

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：34310

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810131

研究課題名(和文)デュアルキャリアの電気化学的吸蔵・放出に関する研究

研究課題名(英文)Fundamental Studies on Electrochemical Storage and Release of Dual Carriers

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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムとマグネシウムの両者を可逆的に析出・溶解可能な電極反応系を見出すことを目的とした。種々の溶媒や電解質を検討した結果、テトラフルオロボロ酸塩を含む炭酸エステル電解液中でリチウム-マグネシウム合金の析出・溶解反応が可能であることがわかった。しかし、この場合、マグネシウム塩のみを含む電解液の方が析出・溶解反応が進行しやすいことが明らかとなった。このように本研究ではマグネシウムを析出・溶解可能な炭酸エステル系電解液を見出すことに成功した。炭酸エステルはリチウムイオン電池で広く用いられている溶媒であるため、本研究の成果は4V級マグネシウム二次電池の実現に向けて大きな一歩と考えられる。

研究成果の概要(英文)：We aimed to fabricate rechargeable batteries using dual carriers of lithium and magnesium. Lithium-magnesium alloy deposited/dissolved in carbonate ester containing tetrafluoroborate salts in a reversible manner. The deposition/dissolution reactions also proceeded when single carrier of magnesium was used as an electrolyte. Thus, we found carbonate ester-based electrolyte solution for magnesium secondary battery.

研究分野：化学

キーワード：二次電池 リチウム マグネシウム 合金 電解液

### 1. 研究開始当初の背景

スマートフォンやノートパソコン等のモバイル機器や、電気自動車や電動工具等の駆動電源としてリチウムイオン二次電池が広く使用されているが、更なる高性能化を目指して電池の高エネルギー密度化が求められている。リチウムイオン二次電池のエネルギー密度は、新規材料や製造技術の開発により年々着実に向上しているが、正負極材料ともにすでに理論容量の限界近くまで使用されているか、もしくは高エネルギー密度が期待できる材料であっても実用化に向けて高いハードルが存在する。例えば、リチウム金属は  $3861 \text{ mAh g}^{-1}$  という高い理論容量を持ち、 $-3.05 \text{ V}$  という卑な標準電極電位を示すため究極の負極材料と考えられるが、充電時にリチウムがデンドライト(樹枝)状に析出し、これが正極に到達してショートする危険性があるため二次電池では使用できていない。

近年、リチウム資源の埋蔵量や偏在性による供給リスクに対応するため、リチウムに代わるイオンキャリアとしてナトリウムやマグネシウムが注目されており、ナトリウムイオン二次電池やマグネシウム二次電池の研究開発も盛んに行われている。なかでも、マグネシウム金属は  $2205 \text{ mAh g}^{-1}$  と理論容量が高く、標準電極電位が  $-2.37 \text{ V}$  と低いため、特に体積エネルギー密度の高い負極として期待されている。

しかし、マグネシウム金属は、リチウムイオン電池で用いられている炭酸エステル系の電解液中では容易に不動態化されてしまうため、電気化学的な析出・溶解反応を可逆的に行うことができない。この課題を解決するために、2000年に Aurbach らは Grignard 試薬をエーテル溶媒に溶解させた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やスルホン系電解液が開発されてきた。依然としてマグネシウム金属は析出(充電)・溶解(放電)反応が遅く可逆性が低いという問題があるが、析出する際にデンドライトが生成しないという特長がある。

このようにリチウム金属やマグネシウム金属は飛躍的なエネルギー密度の向上を可能とする魅力的な負極材料であるが、実用化するためには新しい着想が求められる。

### 2. 研究の目的

リチウム金属はデンドライト析出という本質的な問題を有しており、一方、マグネシウム金属は不動態化されやすいという特徴があるが、本研究はこれらの技術的課題を補完することにより高いエネルギー密度を有する二次電池の開発を目指した。つまり、リチウムとマグネシウムの二つのキャリアを用いるという着想に基づいて、これらを協奏的かつ可逆的に吸蔵・放出できる電極反応系を見出すことを目的とした。負極は充電時にマグネシウムとリチウムの合金が析出し、放

電時はこれら両者が溶解する。従って、二次電池を構築するためには正極もマグネシウムとリチウムの両者を吸蔵・放出可能な材料を用いる必要があり、これらを開発してデュアルキャリア電池とすることにより二次電池の飛躍的なエネルギー密度の向上を目指す。

### 3. 研究の方法

リチウムとマグネシウムの合金の析出・溶解反応は、三極式セルを用いてサイクリックボルタメトリーおよび充放電測定により調べた。作用極は銅箔、対極はマグネシウムリボン、参照極はマグネシウムリボンまたは  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  電極とした。電解質はビストリフルオロメタンスルホニルイミド塩またはテトラフルオロホウ酸塩を用い、溶媒にはトリエチレンジメチルエーテル(G3)、炭酸プロピレン(PC)、炭酸エチレン(EC)と炭酸ジエチル(DEC)の混合溶媒(1:1 vol.%)を用いた。

