

令和元年6月14日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05959

研究課題名(和文) 炭酸エステル系電解液中のマグネシウムキャリアの吸蔵・放出に関する研究

研究課題名(英文) Studies on Electrochemical Magnesium Storage/release Properties in Carbonate Ester-based Electrolyte Solutions

研究代表者

土井 貴之 (Doi, Takayuki)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：30404007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はリチウムイオン二次電池のエネルギー密度を凌駕するマグネシウム二次電池の実現を目指して、マグネシウム負極に適合する炭酸エステル系電解液および正極反応系の開発を目的として実施した。開発した炭酸エステル系電解液を用いてマグネシウム負極を50サイクル以上繰り返し充放電させることに成功し、また、Mo6S8正極および α -MnO₂正極の充放電作動を実証した。さらに、加熱還流法により直径80-100 nm程度のMoS₂球状微粒子を合成し、約180 mAh g⁻¹の高い放電容量を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を凌駕するマグネシウム二次電池を実用化するために、本研究ではマグネシウム負極に適合するエステル系電解液を開発し、正極材料開発の突破口を開く。これによりマグネシウム二次電池の研究開発基盤を大幅に拡大させることが可能になるため大きな意義があり、また、マグネシウムのイオニクスに新たな展開をもたらすことができるため学術面での波及効果も大きい。

研究成果の概要(英文)：To achieve the practical use of high-energy density magnesium secondary batteries, we developed carbonate ester-based electrolyte solutions and positive electrode system. The resultant ester-based electrolyte solutions enabled repeated charge/discharge cycles of a magnesium negative-electrode and Mo₆S₈- and MnO₂-positive-electrodes. Nano-sized MoS₂ particles, which were synthesized by a heating reflux method, delivered a high specific capacity of about 180 mAh g⁻¹.

研究分野：工業化学

キーワード：二次電池 高容量正極 微粒子合成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム金属(Mg)は 2205 mAh g^{-1} と理論容量が高く、標準電位が -2.37 V と低いため次世代の負極活物質として期待されているが、リチウムイオン電池で用いられる炭酸エステル系電解液中では容易に不動態化されてしまうため可逆的な析出/溶解反応は不可能と考えられている。2000年に Aurbach らが Grignard 試薬を含むエーテル系電解液が有効であることを報告し、その後も新しいタイプのエーテル系電解液が開発されており Mg 負極の充放電性能が向上している。しかし、一般的にエーテルは炭酸エステルに比べて耐酸化性が低いため、理想的な Mg 負極を実現できたとしてもおそらく 2.5 V 前後の放電電圧が限界であり、 3 V 超の実現は困難であろう。従って、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を凌駕するマグネシウム二次電池を開発するためには、やはり Mg 負極に適合する炭酸エステル系電解液の開発が必須と考えられる。このような電解液に起因する Mg 負極の欠点を克服するために、筆者らはマグネシウム電解質のアニオンに着目して炭酸エステル系電解液を設計し、これが有効であることを実証してきた。しかし、Mg の析出/溶解反応の過電圧が大きく、クーロン効率が約 60% にとどまっているため、これらの課題を解決すべくさらに電解質や溶媒を探索していく必要がある。マグネシウム二次電池を構築するためには正極活物質の開発も不可欠である。2000年に Aurbach らが報告した Mo_3S_4 は充放電電位が約 1.1 V と低いが、その後、 MgM_2O_4 ($M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) や MgNiO_2 等の新規活物質が開発されてきた。これらの酸化物正極は高電位で充放電反応が起こると考えられるが、エーテル系電解液では酸化分解してしまうため、充放電性能を引き出すことが困難である。耐酸化性の高い炭酸エステル系電解液を開発して解決することにより、マグネシウム二次電池の実現に向けて大きな一歩をもたらすことができる。

2. 研究の目的

マグネシウム二次電池の実現を目指すために、本研究は、これまでに開発した炭酸エステル系マグネシウム電解液の特徴を生かして以下の二点を目的とした。一つは、マグネシウム電解質のアニオンが Mg 負極の溶解/析出反応に与える熱力学および速度論的な影響を調べることにより Mg 負極に対する電解液の最適化を図ることである。二つ目は、マグネシウムイオンを吸蔵・放出可能な正極反応系を見出すことである。本研究では炭酸エステル系電解液を用いて既に報告されている活物質の充放電特性を評価するとともに、大容量正極材料を検討して更なるエネルギー密度の向上を目指した。

