Abe, M. Sudoh, and Z. Ogumi, "Fast and Stable Charge Transfer Reaction at the  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ /Lithium Phosphorus Oxynitride (LiPON) Interface and its Application to All-Solid-State Thin Film Batteries", ECS Transactions - Honolulu, HI" 13, "Micro Power Sources", from Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, 2008/10, Honolulu (USA), October, 2008.
2. 入山恭寿「全固体薄膜リチウム電池の高出力化」化学工業社、54、414-418、2009年。
3. 吉本信子、森田昌行「Mg 二次電池開発のためのイオン液体電解液の可能性」電池技、21、2009年。
4. 入山恭寿、「全固体薄膜リチウム電池の高出力化」, 化学工業社, vol. 54, 414-418, 2009年.
5. 入山恭寿「全固体リチウム二次電池の高性能化に向けた界面制御」セラミックスデータブック、38、No. 92、50-53、2010年。
6. 入山 恭寿、嵯峨根 史洋、「リチウム二次電池の全固体化に向けた界面制御」、全固体電池開発の最前線(辰巳砂 昌弘 監修)、シーエムシー出版、2011年12月。
7. Atsushi Kitada, Yu Kang, Yoshiharu Uchimoto, and Kuniaki Murase, "Electrochemical Reactivity of Magnesium Ions With Sn-Based Binary Alloys", ECS Transactions, 58, (2014) in press

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

①招待講演 (国内会議 11件、国際会議 15件)

1. 森田昌行、「マグネシウムを用いた二次電池～その技術課題」、日本化学会 電気化学デイベンション 化学電池材料研究会第25回講演会、日本化学会会館7階ホール、2009年12月16日。
2. Hikari Sakaebe, Hikaru Sano, Hajime Matsumoto, "In-situ and ex-situ observation of Li deposition process in ionic liquid electrolyte", 9 International Symposium on Advances in Electrochemical Science and Technology, Chennai, India, 2010.12.4.
3. 入山 恭寿、「薄膜全固体電池の開発動向と界面制御による高性能化」、セラミックス協会電

