

# ポストリチウム二次電池の開発 ～マグネシウム二次電池の創製に向けて～ Beyond Lithium-Ion Battery Technology : Rechargeable Magnesium Batteries



技術を社会へ Integration for Innovation  
**産総研**  
国立研究開発法人産業技術総合研究所

エネルギー・環境領域  
電池技術研究部門 次世代蓄電池研究グループ  
マセセ タイタス

Reaxys®

# エネルギー・環境領域のミッション



## 気候変動枠組条約第21回締約国会議(COP21)の重点戦略概要(抜粋)

- 二酸化炭素排出削減への取り組み
- 持続可能なエネルギー技術開発

エネルギーセキュリティの向上やCO<sub>2</sub>排出量の削減に向け、  
電気駆動化が極めて重要

## 「Cool Earth-エネルギー革新技术計画」(2008年、経済産業省)(抜粋)

- 電気自動車・燃料電池自動車が重点的に取り組むべきエネルギー革新技术
- レアメタルなどの資源環境を進める技術

レアメタルに依存しない次世代蓄電池

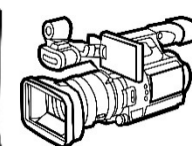
# リチウムイオン二次電池への要求

クリーンエネルギー

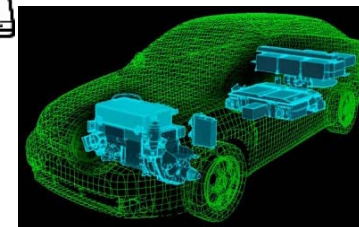


定置型大型蓄電池

携帯電話  
ノート型PC



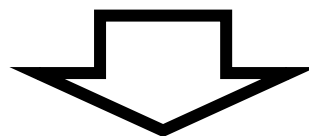
電気自動車  
燃料電池自動車



移動型大型蓄電池

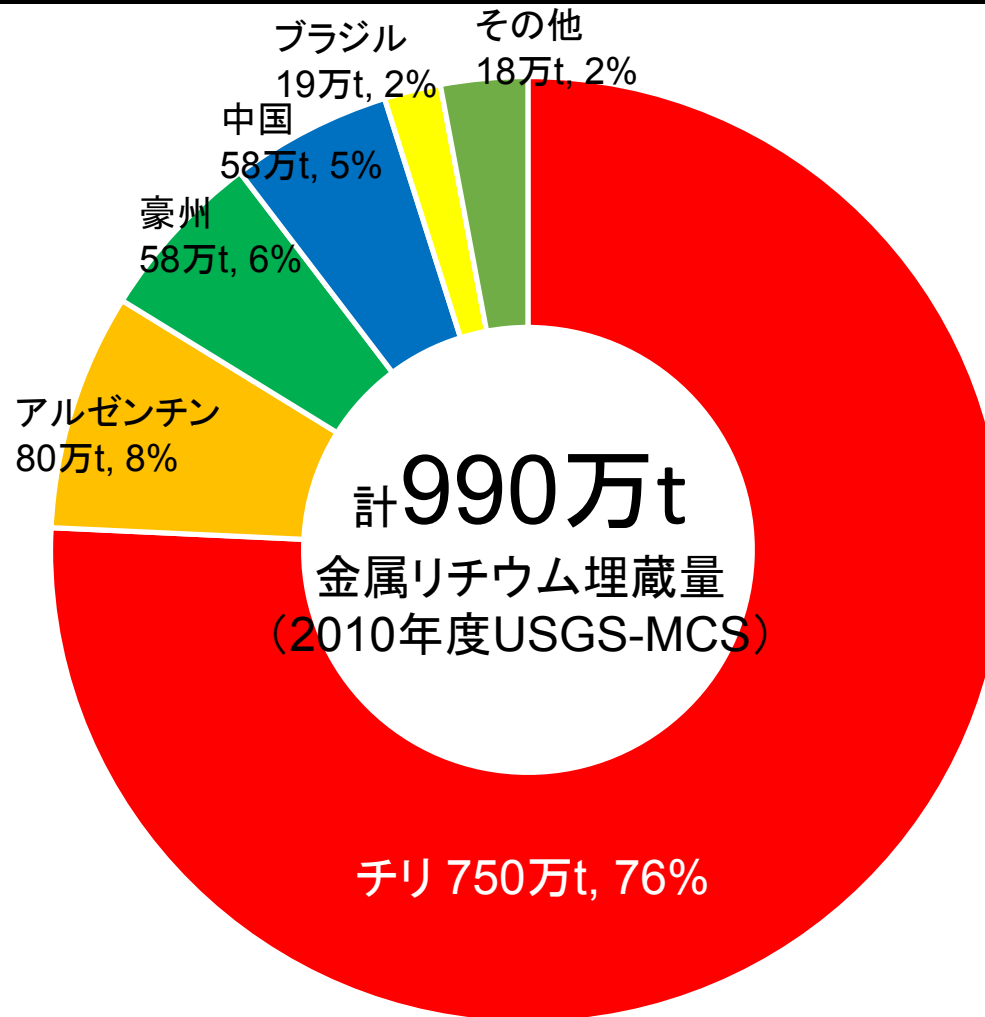
大型蓄電池への要求

高エネルギー密度、安全性、低コスト



既存のリチウムイオン二次電池を凌駕する新しい電池  
(ポストリチウムイオン二次電池)の開発が不可欠

# ポストリチウムイオン二次電池の重要性

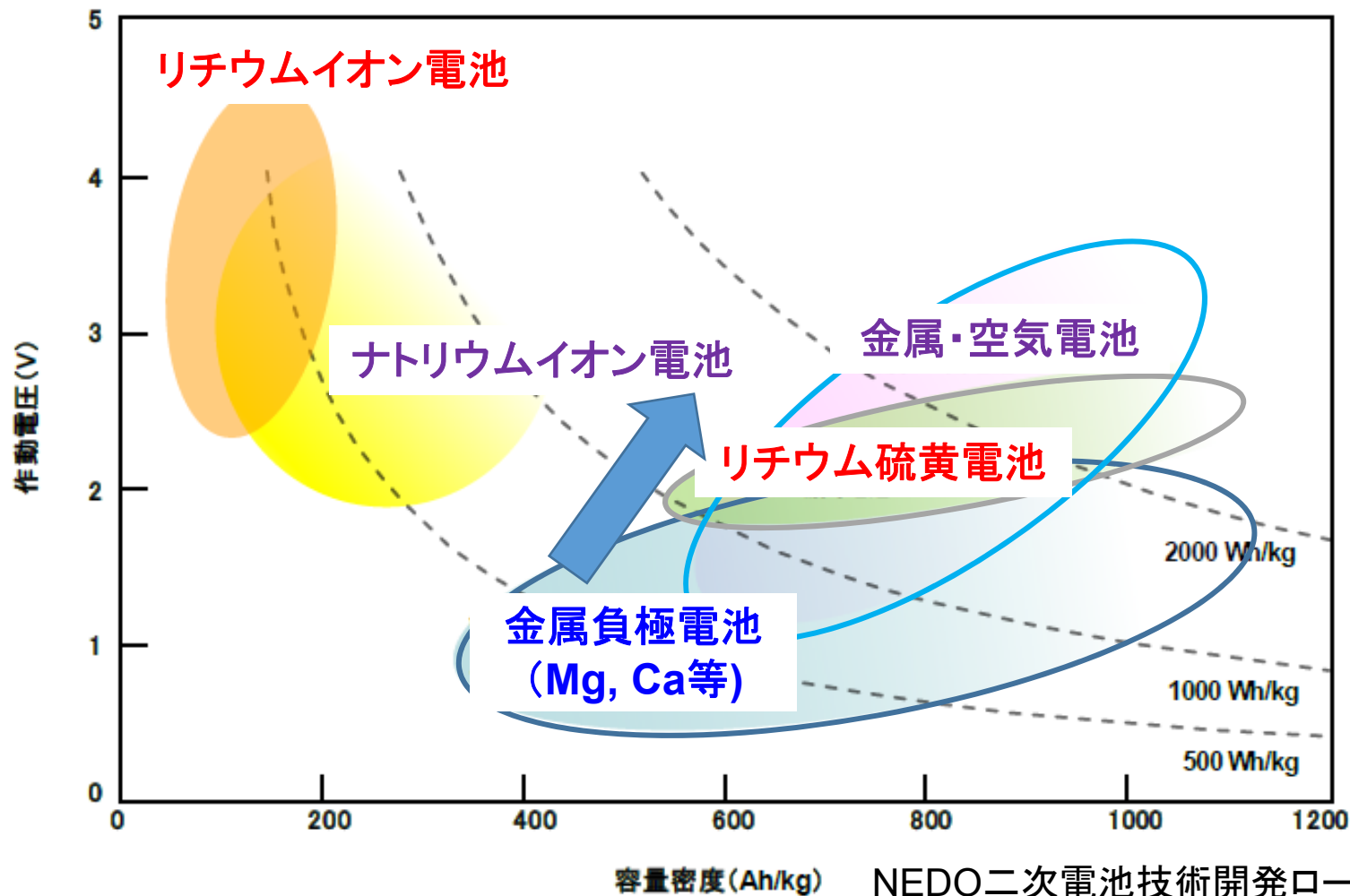


✓ 資源の8割以上が南米に偏在 ✓ リチウム需要増加による価格高騰

リチウムに依存しない革新的な二次電池の開発が必須

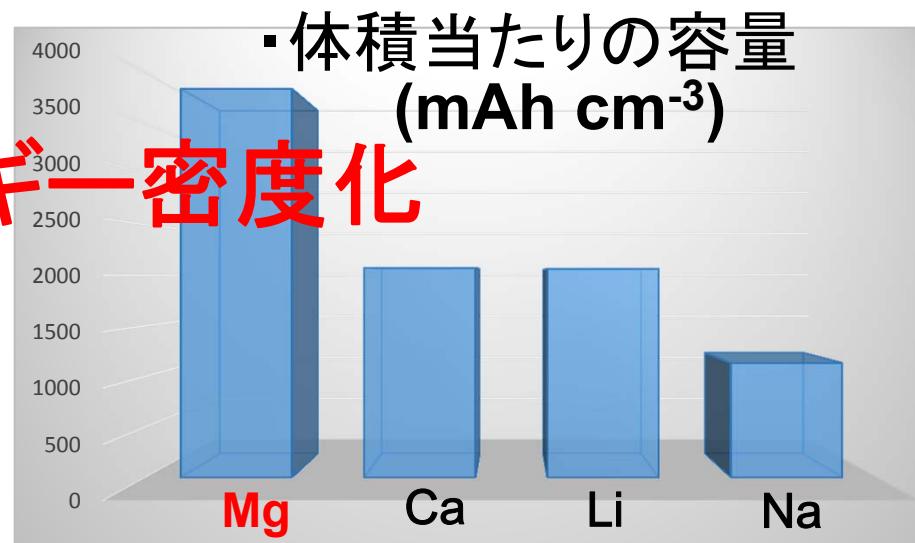
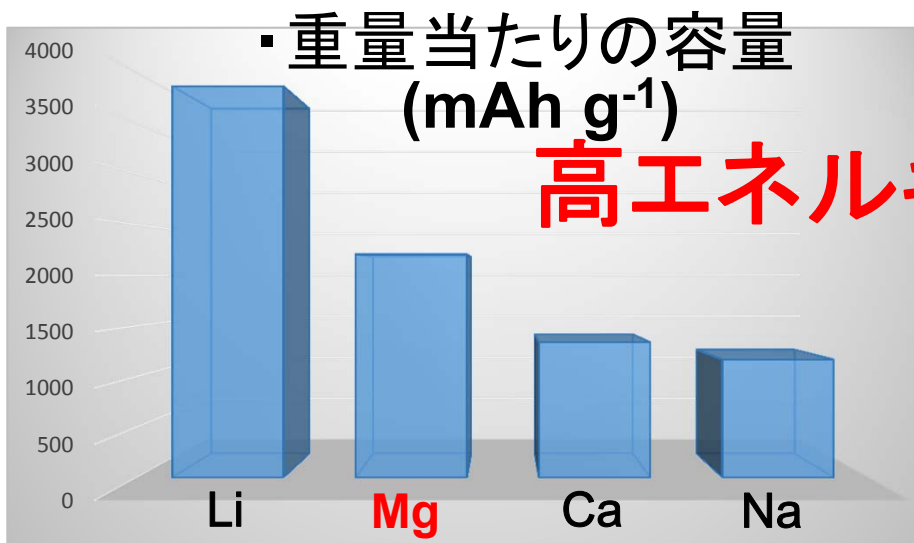
# 革新二次電池の技術マップ

レッド・オーシャン(激争領域)対ブルー・オーシャン(未開拓領域)