3. 研究の方法

本研究は負極反応と正極材料に関する二つの研究内容で構成されるため、これらを並行して検討した。負極反応は、様々な種類の炭酸エステル溶媒を用いて Mg の析出/溶解反応を充放電測定により調べ、また析出金属を定量分析および顕微鏡観察することにより、その組成や形態と充放電条件の相関を調べた。ここで得られた電解液と負極を用いて正極材料の充放電特性を調べ、構造解析および定量分析によりマグネシウムイオンが正極内に吸蔵されることを実証した。

以下に具体的な実験方法を述べる。露点 -80°C 以下の Ar 雰囲気グローブボックス内で炭酸プロピレン(PC)溶媒または γ -ブチロラクトン(GBL)にトリフルオロ酢酸アンモニウムと塩化マグネシウムを加えて攪拌し、生成した塩化アンモニウムを吸引濾過により除去して $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2/\text{PC}$ または $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2/\text{GBL}$ 電解液を得た。この電解液を用いて三極式コインセルを組み、定電流充放電試験により Mg の析出/溶解挙動を調べた。作用極、対極、参照極はいずれもマグネシウム合金 AZ31(Mg 96 wt. %, Al 3 wt. %, Zn 1 wt. %) とし、 100°C の恒温槽内で定電流充放電した。

Mo_6S_8 粒子の合成には、出発原料として銅、モリブデン、二硫化モリブデンを用い、これらを Ar 雰囲気下で遊星ボールミルにて粉碎、混合し、Ar 雰囲気下で 1100°C で 24 時間焼成した。続いて、塩酸中で酸素バブリングすることによって Cu を除去した後、超純水で洗浄し、 60°C で 12 時間乾燥した。一方、 MoS_2 微粒子の合成には、出発原料としてヘキサカルボニルモリブデン、硫黄粉末を用い、これらをイソプロパノール中で 1 時間攪拌した後、還流条件下で 80°C 、 400 rpm で 10 時間加熱攪拌を行った。沈殿物を濾過した後、Ar 雰囲気下、 800°C で 2 時間焼成した。いずれも最終生成物のキャラクタリゼーションには X 線回折法(XRD)、ラマン分光法、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。得られた Mo_6S_8 粒子または MoS_2 微粒子と、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを重量比 7:2:1 で混合し、1-メチル-2-ピロリドンに分散させた。このスラリーをステンレス箔に塗布し、 80°C で真空乾燥することにより合剤電極を得た。作用極に合剤電極、対極と参照極にそれぞれ AZ31 を用い、 100°C の恒温槽内で C/10 レート(10 時間で理論容量に達する電流値)の定電流で放電試験を行った。1 サイクル目の放電前後の合剤電極を XRD やラマン分光法、SEM/エネルギー分散型 X 線分析(EDS)により調べて反応機構を解析した。

4. 研究成果

0.3 mol dm⁻³ Mg(CF₃COO)₂/PC 電解液中の AZ31 負極の充放電曲線を図 1 に示す。初回充電時、電位が-0.6 V 以下で電圧が徐々に低下した。電解液の還元分解によって皮膜が形成され、抵抗が増大したことが原因と考えられる。そのため、放電開始時には電圧が 0.7 V 付近まで急激に上昇し、その後 0 V 付近で放電容量が得られた。放電後の AZ31 電極を SEM 観察した結果、Mg の溶解により生じたピットが多数認められたため、Mg が放電(溶解)することがわかった。

0.3 mol dm⁻³ Mg(CF₃COO)₂/PC 電解液を用いた Mo₆S₈ 正極の 1 サイクル目の放充電曲線を図 2 に示す。放電時は 2 段の電位平坦部が 0.4 V および 0.1 V 付近に認められたが、従来のエーテル系電解液を用いた場合に比べて 0.7 V 程度低い。これは AZ31 参照極の示す電位が貴な電位にずれているためと推測される。充電時は 3 段の電位平坦部が現れたが、3 段目(1.3 V 以上)は電解液の酸化分解による容量と考えられるため、実質的な可逆容量は約 60 mAh g⁻¹であった。放電後の SEM/EDS 像には Mo₆S₈ 粒子が存在する領域に Mg が集中して検出された。また、放電後には Mo₆S₈ に加え、MgMo₆S₈ が新たに出現した(図 3)。続いて充電後は MgMo₆S₈ が消失し、単一の Mo₆S₈ 相が認められたため、放電時に挿入された Mg²⁺は充電時に全て脱離したことがわかった。この脱離反応は約 0.4 V と 0.8 V の二段の電位平坦領域で起こるため(図 2)、Mg_xMo₆S₈ (x < 1) の中間相を経由する二相共存反応で進行すると考えられる。以上の結果より、エステル系電解液を用いてマグネシウム電池用 Mo₆S₈ 正極が作動することを初めて実証できた。