- 子材料部会、東京大学先端科学技術研究センター、2010年11月26日。
4. Yasutoshi Iriyama, "Design of electrode/solid electrolyte interface for advanced all-solid-state rechargeable lithium batteries", Fourth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-4), Yokohama, 2010.6.21-23.
  5. Hikari Sakaebe, Hikaru Sano, Hajime Matsumoto, "Surface State of Li Metal Deposited in Electrolytes Containing Fluorinated Anions", Workshop on Fluorinated Materials & Energy Conversion, Bordeaux, France, 2010.4.12.
  6. 吉本信子、森田昌行、「Mg 二次電池～その可能性と技術課題～」、日本化学会第 90 春季年会アドバンステクノロジープログラム、近畿大学本部キャンパス、2010年3月26日。
  7. 内本喜晴、「環境エネルギー問題に立ち向かう蓄電技術」、第 24 回上田記念講演会、応用物理学会東海支部、2011年1月8日
  8. 内本喜晴、「高輝度放射光計測と次世代電池材料開発」、第 24 回日本放射光学会年会、つくば国際会議場、2011年1月9日
  9. Hikari Sakaebe, Hikaru Sano, Hajime Matsumoto, "Possibility of Li-Metal Battery with Ionic Liquid Electrolyte", 5th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells (PBFC-5), Argonne, USA, 2011.8.1.
  10. Y. Orikasa, T. Okado, T. Kamiji, Y. Uchimoto, "Reaction Mechanism of MnO<sub>2</sub> Nanosheets as Cathode Materials for Magnesium Secondary Battery", Renewable Energy and Materials Tailoring 2011, Kyoto, 2011/9/18.
  11. Y. Uchimoto, "In situ Electrochemical Depth-resolved XAFS Study on Interfacial Phenomena between Electrode and Electrolyte for All Solid-state Lithium-ion Battery", Renewable Energy and Materials Tailoring 2011, Kyoto, 2011/9/18.
  12. T. Abe, Electrochemical deposition and dissolution behavior of magnesium metal in ether-based electrolyte solutions, International Symposium on New Generation Batteries for Automobile, Tokyo, 2011/9/16
  13. T. Abe, Negative Electrode Reactions for Mg Batteries", Renewable Energy and Materials Tailoring (REMT2011), Kyoto, 2011/9/18
  14. T. Kakibe, Magnesium ion conductive behavior of ionic liquid polymer gel electrolyte, Renewable Energy and Materials Tailoring (REMT2011), Kyoto, 2011/9/18
  15. 入山 恭寿、「全固体リチウム二次電池の高性能化に向けた界面制御」、セラミックス協会 2011 年年会、静岡大学 浜松キャンパス、2011年3月16日。
  16. 白神匡洋、嵯峨根史洋、宮崎晃平、福塚友和、安部武志、西尾晃治、内本喜晴、「エーテル系電解質中での金属マグネシウム二次電池用負極の電気化学特性」、第76回新電池構想部会、愛知県産業労働センター、2011年3月11日。
  17. T. Abe, Electrochemical deposition and dissolution of magnesium at Pt electrode in 2-methyltetrahydrofuran solution, The first Japan-Taiwan Workshop on Electrochemical Energy Storage and Conversion, Taiwan, 2011/11/22
  18. Yasutoshi Iriyama, "Design of electrode/solid electrolyte interface for advanced all-solid-state rechargeable lithium batteries", Fourth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-4), Yokohama, 2011年6月21-23日。
  19. Yasutoshi Iriyama, "Design of electrode/solid electrolyte interface for advanced all-solid-state rechargeable lithium batteries", KAIST EEWS workshop, Korea, 2011年11月11日。
  20. Y. Iriyama, "Materials Design and Analysis of Electrode/Solid Electrolyte interface by in-situ methods", PRiME2012 (ECS joint meeting), Hawaii (USA), 2012年10月7-12日。
  21. Y. Uchimoto, "Application of Synchrotron X-Ray to the Analysis of Materials and Reactions in Lithium Ion Secondary Batteries", The 13th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2012), Sendai, 2012/7/20.
  22. 入山 恭寿、「全固体リチウム二次電池 –"その場"で行う材料開発と反応観察–」、第 52 回関西電気化学セミナー、大阪、2012年7月2-3日。
  23. 入山 恭寿、「全固体リチウム二次電池 その場でおこなう材料開発と反応観察」、セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、名古屋、2012年9月19-21日。

24. 入山 恭寿、“全固体リチウム二次電池のその場反応観察”、第 43 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋、2012 年 11 月 11-12 日。
25. 入山 恭寿、“全固体リチウム二次電池 その場でおこなう材料開発と反応観察”、化学電池材料研究会第 31 回講演会、東京、2012 年 12 月 17 日。
26. Y. Orikasa, T. Masese, K. Yamamoto, Z. Huang, T. Mori, M. Hattori, T. Abe, C. Tassel, Y. Kobayashi, H. Kageyama, J. Kim, T. Minato, Y. Uchimoto, “Magnesium Secondary Battery Using Polyanion Compound Cathode Materials”, The 7th Asian Electrochemical Power Sources, Osaka, 2013/11/27.

②口頭発表

(国内会議 37 件、国際会議 8 件)