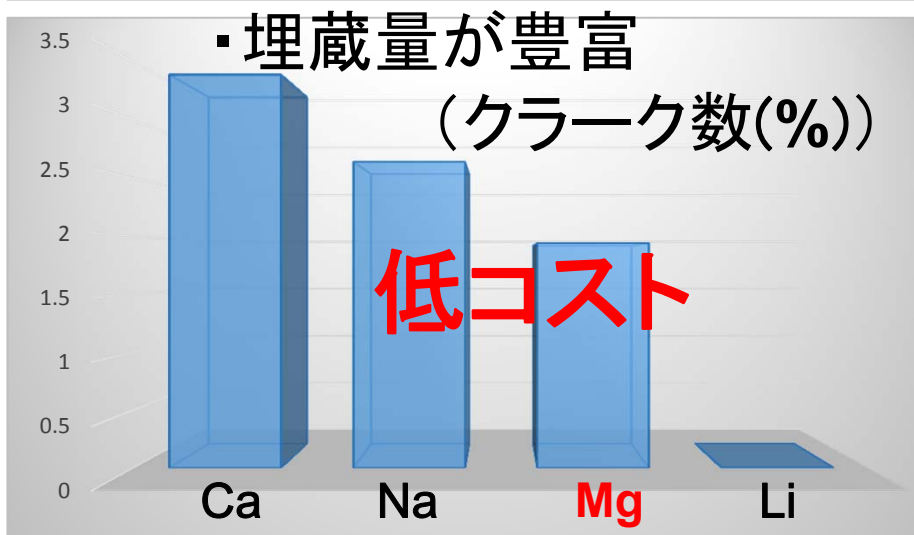


## マグネシウム二次電池に着目

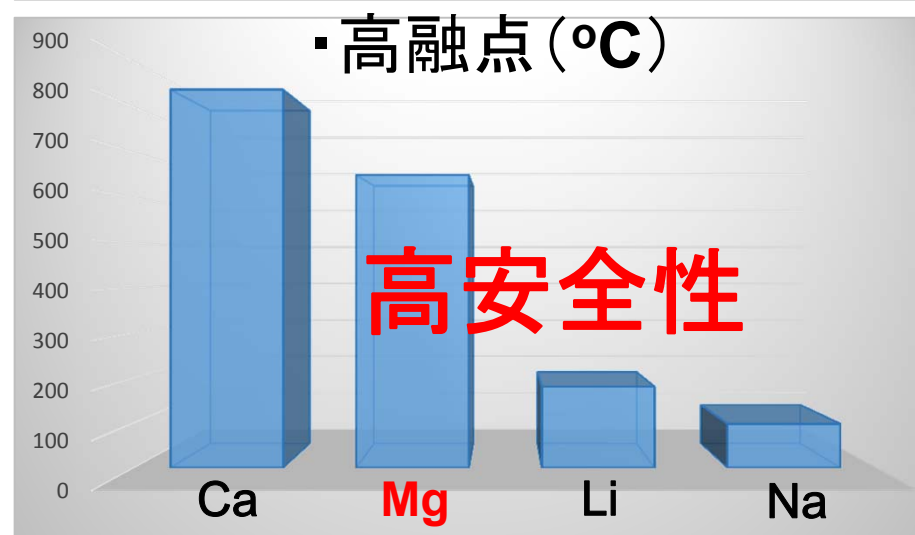
# マグネシウム二次電池の特長



高エネルギー密度化



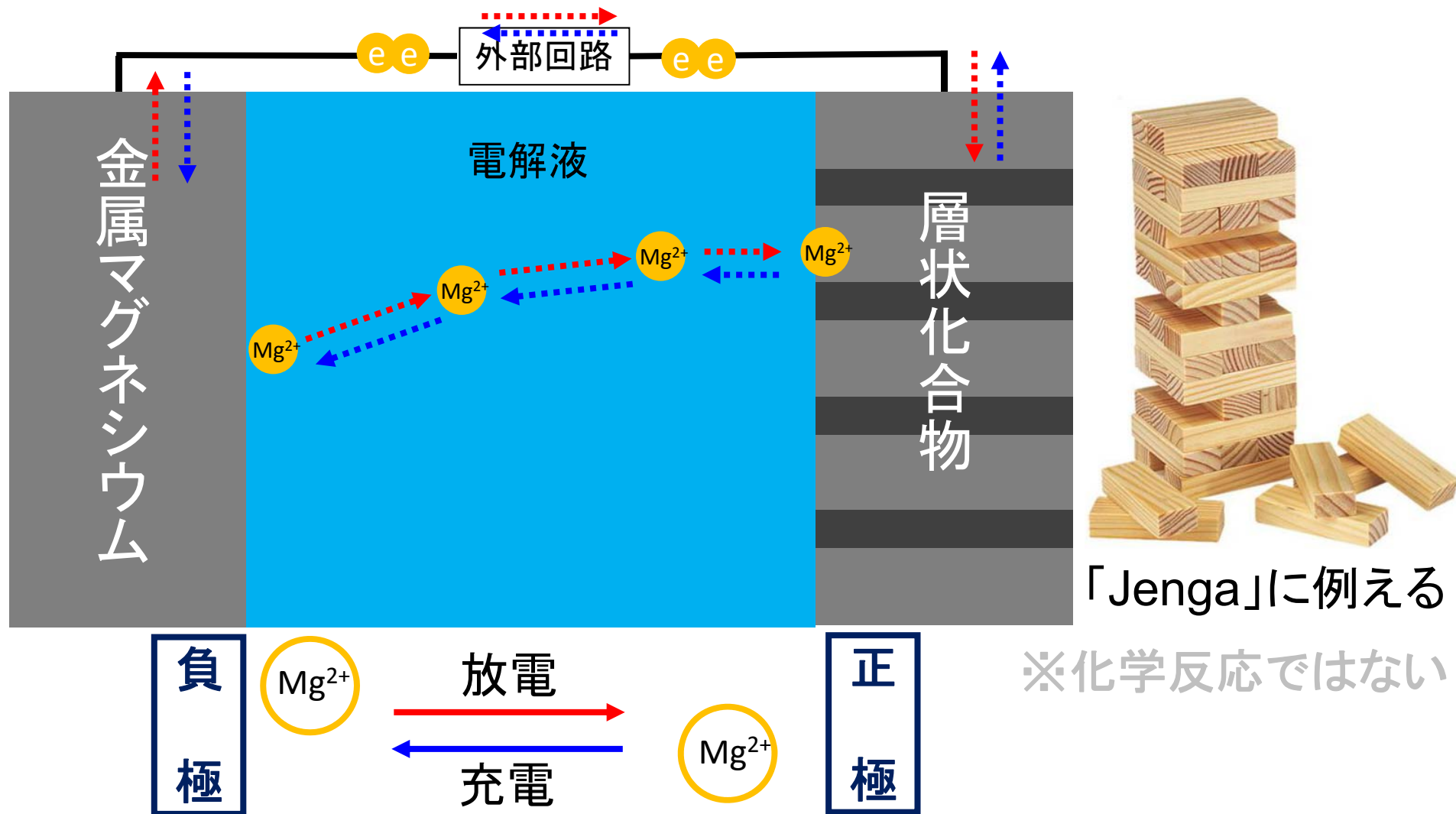
低コスト



高安全性

高安全性、低コスト・高エネルギー密度な究極の電池が可能

# マグネシウム二次電池の作動原理



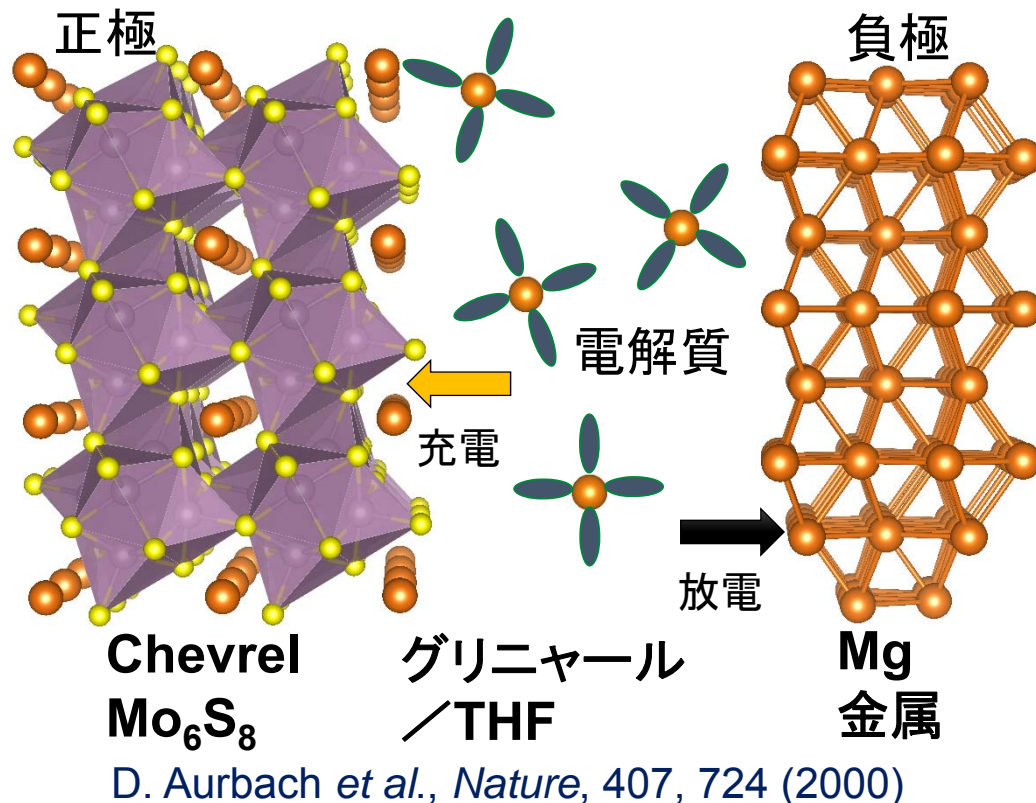
「Jenga」に例える

※化学反応ではない

**$Mg^{2+}$ の挿入・脱離機構により可逆的な充放電が可能**

# マグネシウム二次電池開発の課題

## Mg二次電池構成図



### 正極

- ・正極内での $\text{Mg}^{2+}$ の移動が遅い<sup>1</sup>、電位が低い、安定性が低い

1. E. Levi et al, *J. Electroceram*, 22, 13, 2009

### 電解質

- ・実用可能な高安全性、非腐食性電解液が見つかっていない

### 負極

- ・負極/電解質界面に不活性な被膜が生成し、Mgの反応を妨げている

高エネルギー密度なマグネシウム二次電池の実現には  
電池構成要素を一から検討する必要がある



# マグネシウム二次電池正極材料の研究

正極材料はエネルギー密度を規制している

