

正極活物質の触媒活性制御による マグネシウム蓄電池 用電解液の分解抑制

Suppression of Electrolyte Decomposition in Magnesium Rechargeable Batteries by Controlling the Catalytic Activity of Positive Electrode Active Materials

Key-words : Catalytic activity, Electrolyte decomposition, Overpotential, Oxide

八木 俊介

Shunsuke YAGI
(The University of Tokyo)

1. はじめに

2021 年の本誌特集「マグネシウム二次電池の材料開発の最前線：EQCM 法を用いた Mg^{2+} イオンの挿入・脱離過程の解析」において、マグネシウム蓄電池の利点と解決すべき課題、そして CuFe プルシアンブルー類似体を中心に、フレームワーク構造を有するマグネシウム蓄電池用正極活物質の可能性について報告させていただいた¹⁾。要点を再度述べると、マグネシウムは空気に曝しても比較的安全な金属の中で最も低い標準電極電位（約 -2.36 V vs. SHE ）を有し^{2),3)}、また、金属マグネシウムの理論容量は、単位質量あたり 2205 mAh g^{-1} あるいは単位体積あたり 3833 mAh cm^{-3} と大きく、マグネシウム金属を負極に用いるマグネシウム蓄電池の実現により、現行の蓄電池に比べてエネルギー密度の大幅な向上が期待される。しかしながら、社会実装のための課題は、以下に示す通り当時からほとんど変わっていない^{1),4),5)}：

1. マグネシウム金属の電析が可能な電解液の種類が少ない。マグネシウムイオンはイオン半径が小さく 2 価ということから推察されるように、極性の高い溶媒にマグネシウム塩を溶解させた電解液において、安定な溶媒和状態からのマグネシウムイオンの解離（脱溶媒和）およびマグネシウム電析が困難である。

2. マグネシウム電析が可能な電解液の電位窓（電気化学的に安定な電位領域）は比較的狭く、高い酸化還元電位を有する正極活物質の充電（酸化）時に

電解液の酸化分解が同時に進行する。

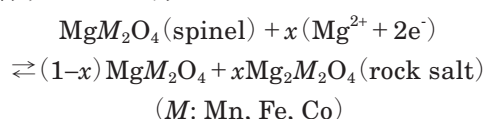
3. マグネシウムの電析・溶解が、高いクーロン効率で可能なグリニャール試薬ベースの電解液中には、腐食性のハロゲン化物イオン（特に塩化物イオン）が高濃度で存在し、集電体の腐食を引き起こす^{6),7)}。

4. マグネシウムイオンは、固体中で静電的な束縛を強く受けるため拡散が遅く、電極活物質として使用できる材料に限られる。

このような背景の中、近年、電解液については TFSA (bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide) 塩／グライム系の電解液や溶媒和イオン液体、さらにはフッ化アルコキシボレート系もしくはフッ化アルコキシアルミネート系電解液を中心に開発が進み^{8)~16)}、 $3\text{ V vs. Mg/Mg}^{2+}$ を越える酸化還元電位を有する正極活物質の評価やマグネシウム金属を負極に使用したフルセルの構築がなんとか行えるようになってきた。しかし依然として、充放電時に電解液の酸化／還元分解反応が少なからず進行し、これがクーロン効率やサイクル特性の著しい低下の原因となっている。

2. 正極活物質による電解液の酸化分解抑制

2015 年に東北大学 金属材料研究所 市坪 哲教授らと共同で、 MgCo_2O_4 などのスピネル型酸化物が酸化還元電位およそ $2\sim3\text{ V vs. Mg/Mg}^{2+}$ 、理論容量およそ 260 mAh g^{-1} を有し¹⁷⁾、以下に示すように、その放充電反応がスピネル型構造と岩塩型構造の二相反応で進行することを明らかにした。



この成果を皮切りに、2016 年～2023 年 JST ALCA-SPRING (PO：魚崎 浩平 NIMS フェロー（当時）、TL：金村 聖志 東京都立大学教授（当時））のチーム研究によって、スピネル型酸化物の組成と形態の制御、コアシェル化、ナノサイズ化などにより、さらなる高性能化や詳細なメカニズムの解析が進められた^{18)~23)}。