1. Y. Iriyama, K. Nishimoto, K. Kishida, T. Abe, M. Sudoh, H. Inui, and Z. Ogumi, “Design of electrode/solid electrolyte interface for high power all-solid-state rechargeable lithium batteries”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Honolulu (USA), October 12, 2008.
2. 佐野光、栄部比夏里、松本 一、「表面被膜改質剤を添加したイオン液体中でのリチウム金属負極の析出形態」第 50 回電池討論会、京都、2009 年 12 月 2 日。
3. 入山恭寿、嶋田祐也、沖田憲吾、奥野雄紀(静岡大学)、「異種固体電解質を積層した複合固体電解質シートの作製とその Li 析出溶解反応」、第 50 回電池討論会、京都、2009 年 12 月 2 日。
4. 白神匡洋、嵯峨根史洋、宮崎晃平、安部武志、西尾晃治、内本喜晴、「Mg 塩を含むリン酸トリアミドの白金電極上での電気化学的挙動」、第 50 回電池討論会、京都、2009 年 11 月 30 日。
5. N. Yoshimoto, N. Nishimura, M. Egashira, M. Morita, “Polymeric Gel Electrolyte Containing Ionic Liquid and Alkylmagnesium Complex for Rechargeable Magnesium Batteries”216th ECS Meeting, Vienna, October 4, 2009.
6. 池田 憲一、入山 恭寿、「複合固体電解質上で起こる Li 析出形態 —電流密度及び温度依存性—」、化学工学会第 76 年会、東京農工大、2011 年 3 月 22-24 日。
7. 蚊野 聡、嵯峨根史洋、宮崎晃平、安部武志、西尾晃治、内本喜晴、「カルシウム金属の電気化学的溶解析出反応(2)」、第 51 回電池討論会、愛知県産業労働センター、2010 年 11 月 11 日。
8. 白神匡洋、嵯峨根史洋、宮崎晃平、安部武志、西尾晃治、内本喜晴、「2-メチルテトラヒドロフラン溶液におけるマグネシウムの電気化学的溶解析出挙動」、第 51 回電池討論会、愛知県産業労働センター、2010 年 11 月 11 日。
9. 佐野光、栄部比夏里、松本 一、「イオン液体中のリチウム析出形態の光学顕微鏡その場観察」、第 51 回電池討論会、愛知県、2010 年 11 月 10 日。
10. 沖田 憲吾、池田 憲一、佐野 光、入山 恭寿、栄部 比夏里、「複合固体電解質シート上で起こる Li 析出溶解反応への界面反応場の影響」、第 51 回電池討論会、名古屋、2010 年 11 月 9-11 日。
11. 佐々木 出、邑瀬邦明、一井 崇、内本喜晴、杉村博之、「イオン液体中での Mg のアノード溶解とその水分含量依存性」、第 42 回熔融塩化学討論会、函館、2010 年 9 月 9 日。
12. 佐野光、栄部比夏里、松本 一、「イオン液体中の Li 電析形態への添加剤の影響(2)」、2010 年電気化学秋季大会、神奈川、2010 年 9 月 3 日。
13. 白神匡洋、嵯峨根史洋、宮崎晃平、安部武志、西尾晃治、内本喜晴、「マグネシウムの電気化学的溶解析出」、2010 年電気化学秋季大会、神奈川工科大学、2010 年 9 月 3 日。
14. 蚊野 聡、嵯峨根史洋、宮崎晃平、安部武志、西尾晃治、内本喜晴、「カルシウム金属の電気化学的溶解析出」、電気化学会第 77 回大会、富山、2010 年 3 月 31 日。
15. 佐野光、栄部比夏里、松本 一、「イオン液体中の Li 電析形態への添加剤の影響」電気化学会第 77 回大会、富山、2010 年 3 月 29 日。