## 既報の代表的なMg二次電池正極研究

① ナノ構造材料 ex.) graphene-like  $\text{MoS}_2$  Y. Liang et al, *Adv. Mater*, **23**, 640, 2011

➡ 低電位、構造が不安定

②  $\text{V}_2\text{O}_5$ 系材料 ex.)  $\text{V}_2\text{O}_5$  xerogel Imamura et al, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A753, 2003

➡ 他の遷移金属酸化物より低電位

③ シェブレル化合物 ex.)  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  D. Aurbach et al, *Nature*, **407**, 724, 2000.

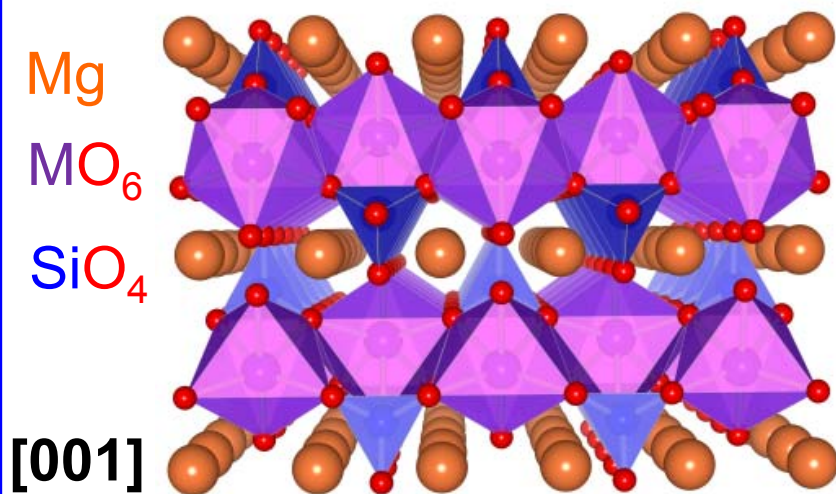
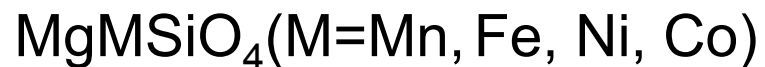
➡ 低電位、低容量⇒低エネルギー密度

正極の課題は「結晶構造の安定性」、「低電位」、「低容量」

マグネシウム二次電池の高い理論エネルギー密度、安全性を引き出せる新規正極材料の開発が必要

# マグネシウム二次電池正極の設計指針

## ポリアニオン化合物



## 利点

- 安定なポリアニオン骨格構造
- 高電位・高容量⇒高エネルギー密度  
→高い理論容量(300 mAhg<sup>-1</sup>を超える)のポリアニオン材料が存在する
- 地殻に豊富な元素から構成される  
→安価