0.3 mol dm⁻³ Mg(CF₃COO)₂/GBL 電解液を用いた場合も AZ31 負極は図 1 と同様の充放電曲線を示し、放電後の AZ31 電極表面には Mg が溶解して形成されたと考えられるピットが複数観察された。

加熱還流合成法により合成した MoS₂ の XRD パターン及び SEM 像を図 4 に示す。最終生成物は 2hexagonal(H)-MoS₂ の単相であり、直径 80-100 nm 程度の球状微粒子であった。0.3 mol dm⁻³ Mg(CF₃COO)₂/GBL 電解液中の MoS₂ 微粒子正極の 1 サイクル目の放充電曲線を図 5 に示す。初回放電時は約 0.7 V 以下に約 180 mAh g⁻¹ の比較的高い容量が得られた。一方、充電時は 2.0 V 付近に電位平坦部が現れ、これは Mg²⁺の脱離反応や電解液の酸化分解反応による容量と推測さ

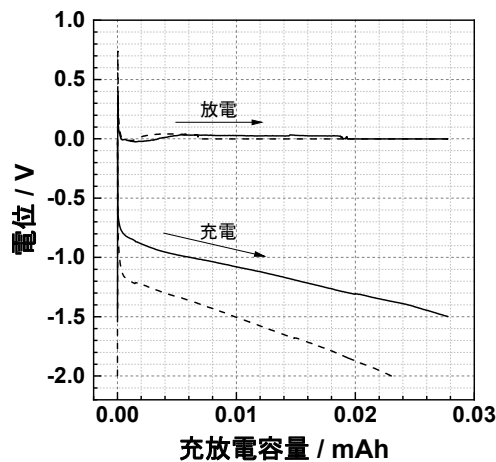


図 1. 0.3 mol dm⁻³ Mg(CF₃COO)₂/PC 電解液中の AZ31 負極の充放電曲線。

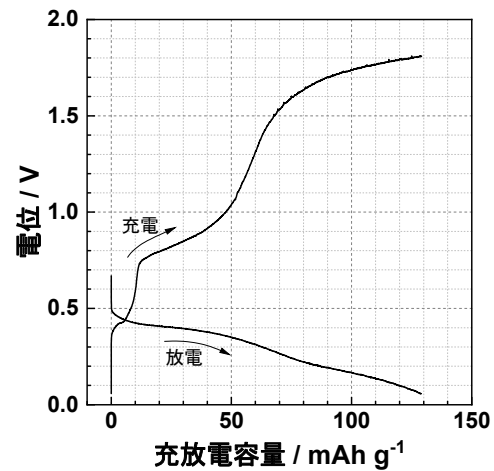


図 2. 0.3 mol dm⁻³ Mg(CF₃COO)₂/PC 電解液中の Mo₆S₈ 正極の放充電曲線。

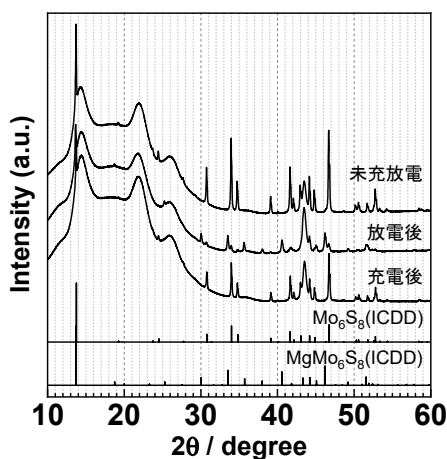


図 3. 初回放充電後の Mo₆S₈ 正極の X 線回折パターン。

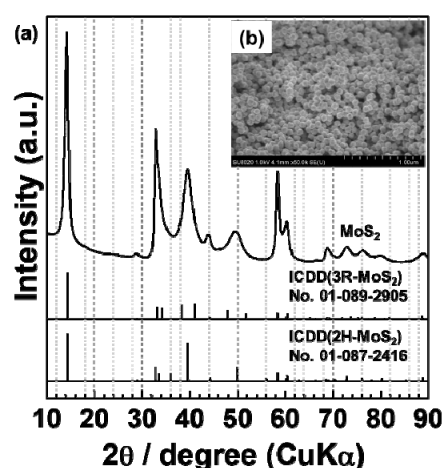


図 4 加熱還流合成法により得られた MoS₂ 微粒子の(a)X 線回折パターンと (b)SEM 像。

れる。X線回折法により放電後の MoS₂ 電極を解析したが、Mg²⁺の挿入脱離を示唆する回折ピークのシフトは確認されなかった。これは、MoS₂の層間距離が 0.623 nm と Mg²⁺のサイズに対して広く、Mg²⁺の挿入により層間が変化しなかったためと考えられる。図 6 に初回放充電前後の MoS₂ 微粒子電極のラマンスペクトルを示す。放充電前は MoS₂ の E_{12g} および A_{1g} 振動モードに帰属されるピークが 378 および 405 cm⁻¹ 付近にそれぞれ確認された。これらのピークは、初回放電後にそれぞれ 382 および 407 cm⁻¹ の高波数側にシフトした。これは、Mg²⁺が MoS₂ の層間に挿入され、前述の振動が抑制されたためと思われる。続いて充電を行うと、いずれのピークも放電前のピーク位置に戻っており、Mg²⁺が脱離したことがわかった。以上の結果より、GBL 系電解液を用いてマグネシウム二次電池用 MoS₂ 正極が作動することを初めて実証できた。