この一連の検討の中で、筆者らは正極活物質であるスピネル型酸化物に含有される遷移金属イオンの種類によって、電解液の酸化分解反応の進行のしやすさが異なることを発見した^{23)~25)}。図 1 は、Al 集電体にスピネル型酸化物 MgMn_2O_4 、 MgFe_2O_4 、 MgCo_2O_4 の粉末を正極活物質として導電助剤とともに塗布した電極と、活物質を塗布せずに Al 集電体のみを作用極として用いて測定したサイクリックボルタモグラムである。ここで、これらのスピネル型酸化物は放電（還元）ス

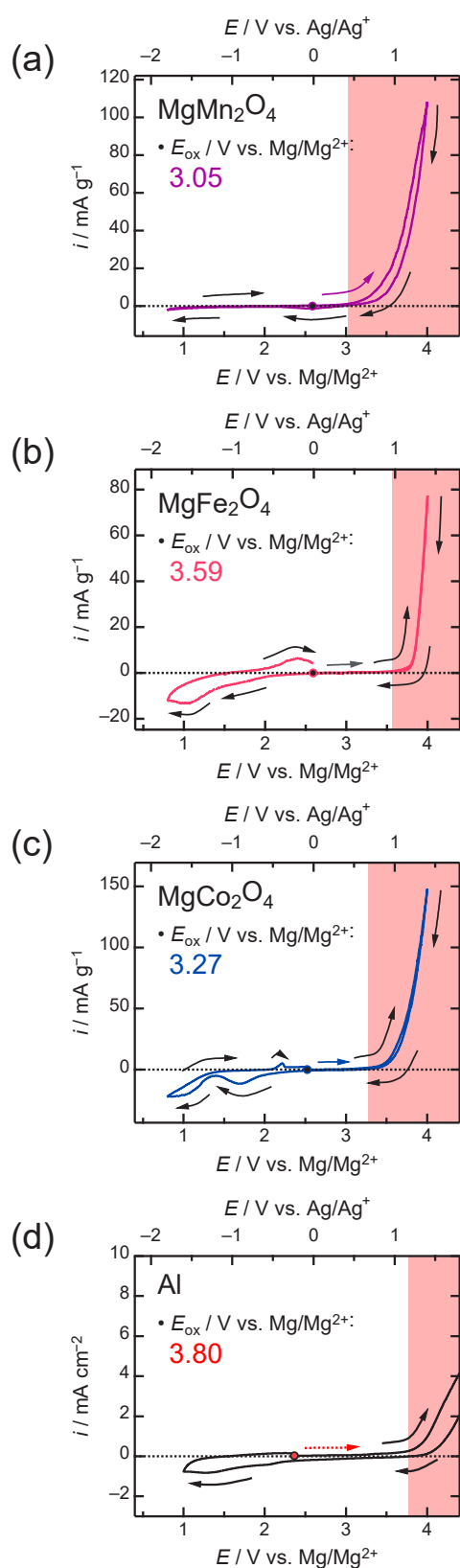


図1 Al集電体にスピネル型酸化物(a) MgMn_2O_4 , (b) MgFe_2O_4 , (c) MgCo_2O_4 粉末を正極活物質として塗布した電極と(d) 活物質を塗布せずにAl集電体のみを作用極として用いて 100°C , $25\ \mu\text{V s}^{-1}$ で電解液 $0.3\ \text{M}[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2/[\text{Pyr}1,3][\text{TFSA}]$ 中で測定したサイクリックボルタモグラム。