他のポリアニオン化合物と比較して、理論容量が最も高い  
シリケート系ポリアニオン化合物に着目

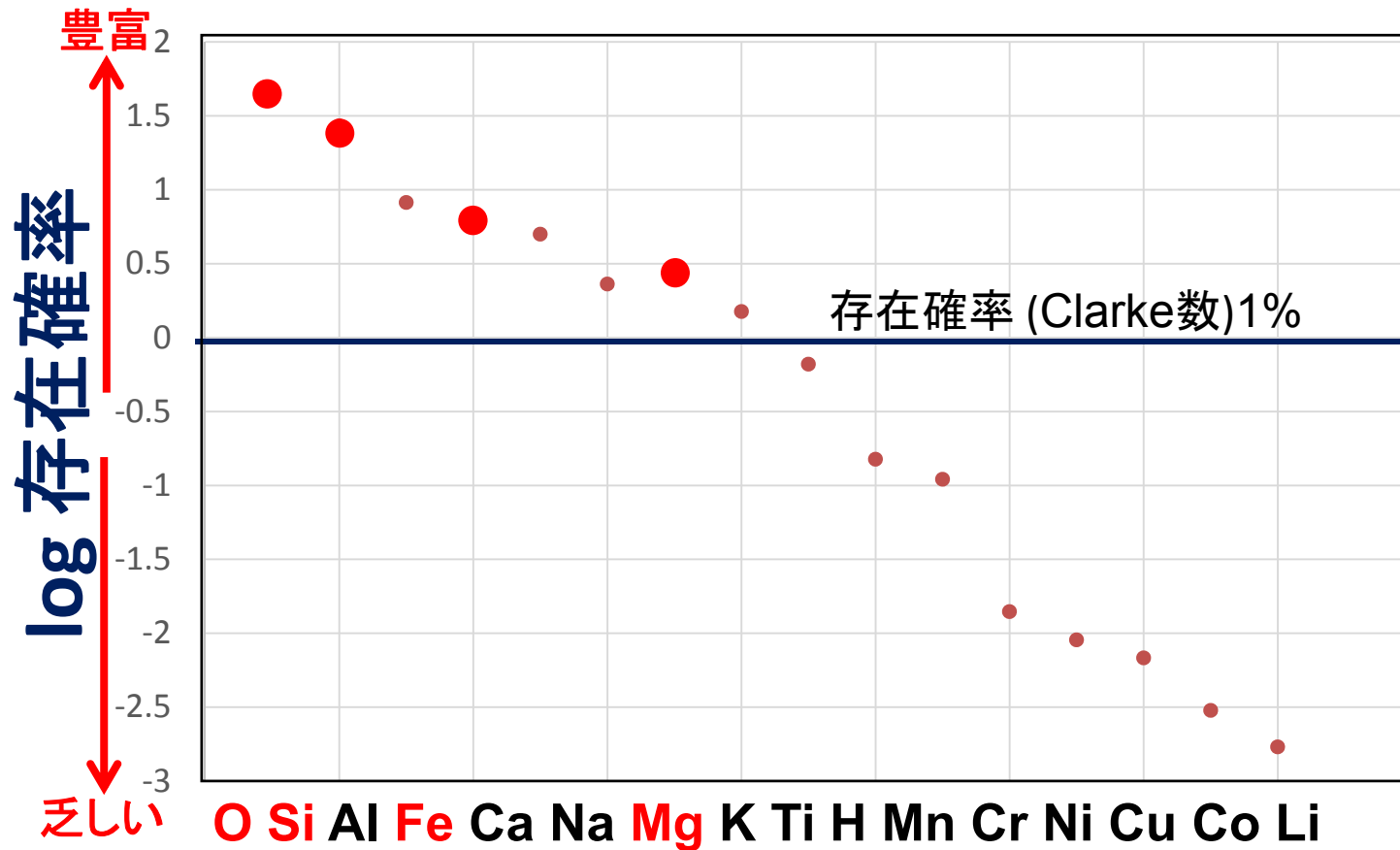


M = Ni, Co ⇒ 高価

M = Fe, Mn ⇒ 低コスト材料候補!!

# 元素戦略を基軸とした材料設計

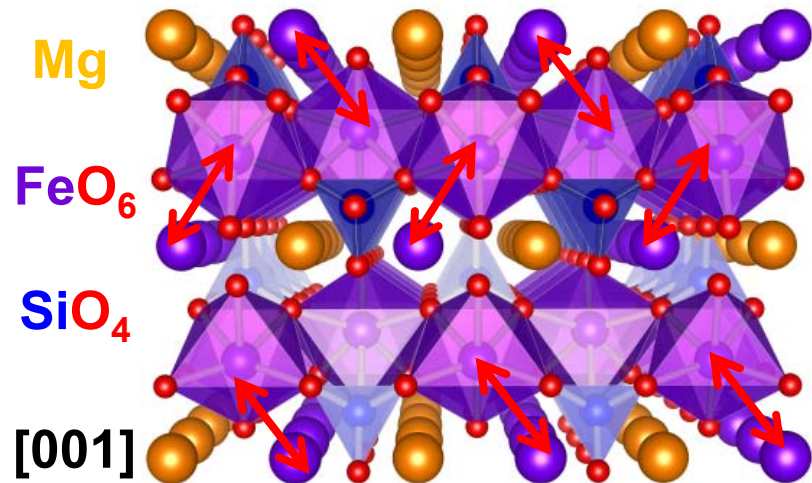
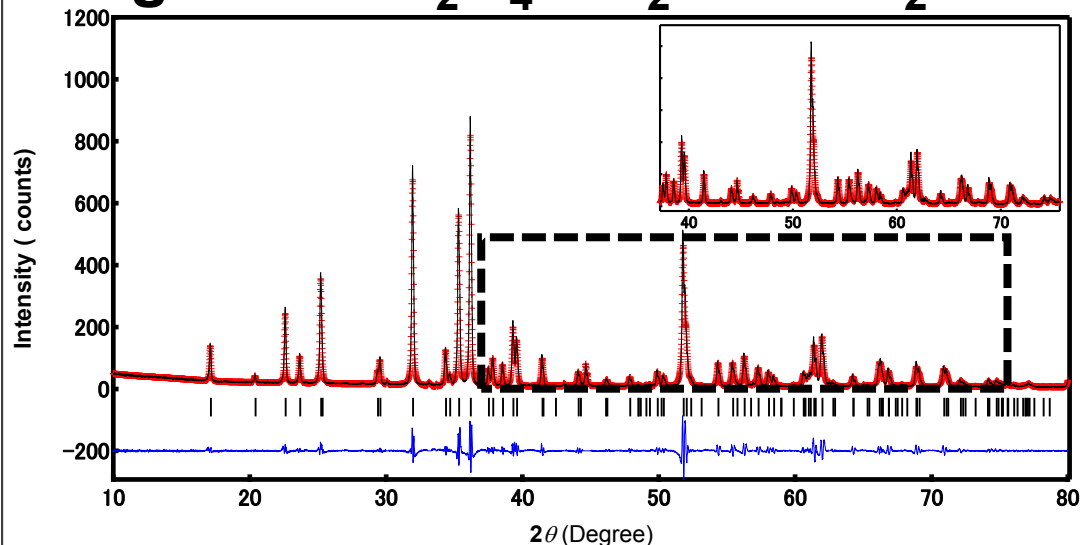
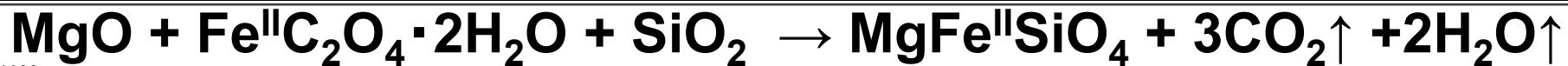
## 地殻中元素の存在確立



- Olivine
- Bridgmanite
- Fosterite
- Fayalite
- Humite
- Andradite
- Staurolites

**MgFeSiO<sub>4</sub>は特に低廉な組成から構成される**

# Olivine型構造を有するMgFeSiO<sub>4</sub>



1次元構造

※精密化したMgFeSiO<sub>4</sub>格子定数は既報[1]の値と類似  $\text{Mg}_{\text{Mg}}^{\times} + \text{Fe}_{\text{Fe}}^{\times} \Leftrightarrow \text{Mg}_{\text{Fe}}^{\times} + \text{Fe}_{\text{Mg}}^{\times}$  (ca. 50%)

1. V. Mokeeva et al., *Geochem. Int.*, 13, 50-57 (1976)

- MgとFeのイオン半径が近いこと、通常合成ではカチオンミキシング
- 固体内のMg<sup>2+</sup>移動経路が1次元構造であるとカチオンミキシングにより阻害され、高容量を引き出すことができない