16. 柿部剛史、吉本信子、江頭 港、森田昌行、「イオン液体/R-MgX 混合体の調製とマグネシウム二次電池電解質への適用」、日本化学会第 90 春季年会、東大阪、2010 年 3 月 26 日。
17. 岩田不二雄、福塚友和、安部武志、内本喜晴、”マグネシウムイオン導電性に及ぼすルイス酸添加効果”、2010 年電気化学秋季大会、神奈川工科大学、2010 年 9 月 3 日
18. 上城貴嗣、和田好平、福塚友和、安部武志、内本喜晴、”X 線吸収を用いたシェブレル化合物へのマグネシウムイオンの挿入脱離反応機構の解明、2010 年電気化学秋季大会、神奈川工科大学、2010 年 9 月 3 日
19. 中堤 貴之、奥村豊旗、伊奈稔哲、折笠有基、内本喜晴、”深さ分解 XAFS を用いた LiCoO<sub>2</sub> 電極 /固体電解質界面の電子・局所構造解析”、第 36 回固体イオニクス討論会、仙台市産業情報センター、2010 年 11 月 24 日
20. 池田 憲一、入山 恭寿 “複合固体電解質上で起こる Li 析出形態 —電流密度及び温度依存性—”、化学工学会第 76 年会、東京農工大、2011 年 3 月 22-24 日
21. 沖田憲吾、池田憲一、佐野光、栄部比夏里、入山恭寿、“複合固体電解質上で起こる Li 析出溶解反応の電流密度依存性”、電気化学会第 78 回大会、横浜国大、2011 年 3 月 29-31 日
22. 池田憲一、沖田憲吾、佐野光、栄部比夏里、嵯峨根史洋、入山恭寿、”複合固体電解質上で起こる Li 析出形態 -電流密度および温度依存性-”、2011 年電気化学秋季大会、新潟、2011 年 9 月 9 日-11 日
23. 沖田憲吾、池田憲一、佐野光、嵯峨根史洋、栄部比夏里、入山恭寿、“複合電解質上で起こるリチウム金属析出溶解反応の電流密度依存性”、第 52 回電池討論会、東京、2011 年 10 月 17 日-20 日
24. 大門徹也・岩田不二雄・福塚友和・安部武志・内本喜晴、イミダゾリウム系イオン液体中でのマグネシウム金属の電気化学的溶解析出、電気化学会第 78 回大会、横浜国立大学、2011 年 3 月 29 日
25. 大門徹也・上城 貴嗣・福塚 友和・安部 武志・内本喜晴、MnO<sub>2</sub> ナノシート Mg 二次電池正極材料の電子構造解析、電気化学会第 78 回大会、横浜国立大学、2011 年 3 月 29 日
26. 浅香圭亮、嵯峨根史洋、福塚友和、宮崎晃平、安部武志、西尾晃治、内本喜晴、エーテル系電解液を用いた金属マグネシウムの析出溶解挙動、電気化学会第 78 回大会、横浜国立大学、2011 年 3 月 29 日(大会中止)
27. 浅香圭亮、嵯峨根史洋、福塚友和、宮崎晃平、安部武志、西尾晃治、内本喜晴、エーテル系電解液を用いた金属マグネシウムの析出溶解挙動(2)、第 52 回電池討論会、タワーホール船堀、2011 年 10 月 19 日
28. M. Shiraga, F. Sagane, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, T. Abe, K. Nishio, Y. Uchimoto, On the Charge-Discharge Behaviors of Magnesium Electrode, 1st International Electric Vehicle Technology Conference 2011(EVTeC'11), Yokohama, 2011/5/18
29. 下川亮介、沖田憲吾、池田憲一、嵯峨根史洋、佐野光、栄部比夏里、須藤雅夫、入山恭寿、“複合固体電解質上で起こる Li 析出溶解反応の in-situ SEM 観察”、電気化学会第 79 回大会、浜松、2012 年 3 月 29 日-31 日
30. Y. Iriyama , F. Sagane, and M. Ejiri, ” In-situ SEM observations of Lithium plating-stripping reactions on Lithium Phosphorus Oxynitride Glass Electrolyte”, 日本 MRS 学術シンポジウム、横浜、2012 年 9 月 24 日.
31. 江尻 誠、本山 宗主、入山 恭寿, “複合固体電解質上で起こる Li 析出溶解反応の in-situ SEM 観察 II —集電体依存性—”、電気化学会第 80 回大会、東北、2013 年 3 月 31 日.
32. 江尻 誠、本山 宗主、入山 恭寿, “ガラス電解質上で起こる Li 析出溶解反応の in-situ SEM 観察”、第 54 回電池討論会、大阪、2013 年 10 月 7-9 日.
33. T. Masese, Y. Oriyasa, K. Yamamoto, T. Mori, M. Hattori, Z. Huang, T. Minato, J. Kim\*, C. Tassel, Y. Kobayashi, H. Kageyama, Y. Uchimoto, “Phase Transition of MgFeSiO<sub>4</sub> prepared by ion-exchange of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> during Mg<sup>2+</sup> insertion and extraction”, 第 54 回電池討論会、大阪