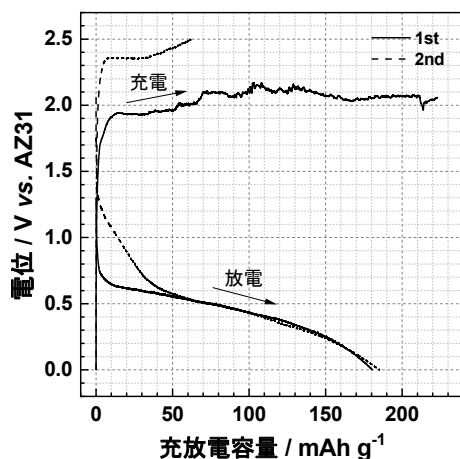


図 5 0.3 mol dm⁻³ Mg(CF₃COO)₂/GBL 電解液中の MoS₂ 微粒子正極の放充電曲線。

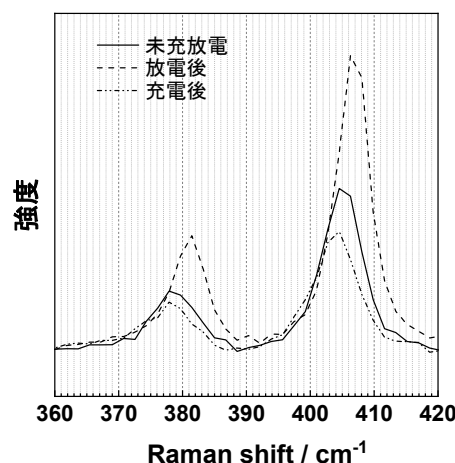


図 6 初回放充電後の MoS₂ 微粒子正極のラマンスペクトル。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 5 件)

Kohei Mishima, Masashi Masumoto, Takayuki Doi, Minoru Inaba, GBL-based Electrolyte Solution for Magnesium Rechargeable Batteries, International Battery Association 2018, 2018 年

Masashi Masumoto, Takayuki Doi, Minoru Inaba, Development of Magnesium Rechargeable Batteries with Propylene Carbonate Electrolyte Solution, International Battery Association 2018, 2018 年

Masashi Masumoto, Takayuki Doi, Minoru Inaba, Development of Ester-Based Electrolyte Solution for Electrochemical Deposition/Dissolution of Magnesium, The 9th Asian Conference on Electrochemical Power Sources 2017, 2017 年

杉田美樹、土井貴之、稲葉稔、酢酸塩を用いたマグネシウム二次電池用エステル系電解液の開発、第 57 回電池討論会、2016 年

Miki Sugita, Takayuki Doi, Minoru Inaba, The development of ester-based electrolyte solutions for magnesium rechargeable batteries, PRiME2016, 2016 年

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：マグネシウム二次電池用電解液およびそれを用いたマグネシウム二次電池
 発明者：土井貴之、稲葉稔、増本将士
 権利者：同上
 種類：特許
 番号：特開 2018-200772
 出願年：2017 年
 国内外の別：国内

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。