## 多次元構造MgFeSiO<sub>4</sub>の合成には種々工夫が必須

# 構造制御による新規MgFeSiO<sub>4</sub>の合成

従来の固・液相法では多次元構造MgFeSiO<sub>4</sub>の合成はできない

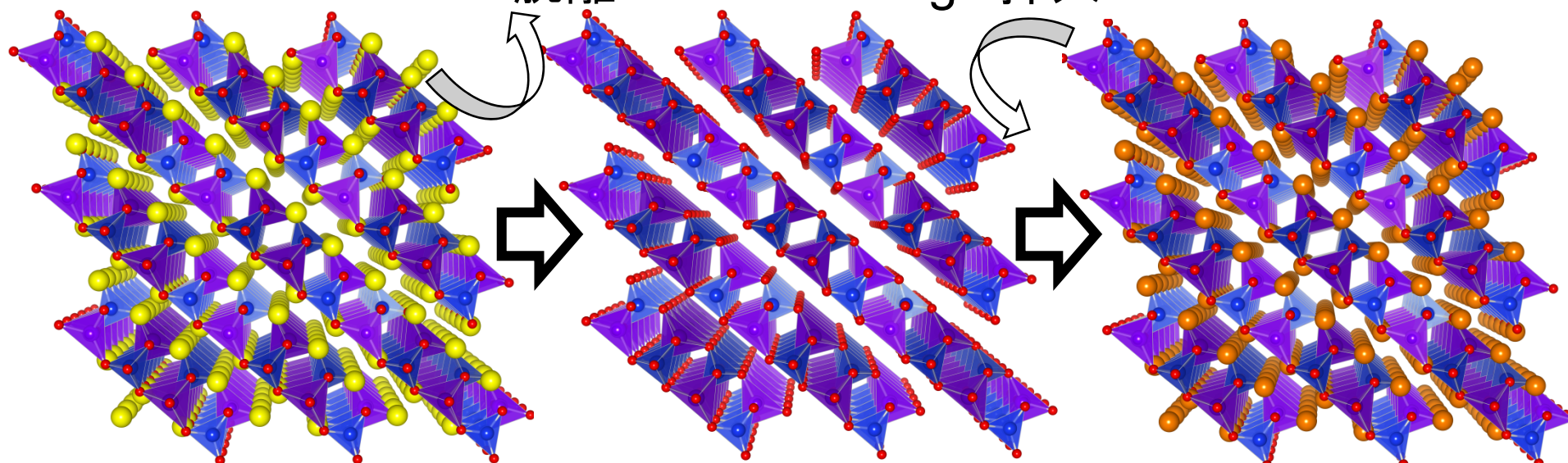


電気化学 Li<sup>+</sup> / Mg<sup>2+</sup> イオン交換反応

「Metathesis反応機構」に類似

2Li<sup>+</sup>脱離

Mg<sup>2+</sup>挿入



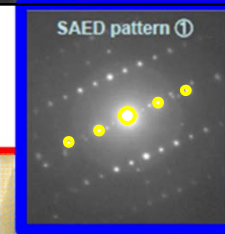
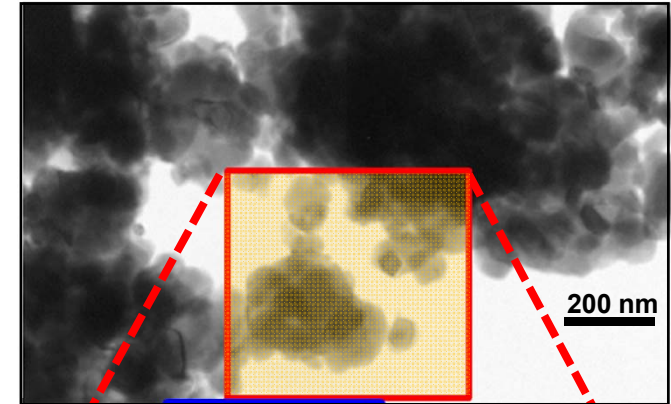
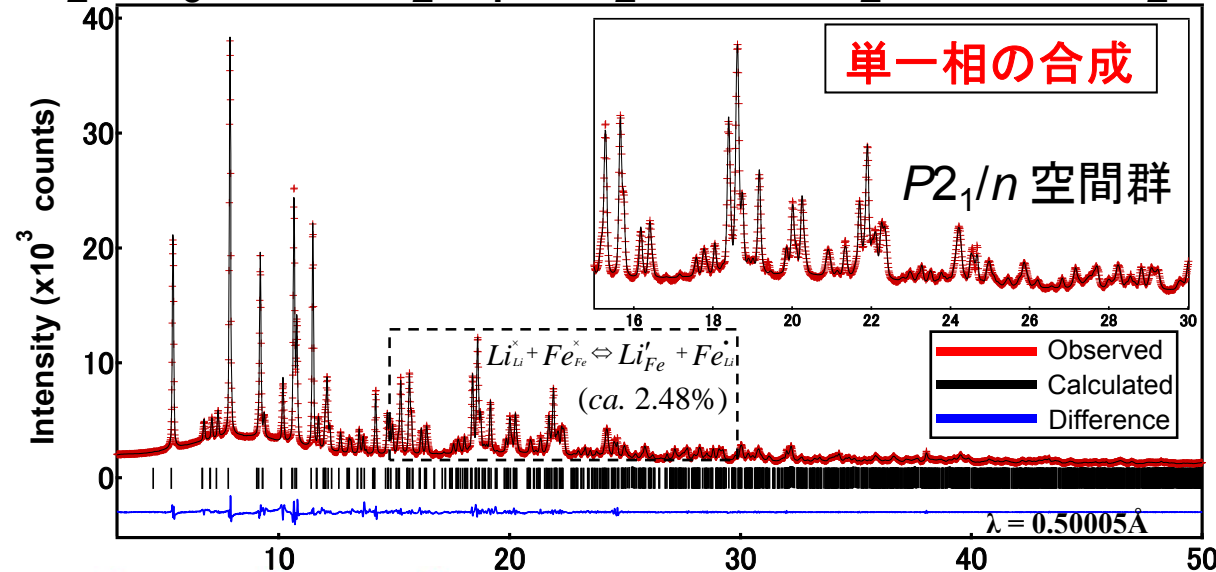
Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> (出発材料)

FeSiO<sub>4</sub> (3次元)

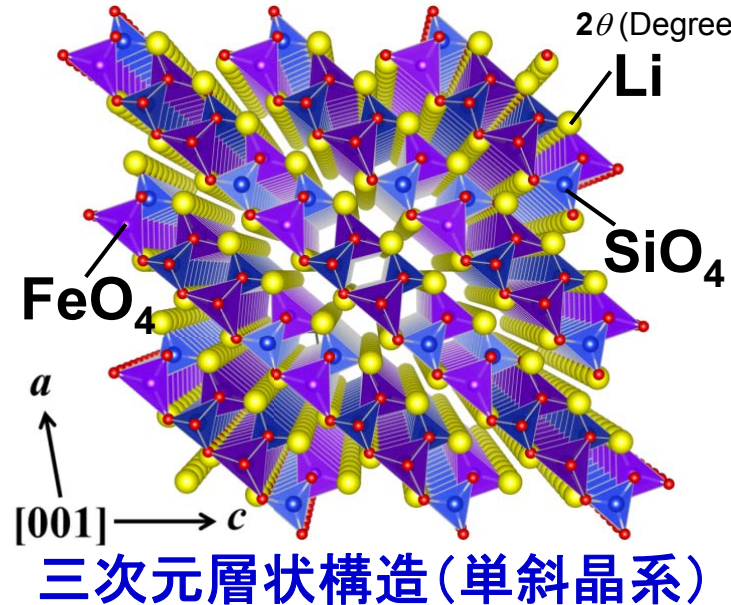
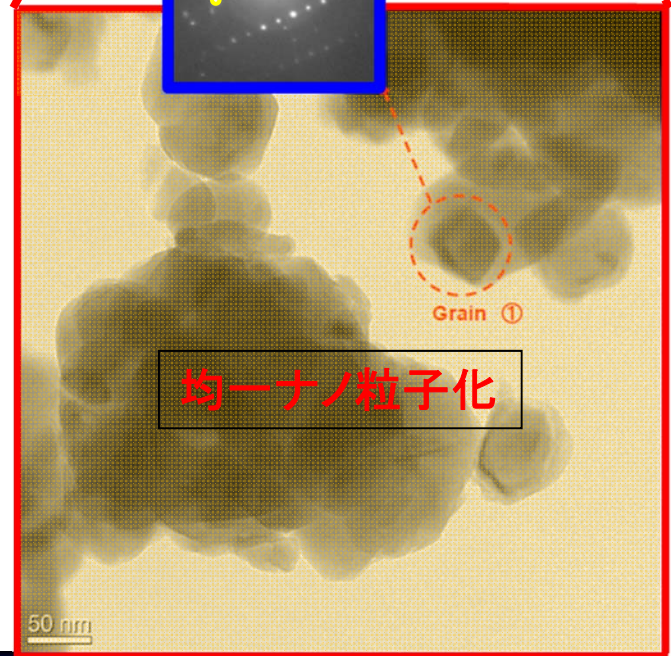
MgFeSiO<sub>4</sub> (3次元)

固体化学に立脚した材料設計を行い候補材料を合成

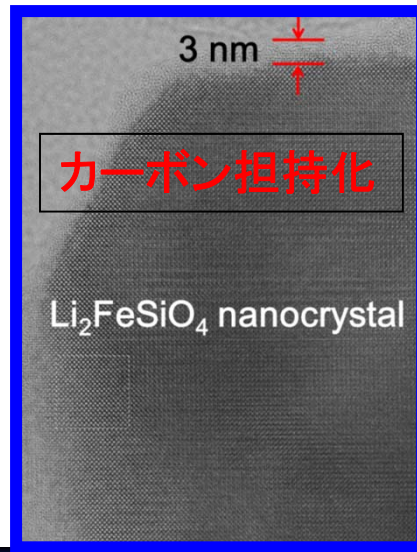
# 出発材料Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>の合成



