

マグネシウム電池の劣化挙動を解明

ポイント

- ・ 資源制約フリーな次世代蓄電池「マグネシウム電池」の正極側の分解反応を解析。
- ・ 電解液に含まれる微量の水分が電池部材の腐食や正極の溶出などを促進することを解明。
- ・ 水分の厳密な管理で電池の高エネルギー動作が実現可能。

概要

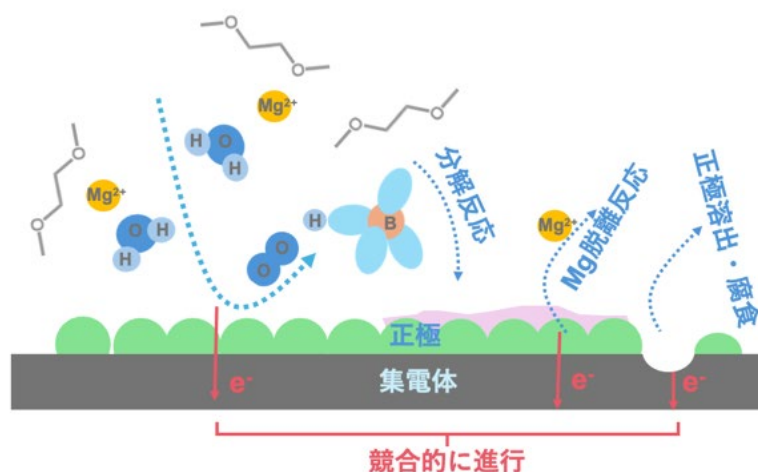
北海道大学大学院理学研究院の朱 瑞傑博士研究員、小林弘明准教授らの研究グループは、次世代蓄電池の一つ「マグネシウム電池」の課題解明に成功しました。

現在主流のリチウムイオン電池に代わる次世代の蓄電池として、資源的制約のないマグネシウム電池の研究開発が進められています。実用化にはマグネシウム電池の高エネルギー化が必須であり、近年開発された弱配位性アニオン^{*1}を有するマグネシウム塩を用いたエーテル系電解液^{*2}が注目されています。この電解液を用いることで、マグネシウム金属負極側の反応が効率よく進行しますが、一方で酸化物正極側の反応に対しては可逆性が悪く、低可逆性を示す原因の解明及びこの電解液に適用可能な正極材料の創出が求められています。さらに、電解液のロットや電池を作製する環境によって正極の性能が大きく変化する問題があり、実験の再現性に支障をきたしていました。

今回、マグネシウム電池の正極と電解液の界面で起こる反応について詳細に調べたところ、電解液中に微量に含まれる水分が劣化挙動の主要原因であり、電解液成分の酸化分解だけでなく、集電体や電池部材に用いる金属の腐食、正極の溶出を促進することが分かりました。

電解液への水分混入の抑制はリチウムイオン電池においても重要ですが、今回の知見からマグネシウム電池の電解液はより注意深く水分量を管理することが実験結果の再現に重要であることを意味しています。一方で、低水分量の電解液を使用することで、高電圧充放電サイクルが可能であることを見出しており、水分混入を恒常的に抑えることでマグネシウム電池の高エネルギー動作の実現が期待できます。

本研究成果は、2025 年 5 月 19 日（月）公開の Advanced Energy Materials 誌に掲載されました。



【背景】

リチウムイオン電池はスマートフォンなどの小型電子機器から電気自動車などの大型電源まで広く活用されており、今後も益々の需要増大が見込まれます。一方で、リチウムイオン電池にはコバルトやニッケルなどのレアメタルが使用されており、その金属資源の枯渇や世界情勢の変動によりレアメタル価格が高騰するなど、サプライチェーンリスクが増しています。レアメタルの資源的制約やサプライチェーンリスクを回避し、さらに産業競争力向上も目指すためには、資源制約フリーな金属資源を用いた次世代蓄電池の開発が必要です。

リチウムの代わりに資源豊富なマグネシウムを用いた電池は、低コスト・高安全性・高エネルギー密度が期待できる電池として世界的に研究が進められています。特に日本では、低コストと高エネルギー密度を両立するため、マンガン酸化物などの比較的資源豊富でかつ高い動作電位を持つ金属酸化物を正極材料に用いたマグネシウム電池研究開発を世界に先駆けて推進しています。

このマグネシウム電池を実用化に近づける重要な要素の一つとして、近年報告された弱配位性アニオンを有するマグネシウム塩を用いたエーテル系電解液の活用が挙げられます。この電解液は、マグネシウム金属負極の反応の効率をこれまでの電解液から大きく向上させることに成功しておりますが、現状正極側の反応は可逆性が悪く、低可逆性を示す原因の解明及びこの電解液に適用可能な正極材料の創出が必要です。当研究グループにおいても、様々な正極材料を開発、性能評価を進めていますが、最近の研究で、電解液のロットや保管期間、電池を作製する環境によって正極の性能が大きく変化することが明らかとなりました。負極と電解液界面、すなわち低電位側の反応の劣化挙動に対してはこれまで多く報告されていますが、高電位に晒される正極と電解液界面の劣化挙動に関しては報告例がほとんどありません。特に上述の知見は、正極材料の特性を真に評価できなくなるだけでなく、実験の再現性にも支障をきたすものであり、研究を推進する上では正極反応の劣化原因を突き止めることが喫緊の課題であることが分かりました。