国際会議場 2013 年 10 月 9 日

34. 森拓弥, マセセタイトス, 大門徹也, 山本健太郎, 黄鎮東, 金廷恩\*, 折笠有基, 湊丈俊, 内本喜晴, オリビン型  $MgMnSiO_4$  のマグネシウム二次電池正極特性、大阪国際会議場、2013 年 10 月 9 日
35. 山本健太郎, マセセタイトス, 森拓弥, 折笠有基, 湊丈俊, 内本喜晴, Mg イオン挿入脱離反応に伴う  $FePO_4$  の結晶構造変化と反応素過程、第 54 回電池討論会、大阪国際会議場 2013 年 10 月 7 日 9 日
36. 折笠有基, マセセタイトス, 山本健太郎, 黄鎮東, 服部将司, 安部武志, タッセルセドリック, 小林洋治, 陰山洋, 金廷恩, 湊丈俊, 内本喜晴, ポリアニオン化合物正極を用いた高容量マグネシウム二次電池の創製、第 54 回電池討論会、大阪国際会議場、2013 年 10 月 9 日
37. 安井亮平、宮崎晃平、福塚友和、安部武志、西尾晃治、内本喜晴、種々のエーテル系電解液中を用いた金属マグネシウムの析出溶解挙、電気化学会第 80 回大会、東北大学、2013 年 3 月 31 日
38. 安井亮平、浅香圭亮、宮崎晃平、福塚友和、安部武志、西尾晃治、内本喜晴、種々のグライム系電解液を用いた金属マグネシウムの析出溶解挙動、第 54 回電池討論会、大阪国際会議場、2013 年 10 月 9 日
39. Y. Orikasa, K. Yamamoto, T. Masese, T. Mori, Z. Huang, T. Minato, Y. Uchimoto, “Application of Polyanion Compounds for Magnesium Battery Cathode”, 224th ECS Meeting, San Francisco, 2013/10/30.
40. T. Abe, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, K. Nishio, Y. Uchimoto, Fabrication of Ether-Based Electrolyte Solutions for Mg-Rechargeable Batteries, ECS 224th Meeting, San Francisco, 2013/10/30
41. R. Yasui, K. Asaka, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, K. Nishio, Y. Uchimoto, Electrochemical Deposition and Dissolution of Magnesium Metal in Various Ether-Based Electrolytes, San Francisco, 2013/10/30
42. 姜 唯宇、北田 敦、内本喜晴、邑瀬邦明、マグネシウムイオン二次電池のためのイオン液体-グライム混合系電解液特性、資源素材学会関西支部 第 10 回若手研究者・学生のための研究発表会 京都大学楽友会館 平成 25 年 12 月 6 日
43. 姜 唯宇、北田 敦、内本喜晴、邑瀬邦明、イオン液体-エーテル系有機溶媒混合電解液からの金属マグネシウムの室温電析、平成25年度第3回関西電気化学研究会 産業技術総合研究所関西センター 平成 25 年年 12 月 7 日
44. 姜 唯宇、北田 敦、内本喜晴、深見一弘、邑瀬邦明、アミド塩を含むグライム-イオン液体混合電解液からの室温マグネシウム電析、電気化学会第81回大会 関西大学 平成 26 年 3 月 31 日
45. 服部 将司、マセセ タイトス、折笠 有基、山本 健太郎、森 拓弥、黄 鎮東、金 廷恩、湊丈俊、タッセル セドリック、小林 洋治、陰山 洋、内本 喜晴、ポリアニオン系マグネシウム二次電池正極  $MgFeSiO_4$  の反応機構解明、電気化学会第81回大会 関西大学 平成 26 年 3 月 31 日

③ポスター発表 (国内会議 7 件、国際会議 19 件)

1. Hikaru. Sano, Hajime. Matsumoto, Hikari. Sakaebe, “Effect of Organic Additives on Electrochemical Properties of Li Anode in Room Temperature Ionic Liquid” 2nd International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA), Tokyo, Japan, 2009.11.28.
2. Hikaru. Sano, Hajime. Matsumoto, Hikari. Sakaebe, “Effect of Organic Additives on Electrochemical Properties of Li Anode in Room Temperature Ionic Liquid”, 216th ECS Meeting, Vienna, Austria, 2009.10.7.
3. N. Yoshimoto, N. Nishimura, M. Egashira, M. Morita, “Conductance Behavior of Polymeric Gel Electrolyte Containing Ionic Liquid and Alkylmagnesium Bromide”, 17th International Conference on Solid State Ionics, Toronto, Canada, June 29, 2009.