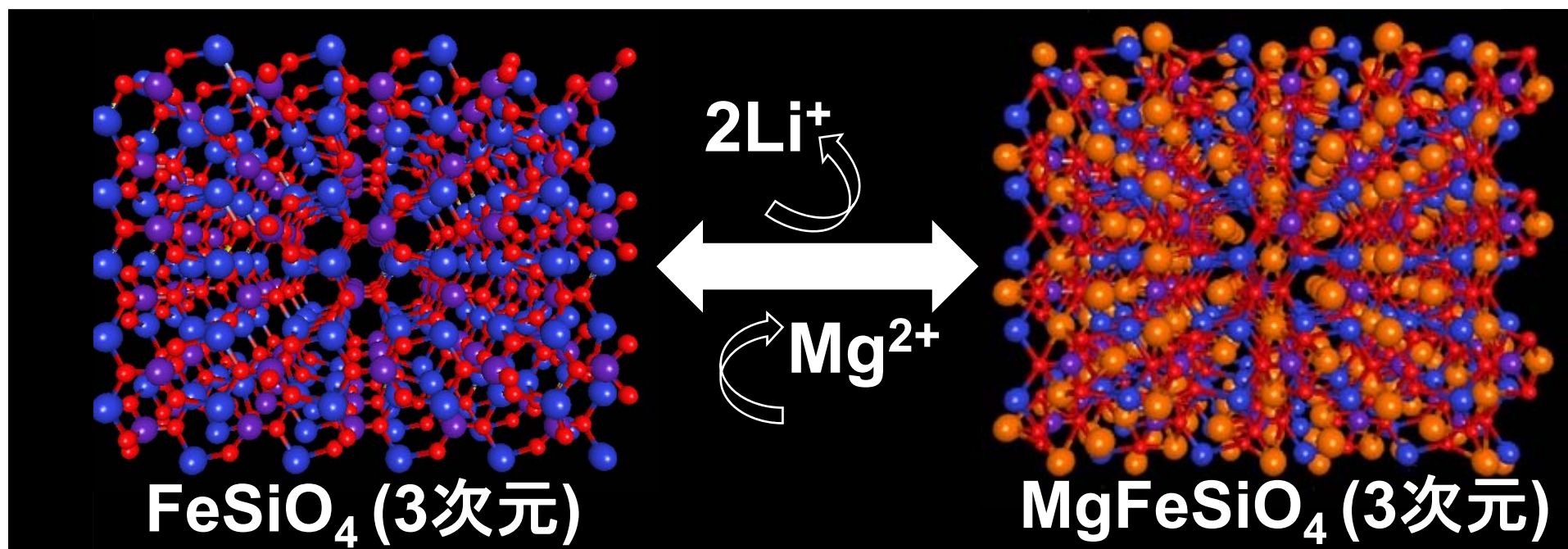
$P2_1/n$  [141]\*



高分解能TEM観察



# イオン交換型MgFeSiO<sub>4</sub>の合成



出発構造FeSiO<sub>4</sub>が維持されたままMg<sup>2+</sup>の挿入・脱離過程が進行

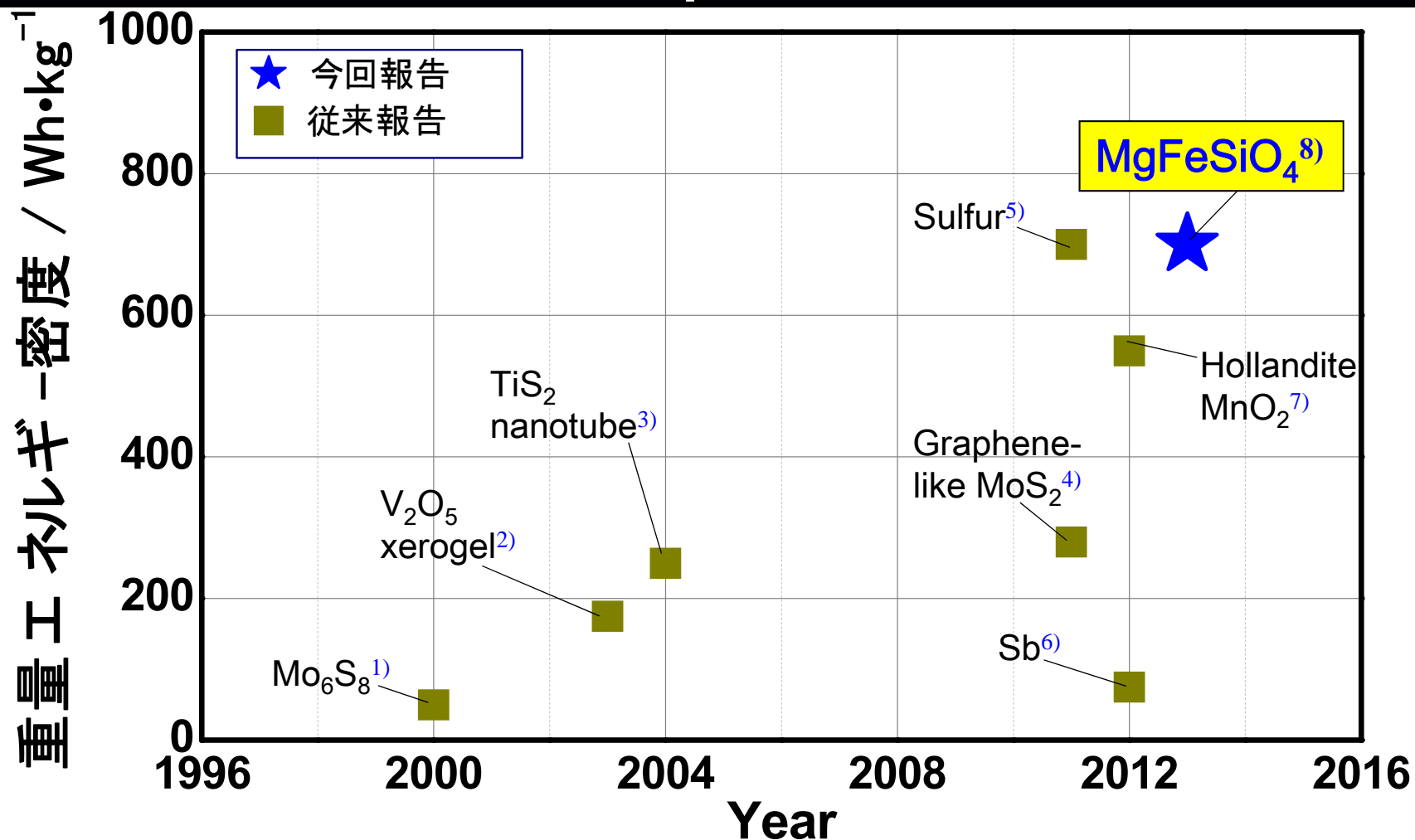
**世界初**

JP2013/069854

特許公開WO 2014/017461 A1

**三次元構造MgFeSiO<sub>4</sub>正極で高容量・高サイクル特性**

# 新規MgFeSiO<sub>4</sub>特性の位置付け



1. D. Aurbach *et al.*, *Nature*, 407, 724 (2000)

2. D. Imamura *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A753 (2003)

3. Z. Tao *et al.*, *Chem. Comm.*, 2080 (2004)

4. Y. Liang *et al.*, *Adv. Mater.*, 23, 640 (2011)

5. H. Kim *et al.*, *Nat. Comm.*, 2, 427 (2011)

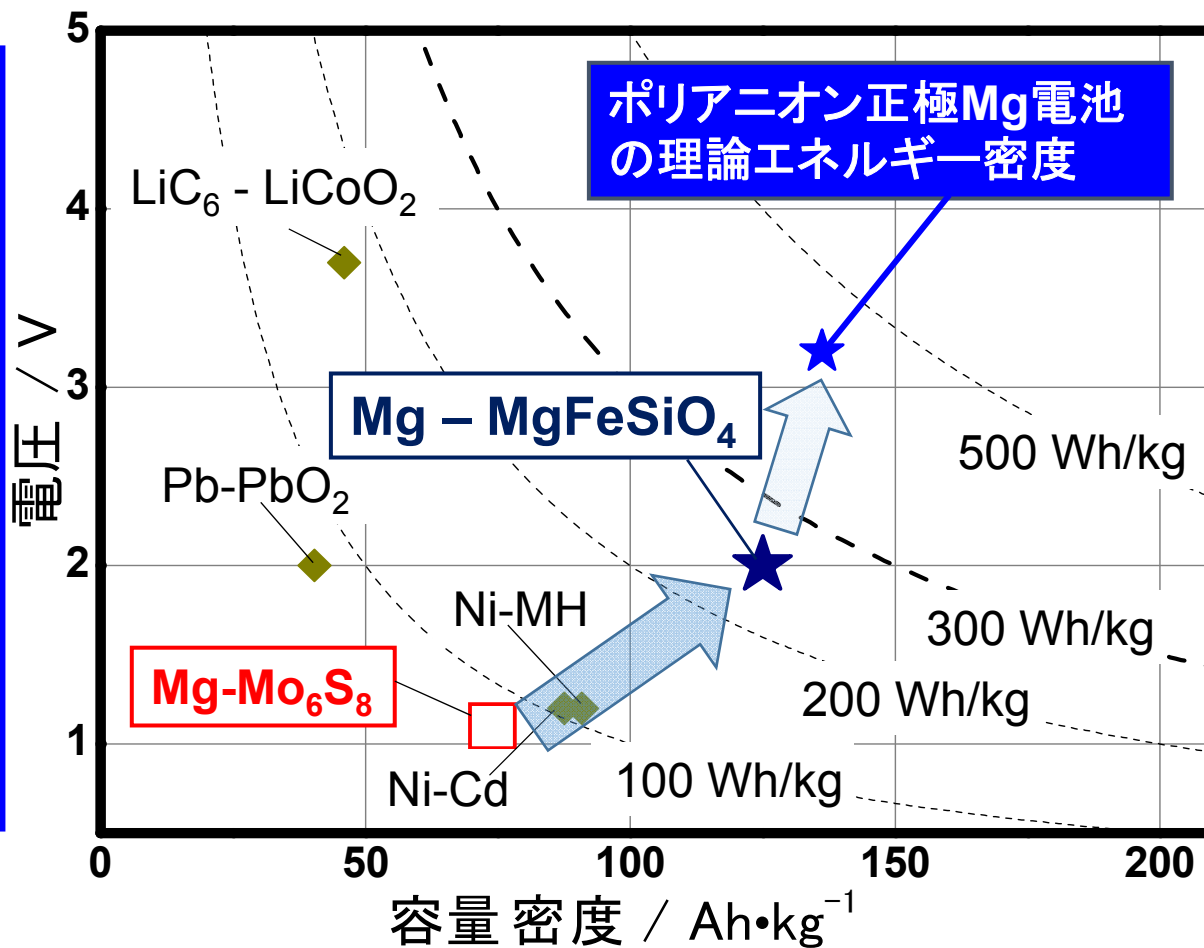
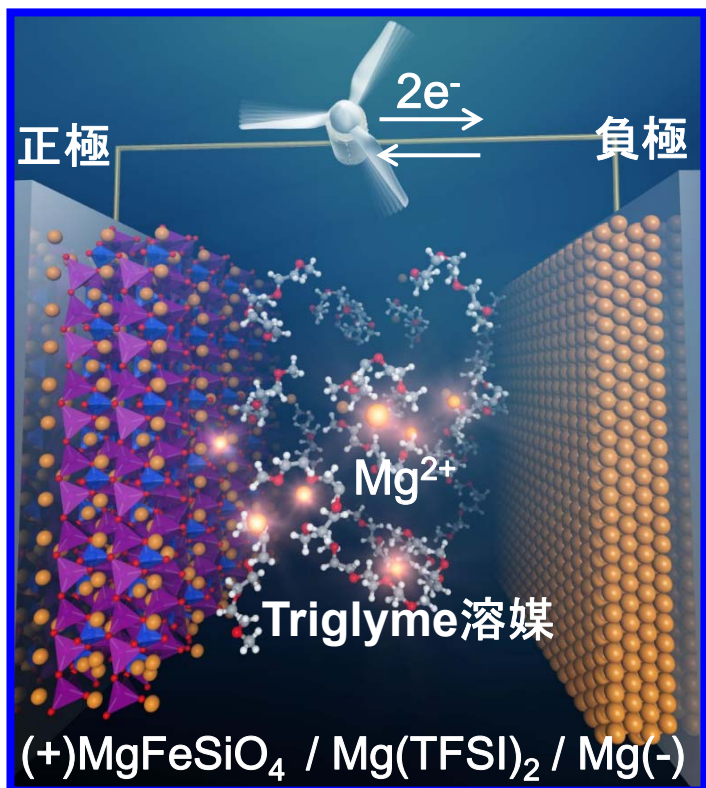
6. D. J. Bradwell *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 1895 (2012)

7. R. Zhang *et al.*, *Electrochem. Comm.*, 23, 110 (2012)