析出物のキャラクタリゼーションを行うため、 $-3.3 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ 、以下同様)まで電位を掃引した後、そのまま所定の時間保持して電析した。その後、グローブボックス内でセルを解体して1,2-ジメトキシエタンで洗浄し、大気非暴露で走査型電子顕微鏡観察(SEM)/エネルギー分散型X線分光法(EDX)により形態観察を行い、またX線回折法(XRD)により構造解析を行った。

電解液の調製および電気化学測定は Ar 雰囲気グローブボックス内で行った。

### 4. 研究成果

溶媒にトリエチレンジメチルエーテル(G3)、電解質にリチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(LiTFSI)および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(MgTFSI)を用いて、電解質濃度が金属の析出・溶解反応に与える影響を検討した結果、 $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgTFSI} + 0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiTFSI}/\text{G3}$  電解液が最も良好な電気化学特性を示した(図1)。電解液に水が含まれるとマグネシウム

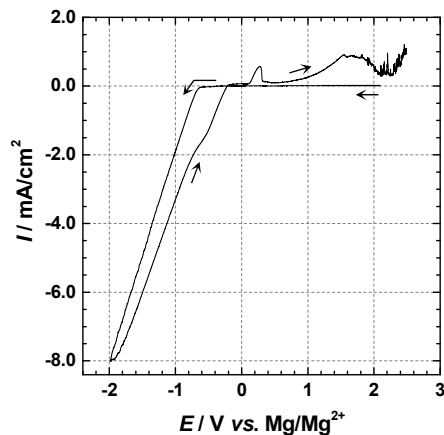


図1  $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2 + 0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2/\text{G3}$  電解液中の Cu のサイクリックボルタモグラム

金属を不動態化させる懸念があるが、この電解液の水含有率は 21 ppm と低かった。図 1 に示すように、還元電流が約 -0.7 V vs. Mg/Mg<sup>2+</sup> 以下で認められ、これは金属の析出および電解液の還元分解に帰属される。一方、溶解反応による酸化電流は 0.3 V および 1.6 V vs. Mg/Mg<sup>2+</sup> 付近に観測されたが、前者は LiTFSI/G3 および MgTFSI/G3 電解液中では認められなかったため、リチウム-マグネシウム合金の溶解と考えられる。これらの結果よりリチウム-マグネシウム合金が析出したことが示唆された。しかし、サイクリックボルタモグラムを積分して算出したクーロン効率(酸化反応の電気量 / 還元反応の電気量) × 100) はわずか 1% であり、可逆性が低いことがわかった。

クーロン効率が低いのは G3 が還元分解されやすく良好な被膜が形成されないことが原因と推測し、溶媒にリチウムイオン電池で実績のある炭酸エステルを用いて検討した。その結果、本研究では 0.3 mol dm<sup>-3</sup> MgTFSI + 0.3 mol dm<sup>-3</sup> LiTFSI/炭酸プロピレン(PC)電解液を用いた場合に最も高いクーロン効率を示した(図 2)。この場合も電解液の水含有率は 19 ppm と低かった。図 2 に示すように、金属の析出を伴う還元電流が約 -3.1 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> 以下で認められ、溶解反応による酸化電流は -3.1 ~ -2.2 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> の範囲で観測された。G3 溶媒を用いた場合(図 1)に比べて酸化反応の過電圧が小さいため、PC を用いる方が溶解反応が進行しやすいことがわかった。溶解電位が LiTFSI/PC 電解液を用いた場合(約 -3.5 V)より貴であったため、リチウム-マグネシウム合金が析出したと考えられる。また、MgTFSI/PC 電解液中ではほとんど Mg 金属の析出反応が起こらないため、ここで析出したリチウム-マグネシウム合金はリチウムがリッチな組成と推測される。反応電位を詳しく調べるために充放電測定を行った結果、充電時は約 -3.33 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> で析出反応が進行し、放電時は -3.25 V 付近で溶解反応が生じた。従来のマグネシウム負極に比べると分極が小さく、析出・溶解反応が速いことが

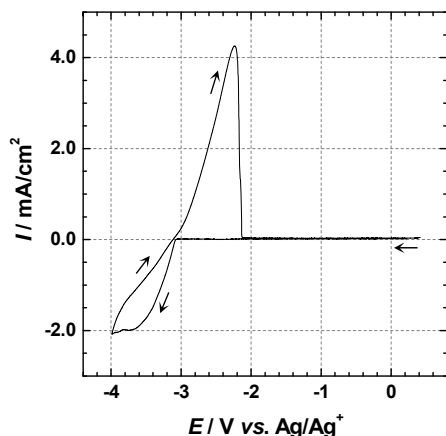


図 2 0.3 mol dm<sup>-3</sup> Mg[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> + 0.3 mol dm<sup>-3</sup> LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/PC 電解液中の Cu のサイクリックボルタモグラム