4. 嶋田 祐也、奥野 雄紀、入山 恭寿、「異種固体電解質を積層した複合固体電解質シートの作製とそのLi金属析出溶解反応」、電気化学第76回大会、京都大学、2009年3月29日。
5. 白神匡洋、「2-メチルテトラヒドロフラン溶液におけるMg金属の溶解析出反応」、平成22年度第3回関西電気化学研究会、産総研関西センター、2010年12月11日。
6. 蚊野 聡、「カルシウム金属の電気化学的析出溶解反応」、平成22年度第3回関西電気化学研究会、産総研関西センター、2010年12月11日。
7. 佐野光、栄部比夏里、松本 一、「光学顕微鏡によるイオン液体中のリチウム析出形態のその場観察」、第3回 関西電気化学研究会、産総研関西センター、2010年12月11日。
8. 佐々木 出、邑瀬邦明、内本喜晴、一井 崇、杉村博之、「イオン液体への微量水分添加によるMg負極のアノード溶解反応促進」、平成22年度鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会合同研究会、京都、2010年12月7日。
9. A. Kano, F. Sagane, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, K. Nishio, and Y. Uchimoto, "Electrochemical Behavior of Pt Electrode in Electrolytes Containing Calcium Salts", 218<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting, Las Vegas, October 11, 2010.
10. M. Shiraga, F. Sagane, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, K. Nishio, and Y. Uchimoto, "Electrochemical Behavior of Platinum Electrode in 2-Methyltetrahydrofuran Containing Magnesium Bromide", 218<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting, Las Vegas, October 11, 2010.
11. Izuru Sasaki, Kuniaki Murase, Takashi Ichii, Yoshiharu Uchimoto, and Hiroyuki Sugimura, "Anodic Dissolution Behavior of Magnesium in Hydrophobic Ionic Liquids", 218<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society, Las Vegas, USA, October 10-15, 2010.
12. Hikaru. Sano, Hajime. Matsumoto, Hikari. Sakaebe, "Observation of Electrodeposited Lithium by Optical Microscope in Room Temperature Ionic Liquid-Based Electrolyte", IMLB 2010 - 15<sup>th</sup> International Meeting on Lithium Batteries, Montreal, Canada, 2010.6.28.
13. Yasutoshi Iriyama, Kengo Okita, Hikaru Sano, and Hikari Sakaebe, "Lithium Plating-Stripping Reaction on Lithium Phosphorus Oxynitride Glass Electrolyte (LiPON) Film", The 15<sup>th</sup> International meeting on Lithium Batteries, Montreal, 2010.6.27-7.2.
14. 沖田憲吾、入山恭寿、「異なる界面反応場を備えた複合固体電解質シートのLi析出溶解反応」、第77回電気化学会、富山大学、2010年3月29日。
15. Hiroshi Senoh, Masaru Yao, Zyun Siroma, Kazuaki Yasuda, Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, "Benzoquinone and Its Derivatives as Positive Electrode Materials", 62<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata, Japan, 2011.9.12.
16. Yasutoshi Iriyama, Ken-ichi Ikeda, Kengo Okita, Hikaru Sano, Fumihiko Sagane, and Hikari Sakaebe, "Stabilizing Lithium Plating-Stripping Reaction between a Lithium Phosphorus Oxynitride Glass Electrolyte and Copper Thin Film by Platinum Insertion", The 18<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics, Warsaw, 2011.7.2-7.8.
17. Ken-ichi Ikeda, Kengo Okita, Hikaru Sano, Fumihiko Sagane, Hikari Sakaebe, Yasutoshi Iriyama, "Effects of current density on the lithium plating-stripping reactions on lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte", The International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore, 2011.6.26-7.1.
18. 邑瀬邦明、佐々木 出、内本善晴、一井 崇、杉村博之、「疎水性イオン液体への微量水分添加による金属 Mg のアノード溶解性向上」、第1回イオン液体討論会、鳥取、2011年1月17日。
19. T. Okado, T. Kamijo, K. Kai, Y. Orikasa, T. Fukutsuka, H. Kageyama, T. Abe, Y. Uchimoto, "MnO<sub>2</sub> Nanosheets Cathode Material for Mg Secondary Battery", International Symposium on Renewable Energy & Materials Tailoring 2011, Kyoto, 2011/9/18.
20. T. Okado, T. Kamijo, K. Kai, Y. Orikasa, T. Fukutsuka, H. Kageyama, T. Abe, Y. Uchimoto, "X-ray Absorption Studies of MnO<sub>2</sub> Nanosheets as a Potential Cathode Material for Mg Secondary Battery during Electrochemical Cycling", 220<sup>th</sup> ECS Meeting, Boston, 2011/10/12.
21. T. Mori, T. Masese, T. Okado, K. Yamamoto, Z. Huang, J. Kim\*, Y. Orikasa, T. Minato, Y. Uchimoto (Kyoto Univ., Spring-8\*), "Anti-Site Mixing Governs Electrochemical Performances of Olivine Type MgMnSiO<sub>4</sub> for Magnesium Ion Battery Cathode", 224<sup>th</sup> ECS Meeting, San Francisco, 2013/10/30.
22. T. Masese, Y. Orikasa, K. Yamamoto, T. Mori, T. Okado, Z. Huang, T. Minato, J. Kim, C. Tassel,