8. Y. Oriyasa, T. Masese, Y. Koyama, T. Mori, K. Yamamoto, M. Hattori, T. Okado, N. Hayashi, Z. -D. Huang, T. Minato, C. Tassel, J. Kim, Y. Kobayashi, T. Abe, H. Kageyama, Y. Uchimoto *et al.*, *Sci. Rep.*, 4, 5622 (2014)

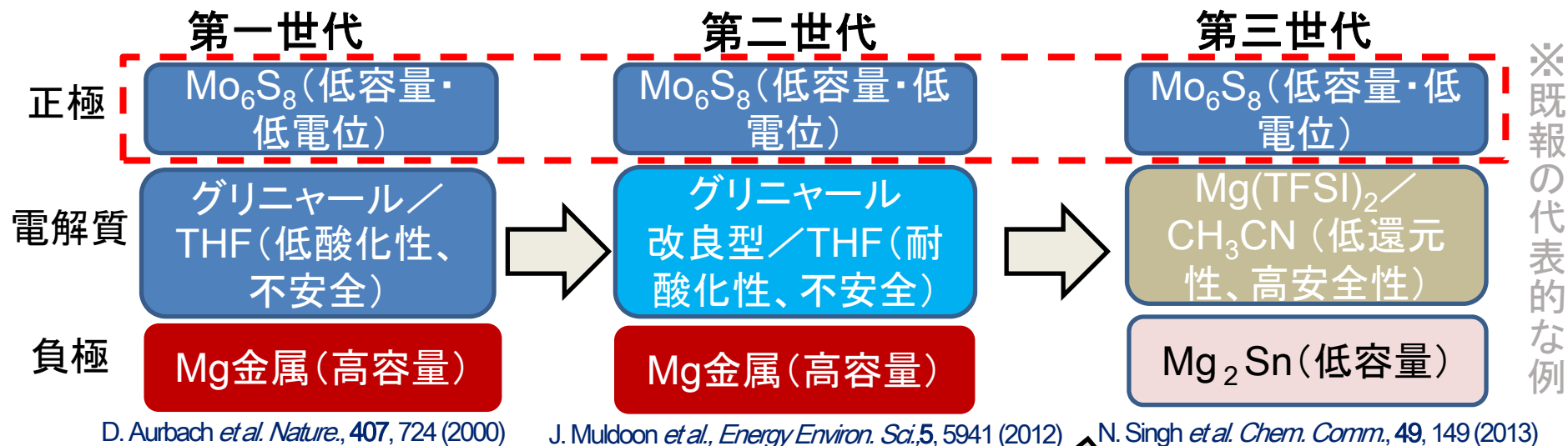


# 蓄電池のエネルギー密度ベンチマーク



**MgFeSiO<sub>4</sub>は300Wh/kgを超える  
高エネルギー密度の次世代二次電池**

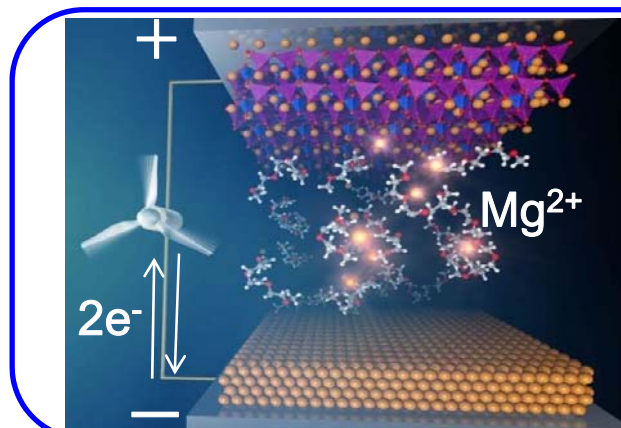
# マグネシウム二次電池開発の進展



※既報の代表的な例

## 第四世代

*Sci. Rep.*, **4**, 5622 (2014)



ポリアニオン化合物  
(高容量・電位、安価)

Mg(TFSI)<sub>2</sub>-Glyme等  
(高安全性)

Mg金属 (高容量)

- 高エネルギー密度
  - 低コスト
  - 高安全性
- 革新Mg二次電池

WO2014/017461A1

WO2014/175255A1

## ポリアニオン正極を用いた実用可能なMg二次電池

# 研究の総括

- 材料の設計手法としてイオン交換法を用いたマグネシウム二次電池用安価なFe系正極化合物の合成に世界で初めて成功した
- 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る→**実用可能なMg二次電池の構成に初めて成功した**
- 本研究成果は、経済産業省のロードマップが示す**エネルギー密度の目標値500 Wh kg<sup>-1</sup> (2030年)の実現に向けて大きく道を開くものであり、多次元構造を有するポリアニオン系正極化合物は次世代蓄電池用候補材料として有望**であることを初めて実証