タートの正極活物質であることに注意されたい。この測定では電位の初期掃引方向を高電位側とするとともに、 $4\ \text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ の高電位 ($4.7\ \text{V vs. Li/Li}^+$ に相当) まで掃引することで、電解液の酸化分解反応を活物質の放充電反応の前にあえて進行させている。図1のボルタモグラムは、作用極のみが異なる条件で測定しており、電解液の組成に加えて温度などの他の条件はすべて同じであるため、電解液が熱力学的に安定な電位の範囲は等しいはずである。にも関わらず、電解液の酸化分解反応が進行し始める電位は、 $3.05\ (\text{MgMn}_2\text{O}_4)$, $3.59\ (\text{MgFe}_2\text{O}_4)$, $3.27\ (\text{MgCo}_2\text{O}_4)$, $3.80\ (\text{Al})\ \text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ と大きく異なる値を示した。このことは、作用極に担持しているスピネル型酸化物の種類によって、電解液の酸化分解の進行のしやすさが異なることを示している。すなわち、スピネル型酸化物には電解液の酸化分解を促進する触媒作用があり、その触媒活性の違いによって電解液の酸化分解に対する過電圧が大きく変化し、結果として酸化分解が始まる電位に差が生じたと考えられる。その活性の大きさはAl集電体のみの場合を除くと、 $\text{MgMn}_2\text{O}_4 > \text{MgCo}_2\text{O}_4 > \text{MgFe}_2\text{O}_4$ の順となり、Feイオンを含有するスピネル型酸化物を用いた場合に電解液の酸化分解が最も抑制されることが明らかとなった。

上記現象をうまく利用すれば、電解液の溶媒や組成を全く変えることなく、電解液が実質的に安定な電位範囲を広げることができると考えられる。図2は、これらのスピネル型酸化物を正極活物質として用いて作製した3電極セルの放電容量とサイクル数の関係である。 MgMn_2O_4 を用いた場合は最初の10サイクルで放電容量が急激に低下しほぼゼロとなった。 MgCo_2O_4 では放電容量の低下がやや緩やかではあったものの、20サイクルで放電容量はほぼゼロとなった。

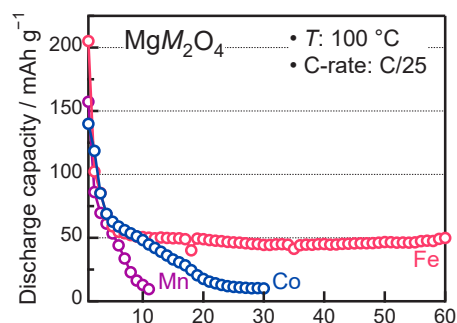


図2 スピネル型酸化物 MgM_2O_4 (M : Mn, Fe, Co) を正極活物質, Mg リボンを負極活物質, $0.3\ \text{M}[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2/[\text{Pyr}1,3][\text{TFSA}]$ を電解液として用いた3電極セルの放電容量とサイクル数の関係。 100°C , Cレート $\text{C}/25$, カットオフ電位 $1\sim 3.2\ \text{V vs. Mg/Mg}^{2+}$ で測定。

一方でこれらとは対照的に、 MgFe_2O_4 を用いた場合は 60 サイクルで 50 mAh g^{-1} の放電容量を維持した。図 1 で得られた電解液の酸化分解に対する触媒活性の序列 $\text{MgMn}_2\text{O}_4 > \text{MgCo}_2\text{O}_4 > \text{MgFe}_2\text{O}_4$ と照らし合わせると、酸化分解に対する触媒活性が低いほどサイクル特性が改善することを示している。言い換えれば、電解液をいかに安定化させるかということが、サイクル特性向上の鍵ということである。