- Y. Kobayashi, H. Kageyama, Y. Uchimoto (Kyoto Univ.), “Lisicon-Type Magnesium Iron Silicate As Cathode Material for Magnesium Ion Batteries”, 224th ECS Meeting, San Francisco, 2013/10/30.
23. Z. Huang, Y. Orikasa, T. Masese, K. Yamamoto, T. Mori, T. Minato, Y. Kobayashi, C. Tassel, H. Kageyama, Y. Uchimoto (Kyoto Univ.), “A Novel Fluoro-Polyanionic Cathode  $\text{LiV}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$  for Lithium Ion Batteries”, 224th ECS Meeting, San Francisco, 2013/10/30.
  24. T. Masese, Y. Orikasa, K. Yamamoto, T. Mori, T. Okado, Z. Huang, T. Minato, J. Kim, C. Tassel, Y. Kobayashi, H. Kageyama, Y. Uchimoto (Kyoto Univ.), “Magnesium Iron Silicate Prepared by Ion-exchange for Magnesium Ion Battery Cathode”, The 7th Asian Electrochemical Power Sources, Osaka, 2013/11/25.
  25. T. Mori, T. Masese, T. Okado, K. Yamamoto, Z. Huang, J. Kim, Y. Orikasa, T. Minato, Y. Uchimoto (Kyoto Univ.), “Cation Mixing Effect in the Olivine- $\text{MgMnSiO}_4$  on the Performance of Magnesium Secondary Battery”, The 7th Asian Electrochemical Power Sources, Osaka, 2013/11/25.
  26. Z. Huang, Y. Orikasa, T. Masese, K. Yamamoto, T. Mori, T. Minato, Y. Kobayashi, C. Tassel, H. Kageyama, Y. Uchimoto (Kyoto Univ.), “Fluoro-Polyanionic  $\text{LiV}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$  for Lithium Ion Battery Cathode”, The 7th Asian Electrochemical Power Sources, Osaka, 2013/11/25.

#### (4)知財出願

##### ①国内出願 (5件)

1. 「マグネシウム化合物、その製造方法、正極活物質、正極、及びマグネシウムイオン二次電池」、内本 喜晴・折笠 有基・大門 徹也・マセセ タイタス、国立大学法人京都大学、2012/7/25、2012-164391.
2. 「マグネシウム電池用正極用フッ素含有ポリアニオン化合物」、内本 喜晴・折笠 有基・黄 鎮東・マセセ タイタス、国立大学法人京都大学、2013/4/24、2013-091370.
3. 「電解液用溶媒選定方法」、佐野 光、栄部 比夏里、松本 一、妹尾 博、(独)産業技術総合研究所、2012/9/28、2012-218221
4. 「非水マグネシウム二次電池」、妹尾 博、栄部 比夏里、八尾 勝、佐野 光、(独)産業技術総合研究所、2013/9/25、2013-198254
5. 「電解液」、安部武志・福塚友和・宮崎晃平・安井亮平・内本喜晴、国立大学法人京都大学、2013/3/25、2013-062419

##### ②海外出願 (1件)

1. 「マグネシウム化合物、その製造方法、正極活物質、正極、及びマグネシウムイオン二次電池」、内本 喜晴・折笠 有基・大門 徹也・マセセ タイタス、国立大学法人京都大学、2013/7/23、PCT/JP2013/69854、PTC 出願.