わかった。

続いて電解質を探索した結果、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)およびテトラフルオロホウ酸マグネシウム(MgBF<sub>4</sub>)を含む PC 電解液中でも金属の析出・溶解反応が可能であることがわかった。0.1 mol dm<sup>-3</sup> MgBF<sub>4</sub> + 0.1 mol dm<sup>-3</sup> LiBF<sub>4</sub>/PC 電解液中で充電すると約 -3.3 ~ -3.4 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> で析出反応が起こり、放電時の溶解反応は約 -3.0 V で進行した。しかし、クーロン効率が低かった。一方、MgBF<sub>4</sub>のみを含む電解液の方が析出・溶解反応が進行しやすいことがわかったため、これ以降は MgBF<sub>4</sub>/PC 電解液を用いてマグネシウム負極の開発に注力した。

図 3 に 0.1 mol dm<sup>-3</sup> MgBF<sub>4</sub>/PC を用いて得られた銅箔のサイクリックボルタモグラムを示す。-3.3 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> 以下に還元電流が認められ、対応する酸化電流が -2.7 V 付近に認められた。これらの電位はマグネシウム金属の析出溶解電位(約 -3.2 V)に近いので、マグネシウムの析出溶解反応による電流と考えられる。溶媒に炭酸エチレン(EC)+炭酸ジエチル(DEC)を用いた場合よりも酸化還元電流が大きかったので、PC 系電解液の方がマグネシウムの析出溶解反応が起こりやすいことが

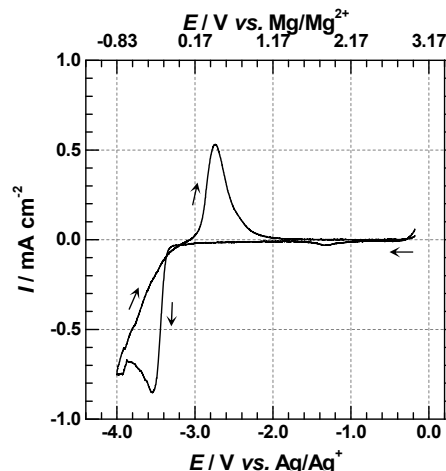


図 3 0.1 mol dm<sup>-3</sup> Mg(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/PC 電解液中の Cu のサイクリックボルタモグラム

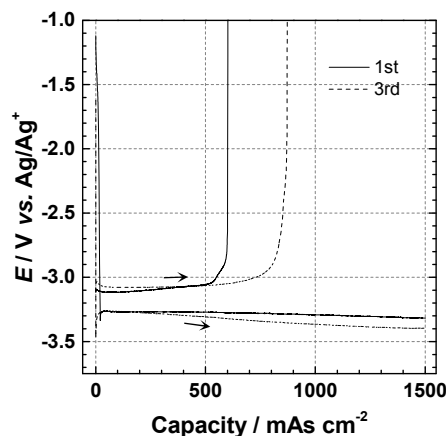


図 4 Cu | 0.1 mol dm<sup>-3</sup> Mg(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/PC | Mg セルの充放電曲線

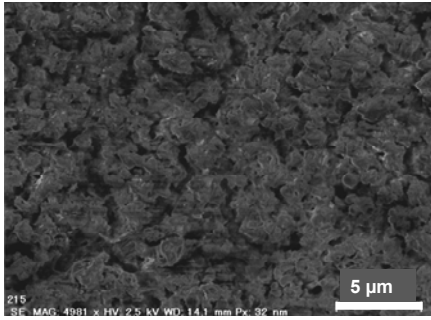


図5 0.1 mol dm<sup>-3</sup> Mg(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/PC 電解液中で電析させた析出物のSEM像

分かった。充放電曲線を図4に示す。電位平坦領域が、充電時は-3.3~-3.4 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>付近、放電時は約-3.1 Vに認められ、分極は約0.2~0.3 Vであった。これまで種々のエーテルやスルホン系を溶媒とする電解液を用いてマグネシウムの析出・溶解反応が報告されているが、それらに比べて分極がかなり小さいことがわかった。図5に0.1 mol dm<sup>-3</sup> MgBF<sub>4</sub>/PC電解液中で電析した析出物のSEM像を示す。析出物の表面は径が1 μm以下の不定形粒子で覆われていた。また、EDXにより組成マッピングを行った結果、表面全体にMgが検出された。

このように本研究ではマグネシウムを比較的可逆的に析出・溶解可能な炭酸エステル系電解液を見出すことができた。炭酸エステルはリチウムイオン電池で広く用いられている溶媒であるため、本研究の成果は4 V級マグネシウム二次電池の実現に向けて大きな一歩と考えられる。

#### <引用文献>

D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, and E. Levi, Prototype systems for rechargeable magnesium batteries, *Nature*, 407, 2000, 724-727.

#### 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計1件)

杉田美樹、土井貴之、稲葉稔、マグネシウム二次電池用炭酸エステル系電解液の開発、電気化学会第83回大会、2T03、2016年3月30日、大阪大学(吹田)

〔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、杉田美樹

権利者：同上

種類：特許

番号：特願2016-29574号

出願年月日：平成28年2月19日

国内外の別：国内

#### 6. 研究組織

(1)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