

令和 4 年 5 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21230

研究課題名(和文) 5V超リチウムイオン電池でも全く腐食しないマグネシウム集電体の開発

研究課題名(英文) Development of magnesium current collectors with high corrosion resistance at high voltages

研究代表者

幅崎 浩樹 (Habazaki, Hiroki)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：50208568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フッ化物イオンを含む環境において不動態化するマグネシウムのリチウムイオン電池の正極集電体としての可能性を明らかにするために、各種リチウムイオン電池系電解液中におけるマグネシウムの高電位における安定性について検討を行った。その結果、LiPF<sub>6</sub>系電解液においては、不動態化できるのは4 V vs Li<sup>+</sup>/Li程度までであり、それ以上の電位では脱不動態化する。この環境ではMgF<sub>2</sub>からなる安定な不動態皮膜が形成できないためであることが表面分析から推定された。一方、フッ化物シャトル電池用の電解液を用いて安定性を評価したところ、10 Vでも脱不動態化が起きないことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究結果は当初の期待ほどの高いマグネシウムの正極集電体としての安定性を示すものではなかったが、最も軽量の实用金属であり、電池分野においても応用が期待される金属の各種電解液中における安定性を評価できた点において一定の学術的意義はあったと思われる。マグネシウムは高活性であるが、安定なMgF<sub>2</sub>を形成するにはある程度の濃度のフリーのフッ化物が存在する電解液が必要と推察される。

研究成果の概要(英文)：In this study, to clarify the possibility of a magnesium cathode current collector in environments containing fluoride ions for lithium-ion batteries, the stability of magnesium in various electrolyte solutions for lithium-ion batteries at high potentials was investigated. As a result, in the LiPF<sub>6</sub>-based electrolyte, magnesium can be passivated up to about 4 V vs Li<sup>+</sup>/Li, and is deactivated at higher potentials. Surface analysis suggests that this is due to the inability to form a stable passivation film composed of MgF<sub>2</sub> in this environment. On the other hand, when the stability was evaluated using the electrolyte for the fluoride shuttle battery, it was found that no de-passivation occurred up to 10 V.

研究分野：電気化学

キーワード：マグネシウム 正極集電体 リチウムイオン電池 不動態皮膜

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は、従来のスマートフォンやノート PC を代表とする携帯機器の電源としての利用から、電気自動車や航空機などの電源としての利用拡大が広がっており、特に電気自動車では一回の充電による航続距離を長くするために、リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化が求められている。高エネルギー密度化の一つの方策として、電池の高電圧化があり、正極の電位を高くすることでその達成が期待されるが、その場合、正極集電体として用いられるアルミニウムの腐食が課題となってくる。

一般に、リチウムイオン二次電池の電解液として、 $\text{LiPF}_6$  などのフッ化物を含むリチウム塩を電解質とする有機電解液を用いており、アルミニウム集電体は、その表面に安定な  $\text{AlF}_3$  のフッ化物からなる不働態皮膜を形成することで、腐食することなく安定に集電体として機能するといわれている。特にリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ( $\text{LiTFSI}$ ) 系電解液は、耐熱性が高く、加水分解反応にも強いことでリチウムイオン電池の電解液として有望であるが、アルミニウム正極集電体が腐食しやすいことが課題となっている。したがって、高電位でも腐食しない安定に利用できる金属集電体が求められている。

### 2. 研究の目的

マグネシウムは最も軽量な実用金属であり、車両などの軽量化による省エネルギー化に向けた利用拡大が期待されている。一方、マグネシウムは活性な金属であり、腐食の問題が常に付きまとう。これはマグネシウム上には安定な不働態皮膜が形成しにくいことに起因する。しかしながら、マグネシウムはフッ化物環境では安定な  $\text{MgF}_2$  からなる皮膜を形成しやすい。事実、当研究室では、マグネシウムを  $\text{NH}_4\text{F}$  含有エチレングリコール 水混合液中においてアノード酸化すると、ほぼ 100% の電流効率にて緻密なアノード酸化皮膜が生成することを報告している。この表面酸化皮膜は 100 V まで電位を上昇させても破壊することはなく、マグネシウムの溶出はほとんど起こらない。さらに、水を 50% 程度添加してもその状況はかわらず、リチウムイオン電池の電解液に微量の水が存在してもマグネシウムの溶出は起こらないと期待される。したがって、マグネシウムはリチウムイオン電池の電解液を含むフッ化物を含む電解液中において高耐食性を示し、正極集電体として高い安定性を示す可能性が期待される。

そこで、本研究では、現在リチウムイオン電池に使われている  $\text{LiPF}_6$  を含む有機電解液やリチウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ( $\text{LiTFSI}$ )、リチウム ビス(フルオロスルホニル)イミド ( $\text{LiFSI}$ ) を含む電解液中におけるマグネシウムのアノード溶解挙動を詳細に調べ、正極用新奇集電体としての可能性を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