【研究手法・研究成果】

今回、マグネシウム電池の正極と電解液の界面で起こる劣化挙動を調べるため、酸化物正極として代表的な二酸化マンガン正極とエーテル系電解液界面の反応を分光学的に調査しました。電解質には、弱配位アニオンとして代表的なフルオロアルコキシボレートアニオン、またはフルオロアルコキシアルミニートアニオンからなるマグネシウム塩を用いました。その結果、電池の目的反応である二酸化マンガン正極へのマグネシウム挿入脱離反応の寄与がわずかであり、代わりに多くの副反応の進行が示唆されました。具体的には、正極の集電体や電池部材として用いられる金属（ステンレスやアルミニウムなど）の腐食、正極由来となるマンガン成分の電解液への溶出、エーテル溶媒や弱配位アニオン電解質の酸化分解が進行し、さらにそれら副反応が電解液中の微量の水分によって促進されることが判明しました（図1）。

また、電解液中に存在する水分子はマグネシウムイオンに優先的に結合し、正極との反応時に分解し上述の副反応を引き起こすことが分光分析及び第一原理計算から示唆されました。特に、今回の電解液を用いた際のステンレス部材の腐食はこれまでの論文では進行しないと報告されていましたが、水分量200 ppm程の電解液であっても、正極側が高電位に晒されることで金属表面の被膜が溶解し、以降の充放電サイクル試験で腐食反応が進行することが分かりました（図2）。この結果は、電池作製の際の電池部材の選定だけでなく、電極塗工、電解液の水分値や液量のコントロールが実験結果の再現に重要ということを示しています。

【今後への期待】

電解液への水分混入の抑制はリチウムイオン電池においても重要ですが、マグネシウム電池においては、電解液中の微量の水分は電解質の合成や電解液の調製、保管時に容易に混入し、かつ調製後に取り除くことが困難なため、リチウムイオン電池に用いられる電解液よりも注意深く水分量を管理し、材料開発を進める必要があります。

一方で、低水分量の電解液を使用することで、高電圧動作条件となる 4 V で 50 回以上の充放電が可能であることを見出ししており、水分混入を恒常的に抑えることができれば、副反応が抑制され、マグネシウム電池の高エネルギー動作の実現が期待できます。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 JP23K13816、JST GteX JPMJGX23S1 の支援を受けて実施されました。

論文情報

論文名	Decoding Cathode-Electrolyte Interface Issues in Conventional Ethers Electrolytes-Based Magnesium Rechargeable Batteries (従来のエーテル電解液を用いたマグネシウム蓄電池における正極／電解液界面の課題解明)
著者名	朱 瑞傑 ¹ 、藪 貴 ² 、楊 程 ³ 、楊 慧軍 ⁴ 、奈須 滉 ¹ 、万代俊彦 ⁵ 、松井雅樹 ¹ 、小林弘明 ¹ * (¹ 北海道大学大学院理学研究院、 ² 北海道大学大学院総合化学院、 ³ 北海道大学触媒科学研究所、 ⁴ 東京大学大学院工学系研究科、 ⁵ 物質・材料研究機構、*責任著者)
雑誌名	Advanced Energy Materials (エネルギー材料化学の専門誌)
D O I	10.1002/aenm.202502050
公表日	2025 年 5 月 19 日 (月) (オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 准教授 小林弘明 (こばやしひろあき)

T E L 011-706-2706 F A X 011-706-2702 メール h.kobayashi@sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~inorganic/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

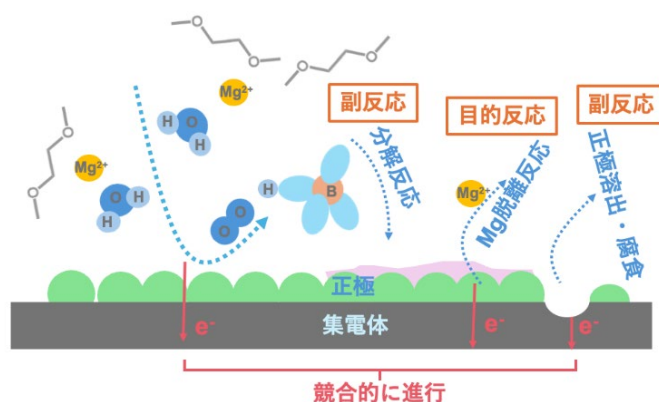


図 1. 正極表面で進行する反応。目的反応である正極からの Mg 脱離反応の他に、電解液の分解や腐食反応などが進行する。

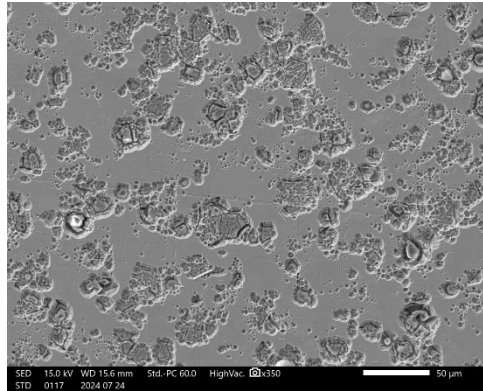


図 2. 高電圧充放電試験後の電池部材（正極集電部分）の電子顕微鏡画像。ステンレスが腐食し無数の窪み（孔食）が見られる。

【用語解説】

- *1 弱配位性アニオン … マグネシウムイオンとの相互作用が弱く、マイナスに帯電したイオンの総称。アニオンの代わりに溶媒（今回はエーテル）がマグネシウムイオンに配位している。
- *2 エーテル系電解液 … ジグリムやテトラヒドロフランに代表されるエーテルを溶媒に使用した電解液。マグネシウム電池では、金属マグネシウム負極の反応はエーテル系またはスルホン系電解液を用いた場合に限られ、リチウムイオン電池で用いられているエステル系電解液が使用できないため、高エネルギー化の妨げとなっている。