3. 触媒活性の大小を決める因子

次に、電解液の酸化分解に対する触媒活性を決定する因子について考察する。図 3 は電解液と正極における電子エネルギー準位の模式図を示す。図の上側ほど電子のエネルギーが高く、また電位は低い。今回の系では、電解液の酸化分解が正極活物質であるスピネル型酸化物の酸化よりも低電位で進行することから、電解液を構成する分子の最高被占軌道 (HOMO: Highest occupied molecular orbital) は、基本的に、正極活物質の価電子帯最大値 (VBM: Valence band maximum) よりも高いと考えられる。作用極 (正極) の電位 Φ_{applied} を上げていくと (図下側に下げていくと)、電解液を構成する分子の HOMO を下回ったところで、HOMO から電極への電荷移動の駆動力が生じるが、この電荷移動は極めて遅いと考えられる。その理由は、もしこの電荷移動が十分に速ければ、図 1 に示したボルタモグラムのにおいて、電極の種類に依らず同じ電位で電解液の酸化分解が進行し始めると考えられるからである。しかし実際には、スピネル型酸化物の種類によって、電解液の酸化分解が進行し始める電位が変化した。このことは、電解液を構成する分子の HOMO から電極への電荷移動は、正極活物質を介する経路を辿ることにより高速化されることを示唆している。す

なわち、正極活物質から電極への電荷移動により正極活物質内に空軌道を形成した後、電解液分子の HOMO から正極活物質への電荷移動が進行する経路の反応は速いと考えられる。この経路が発現する条件は、正極活物質の VBM に対応する電位よりも電極の電位 Φ_{applied} を上げる (図下方向に動かす) ことである。したがって、電解液の酸化分解電位は正極活物質の VBM に依存し、VBM がより深い位置にあるほど電解液の酸化分解電位は高くなることが予想される。名古屋工業大学の中山将伸教授らによる計算により、真空準位に対する VBM は MgCo_2O_4 (-4.73 eV) $>$ MgMn_2O_4 (-4.92 eV) $>$ MgFe_2O_4 (-5.32 eV) と求められ²⁵⁾、予想どおり、電解液の酸化分解電位が最も高かった MgFe_2O_4 の VBM が最も深い位置にあることが明らかとなった。しかし MgMn_2O_4 と MgCo_2O_4 の VBM は予想と逆の順序となり、 MgMn_2O_4 の VBMの方がやや深かった。以上の結果を総合すると、電解液分子の HOMO は MgMn_2O_4 の VBM よりもやや低いエネルギー位置に存在するのではないかと考えられる。しかしそれだけでは、 MgCo_2O_4 と MgMn_2O_4 を用いた場合と同じ電位で電解液の酸化分解が進行し始めるはずであるが、図 1 では MgMn_2O_4 を用いた場合の方がより低電位で酸化電流が流れている。 MgMn_2O_4 は MgCo_2O_4 や MgFe_2O_4 とは異なり、酸化により Mg^{2+} イオンが少量脱離することを筆者らは報告しており¹⁷⁾、VBM と HOMO の間の電位においても、 Mg^{2+} イオンの脱離をともなった活物質の酸化反応が進行した可能性がある²⁵⁾。

4. さいごに

本研究により、熱力学的に不安定な電位範囲で電解液を使用する必要がある場合は、VBM が深いエネルギー位置に存在する正極活物質を使用することで電解液の酸化分解抑制が可能であることが示された。速度論的に電解液を安定化させるアプローチの一つであるが、これは実は社会実装されている蓄電池系においては常套手段である。例えば、鉛蓄電池系において水素発生反応に対して高い過電圧を有する Pb 系グリッド合金を電極として使用することは、同様のアプローチであるし、メカニズムは異なるが、リチウムイオン電池系における SEI (Solid Electrolyte Interphase) 形成も、電解液の熱力学的不安定さを補うための素晴らしい仕組みである。言わずもがな現在社会実装されている蓄電池系は、各材料が有する特性を最大限発揮できるように、さまざまな工夫がなされた技術の結晶である。

本研究により、スピネル型酸化物中の Fe イオンが

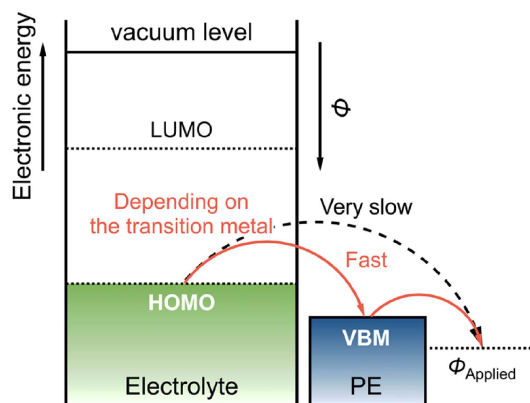


図 3 電解液 (Electrolyte) と正極 (PE: Positive electrode) における電子エネルギー準位の模式図²⁴⁾。Licensed under CC BY 3.0.