#### (5)受賞・報道等

##### ①受賞

- ・蚊野 聡、平成 22 年度関西電気化学奨励賞、電気化学会関西支部、2010 年 12 月 11 日。
- ・佐野光、関西電気化学奨励賞、「光学顕微鏡によるイオン液体中のリチウム析出形態のその場観察」、2010 年 12 月 11 日。

##### ②マスコミ(新聞・TV等)報道

- ・安部武志、日本経済新聞(2011 年 1 月 10 日付け)。
- ・内本喜晴、日本経済新聞(2013 年 10 月 8 日付け)。

(6)成果展開事例

実用化に向けての展開

領域アドバイザーの先生より、国際特許化が必要との指導を頂き、戦略的に国際特許取得申請を行った。

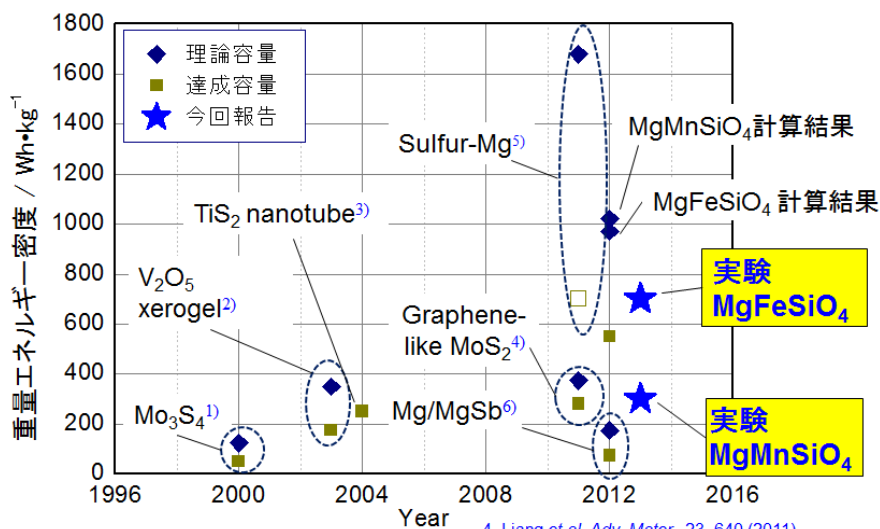
§ 6 研究期間中の活動

主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 23 年 7 月 21 日	2011 バッテリー技術 シンポジウム	東京ビッグ サイト	60 名	講演「ポストリチウムイオン電池 –マグネシウム二次電池 金属負極の研究–」(福塚 友和、嵯峨根史洋、宮崎晃 平、安部武志、西尾晃治、 内本喜晴)
平成 23 年 9 月 18-19 日	CREST 国際シンポジ ウム	京都大学吉 田南キャン パス	109 名	国際シンポジウムを行い、こ の分野の世界の一流研究 者との情報交換、ディスカッ ションを行った

§ 7 最後に

多価イオンをキャリアとする多価イオン電池は、革新型電池として候補に挙がるが、これまで現状のリチウムイオン二次電池よりもエネルギー密度が高く、可逆な電池系は報告されていなかった。本研究によってはじめて、リチウムイオン二次電池よりもエネルギー密度が高く、可逆な多価イオン電池が実現した。下記にベンチマークを示す。



1. D. Aurbach et al. *Nat. Mater.*, 407, 724 (2000).
2. D. Imamura et al. *J. Electrochem. Soc.*, 150, A753 (2003).
3. Z. Tao et al. *Chem. Comm.*, 2080 (2004).
4. Liang et al. *Adv. Mater.*, 23, 640 (2011).
5. H. Kim et al., *Nat. Comm.*, 2, 427 (2011).
6. D.J. Bradwell et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 1895 (2012).