本研究の一部は科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業(CREST)により実施された

CREST

# 謝辞



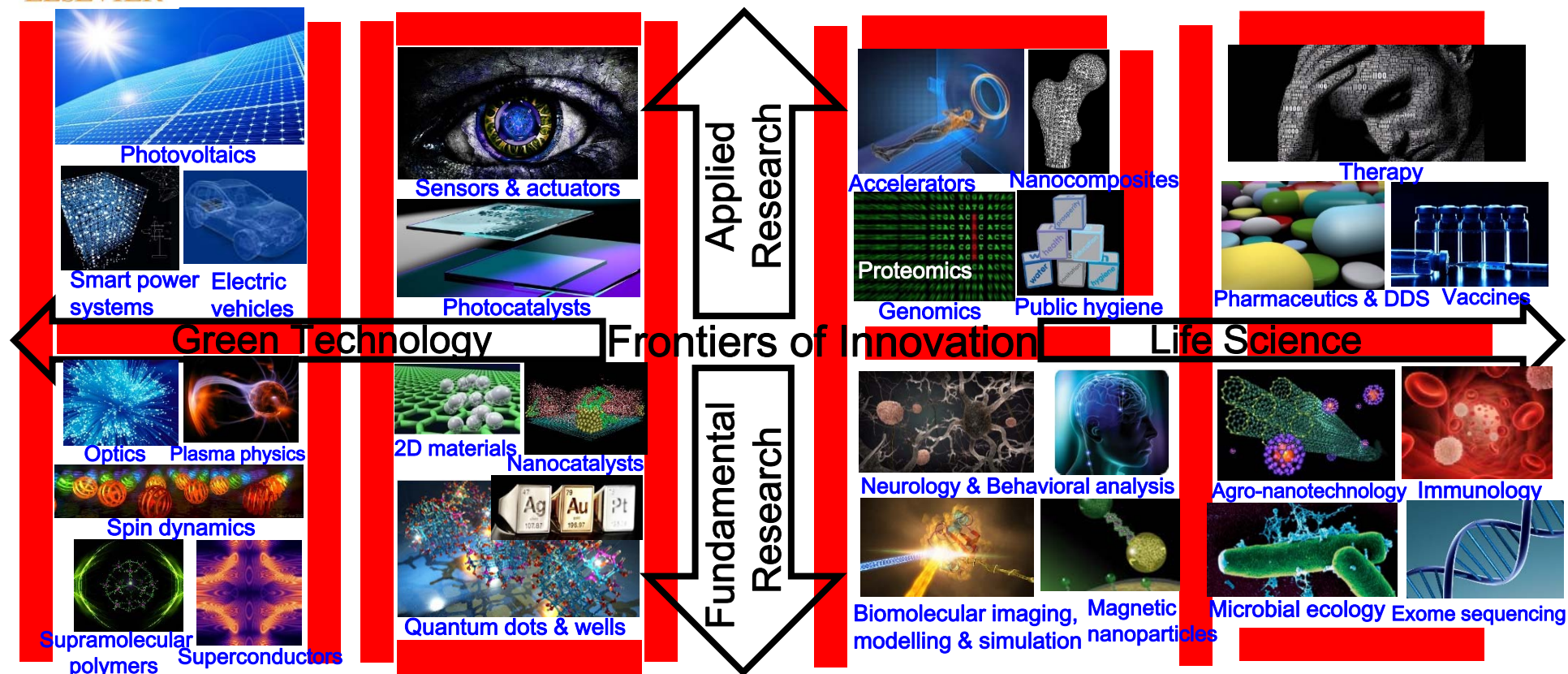
内本喜晴先生、折笠有基先生、陰山洋先生、小林洋治先生、セドリック タッセル先生、  
内本研究のメンバー 事業関係者各位に深く感謝致します

# Reaxysから希望

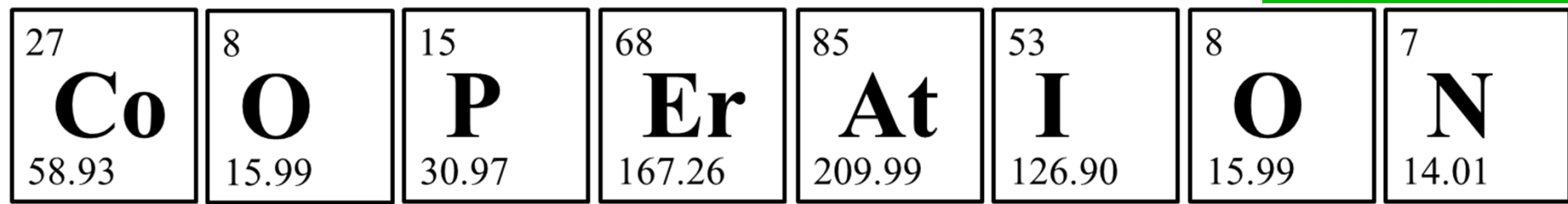
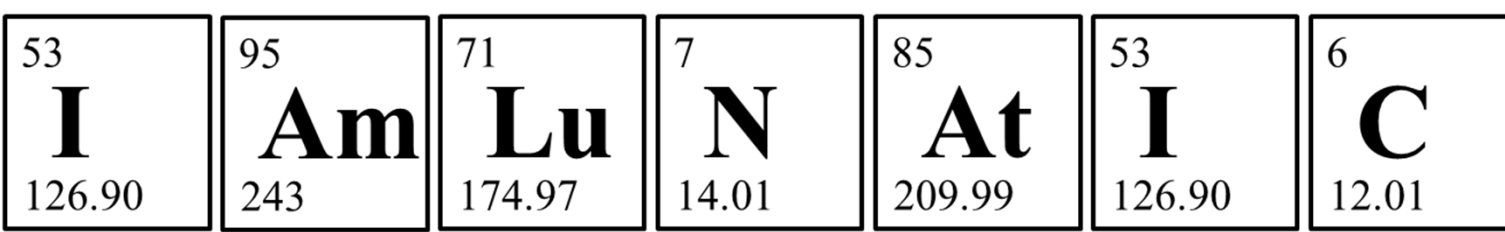
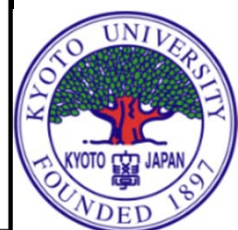
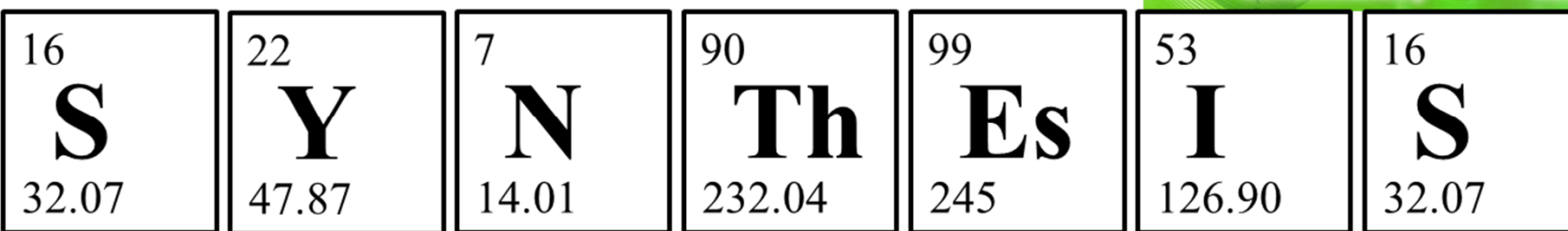
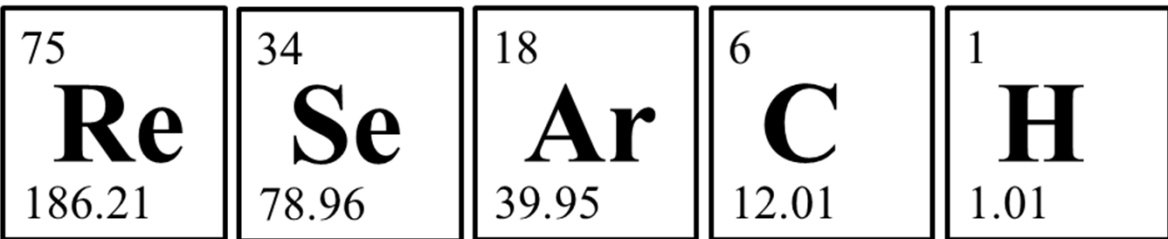
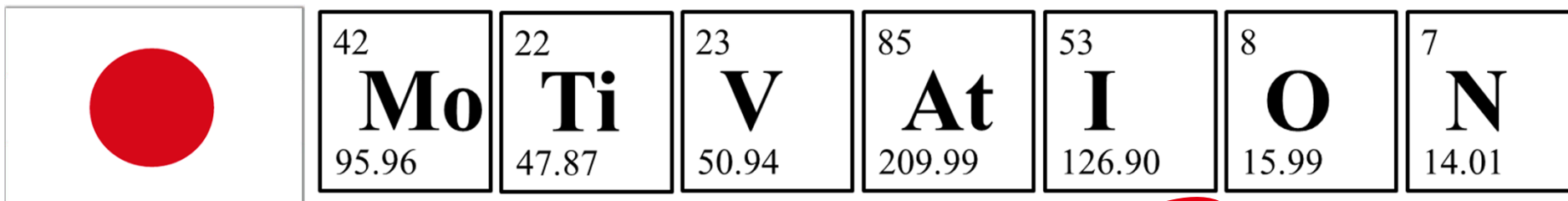


## Inspiring!

## Reaxys®



# Innovation Collaboration Networking



ご清聴ありがとうございました！