電解液の酸化分解抑制に有効であることやそのメカニズムを明らかにした。さらに筆者は、東京科学大学 館山佳尚教授らと協力して、具体例としてモノグリム (Monoglyme or DME: 1,2-Dimethoxyethane) の吸着と脱離およびその酸化分解過程を第一原理計算によって詳細に解析し、 Mg^{2+} イオンの脱離によるスピネル型酸化物の表面構造再構築による活性の大きな変化に加え、DME の HOMO と $MgMn_2O_4$ の VBM が近い位置に存在することが $MgMn_2O_4$ 上で DME の酸化分解が迅速に進行する理由であることを報告している²⁶⁾。

以上の知見を利用した成果が、筆者がセル評価グループリーダーとして所属している JST GteX (PO: 桑畑進 大阪大学 名誉教授, TL: 市坪 哲 東北大学 金属材料研究所 教授) のチームで次々と産み出されている^{27), 28)}。一方で、同様の考察を電解液の還元分解反応に対して行ったら、Fe イオンは電解液の還元分解を促進する好ましくない作用も有することがわかった²⁹⁾。これに加え、正極活物質中の遷移金属の種類によって酸化還元電位が変化し、Fe イオンは Mn イオンや Co イオンよりも酸化還元電位がやや低い傾向があるため、Fe イオンを含有しているとよい、という単純な話ではない。今後マグネシウム蓄電池の社会実装に向けて、エネルギー密度の最大化、充放電反応のクーロン効率やサイクル特性の向上を目指して、最適な活物質・電解液組成や各部材の組み合わせを多角的に検討していく必要がある。

謝 辞 本研究は、JST 革新的 GX 技術創出事業 (GteX: JPMJGX2351), JST ALCA-SPRING (JPMJAL1301), JSPS 科研費 (23H05452, 23K26431, 23K17812) の支援のもと進められた。

文 献

- 1) 八木俊介, 市坪 哲, セラミックス, **56**[5], 355-358 (2021).
- 2) W. M. Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd ed., Prentice-hall, INC, Englewood Cliffs, N. J. (1959).
- 3) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Cebalcor: Brussel, (1966) p.384.
- 4) 八木俊介, 市坪 哲, 松原英一郎, “マグネシウム蓄電池の研究開発の現状とその問題点”, リチウムに依存しない革新型二次電池 (第3章第1節), 株式会社エヌ・ティー・エス (2013) pp.67-78.
- 5) 八木俊介, “マグネシウム蓄電池用電解液の発展と今後の課題”, 日本金属学会誌, **85**[10], 367-374 (2021).
- 6) S. Yagi, A. Tanaka, Y. Ichikawa, T. Ichitsubo and E. Matsubara, *J. Electrochem. Soc.*, **160**[3], C83-C88 (2013).
- 7) S. Yagi, A. Tanaka, T. Ichitsubo and E. Matsubara, *ECES Electrochem. Lett.*, **1**[2], D11-D14 (2012).
- 8) B. Gao, T. Nohira, R. Hagiwara and Z. Wang, Molten Salts Chemistry and Technology, (eds. M. Gaune-Escard, G. M. Haarberg), John Wiley and Sons Hoboken, NJ, Chapt. 5.4. (2014).

- 9) T. Mandai, Y. Akita, S. Yagi, M. Egashira, H. Munakata and K. Kanamura, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 3152-3156 (2017).
- 10) K. Shimokawa, H. Matsumoto and T. Ichitsubo, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 4732-4737 (2018).
- 11) T. Mandai, K. Tatesaka, K. Soh, A. Choudhary, Y. Tateyama, R. Ise, H. Imai, T. Takeguchi and K. Kanamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 12100-12111 (2019).
- 12) Z. Zhao-Karger, M. E. G. Bardaji, O. Fuhr and M. Fichtner, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 10815-10820 (2017).
- 13) T. Mandai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 39135-39144 (2020).
- 14) T. Mandai, Y. Youn and Y. Tateyama, *Mater. Adv.*, **2**, 6283-6296 (2021).
- 15) T. Mandai, M. Yao, K. Sodeyama, A. Kagatsume, Y. Tateyama and H. Imai, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 10419-10433 (2023).
- 16) T. Mandai, *ChemSusChem*, **18**, e202500418 (2025).
- 17) S. Okamoto, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi, Y. Kumagai, F. Oba, S. Yagi, K. Shimokawa, N. Goto, T. Doi and E. Matsubara, *Adv. Sci.*, **2**, 1500072 (2015).
- 18) Y. Kotani, R. Ise, K. Ishii, T. Mandai, Y. Oaki, S. Yagi and H. Imai, *J. Alloy. Compd.*, **739**, 793-798 (2018).
- 19) S. Doi, R. Ise, T. Mandai, Y. Oaki, S. Yagi and H. Imai, *Langmuir*, **36**[29], 8537-8542 (2020).
- 20) K. Ishii, S. Doi, R. Ise, T. Mandai, Y. Oaki, S. Yagi and H. Imai, *J. Alloy. Compd.*, **816**, 152556 (2020).
- 21) K. Shimokawa, T. Atsumi, M. Harada, R. E. Ward, M. Nakayama, Y. Kumagai, F. Oba, N. L. Okamoto, K. Kanamura and T. Ichitsubo, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 12225-12235 (2019).
- 22) K. Shimokawa, T. Atsumi, N. L. Okamoto, T. Kawaguchi, S. Imashuku, K. Wagatsuma, M. Nakayama, K. Kanamura and T. Ichitsubo, *Adv. Mater.*, **33**, 2007539 (2021).
- 23) F. Tuerxun, S. Otani, K. Yamamoto, T. Matsunaga, H. Imai, T. Mandai, T. Watanabe, T. Uchiyama, K. Kanamura and Y. Uchimoto, *Chem. Mater.*, **33**, 1006-1012 (2021).
- 24) J. Han, S. Yagi and T. Ichitsubo, *J. Power Sources*, **435**, 226822 (2019).
- 25) J. Han, S. Yagi, H. Takeuchi, M. Nakayama and T. Ichitsubo, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 26401-26409 (2021).
- 26) W. Zhou, C. Xu, B. Gao, M. Nakayama, S. Yagi and Y. Tateyama, *ACS Energy Lett.*, **8**, 4113-4118 (2023).
- 27) R. Iimura, H. Kobayashi and I. Honma, *Electrochemistry*, **90**, 067002 (2022).
- 28) M. Ishijima, A. Omata, K. Kanamura, T. Mandai, X. Ye, T. Ichitsubo and K. Kajihara, *RSC Appl. Interfaces*, **2**, 179-184 (2025).
- 29) J. Han, S. Yagi, H. Takeuchi, M. Nakayama and T. Ichitsubo, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 19074-19083 (2022).

筆者紹介

八木 俊介 (やぎ しゅんすけ)



2007年3月 京都大学大学院 工学研究科 博士課程修了。2007~2011年 京都大学大学院 工学研究科 助教。2011~2016年 大阪府立大学 21世紀科学研究機構 特別講師。2016~2025年 東京大学 生産技術研究所 准教授。2024~2025年 JST/内閣府 科学技術政策フェロー。2025年~現在 東京大学 総長特任補佐, 生産技術研究所 教授。専門分野: 材料電気化学, エネルギー貯蔵・変換材料, 湿式表面処理。コメント: 次世代蓄電池用材料, 電気化学触媒, 防食を目的とした湿式表面処理に関する研究に従事しています。
[連絡先] 〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1 東京大学 生産技術研究所
E-mail: syagi@iis.u-tokyo.ac.jp