試料として 99.9% マグネシウム板を用い、比較として 99.99% アルミニウム板も用いた。マグネシウムは既報を参考に  $\text{NaCl}$  を含むジエチレングリコール溶液中 (45°C) において 70 V にて電解研磨を行った。比較用のアルミニウムについても過塩素酸/エタノール溶液 (<10°C) 以下で電解研磨を行い、平滑で清浄な表面を得た。電気化学測定は市販のリチウムイオン電池用 3 電極セルを改良して行い、電解液としては  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{LiPF}_6$  を含む EC-DEC 溶液、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{LiTFSI}$  を含む EC-DEC 溶液、それからフッ化物シャトル二次電池用として用いられる  $0.45 \text{ mol dm}^{-3} \text{CsF} + 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  トリフェニルボロキシリン (TPhBX) を含むテトラグライム溶液を用いた。EC-DEC 系電解液では対極、参照極として Li 金属、テトラグライム系電解液では対極として Pt 電極、参照電極として  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  を使用した。

電気化学的評価を行った試料については、表面 SEM 観察を行い、表面形態の変化について調べた。また、XPS を用いた表面分析も行い、表面に存在する元素の化学状態および組成について調べた。また、 $\text{Ar}^+$  イオンを用いたイオンエッチングを行い、表面皮膜の深さ方向分析も実施した。

### 4. 研究成果

まず、マグネシウムとアルミニウムについて、 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$  系電解液中において動電位アノード分極を行った。その結果を図 1 に示す。アルミニウムについては、3.8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  付近の電位から電流が上昇している。これは主に皮膜生成によるものであり、素地アルミニウムの溶解によるものではない。これは、10 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  までの各電位における低電位分極において、電流が減少し続け、 $1 \mu\text{A cm}^{-2}$  以下となることから確認された。したがって、アルミニウムはこの電解液中において 10 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  まで不働態を維持できる。

一方、マグネシウムは電流が流れ始める電位が 4.3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  とアルミニウムよりも高い電位

となっている。ただし、アルミニウムの場合には約  $15 \mu\text{A cm}^{-2}$  の定常電流が  $10 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  まで流れ続けるが、マグネシウムでは急激な電流上昇が見られ、定電位分極においても  $5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  以上の電位では不働態化することなく、電流が時間とともに初期に電流が上昇することがわかり、安定に使えるのは  $4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  までに限定されることが明らかになった。

この原因を明らかにするために、 $4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  にて分極した試料について XPS による表面分析を行った。表面からはマグネシウムに加えて、炭素、酸素、フッ素、リンが検出されている (図 2)。Mg 2p スペクトルからは、 $\text{Mg}^{2+}$  種に帰属できるピークのみが検出され、金属 Mg に相当するピークは見えないことから、 $10 \text{ nm}$  以上の不働態皮膜が生成していることが示唆された。C 1s

スペクトルからは、一般的に XPS にて認められる汚染炭化水素に帰属される  $285.0 \text{ eV}$  のピークに加え、C-F 結合に由来すると推定される  $292.5 \text{ eV}$  付近にもピークが存在し、電解液の分解も生じていることが示唆された。F 1s スペクトルからは  $685.0 \text{ eV}$  と  $688.5 \text{ eV}$  付近の二つのピークが検出され、前者は  $\text{MgF}_2$ 、後者は  $\text{PF}_6^-$  に帰属される。後者の方がピーク強度が高く、表面皮膜には  $\text{PF}_6^-$  アニオンが多く取り込まれていることが示唆された。

また O 1s スペクトルからは MgO に相当するピークも認められた。表面の半定量分析を行うと、酸化物イオンの方は  $\text{MgF}_2$  に帰属されるフッ化物イオンよりも多く存在し、表面は  $\text{PF}_6^-$  イオンを多く含むマグネシウムのオキシフッ化物から構成されていると結論された。この皮膜は  $\text{MgF}_2$  よりも安定性が低く、 $5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  以上の電位における脱不働態化の要因になっていると推察された。

そこで、フリーのフッ化物イオンが存在する環境であるフッ化物シヤトル電池の電解液環境における不働態化挙動についても検討を行った。その結果、図 3 に示すように、各電位で分極したときに電流変化は、マグネシウムとアルミニウムで大きな違いはなく、いずれの電位でも時間とともに電流が減少しており、少なくとも

$\text{LiPF}_6$  系電解液のような脱不働態化は  $10 \text{ V vs Ag}/\text{AgNO}_3$  までは生じないことが明らかである。電流密度も各電位でアルミニウムとマグネシウムもほとんど違いがないことがわかる。したがって、マグネシウムを電極集電体として利用するには、フリーのフッ化物が存在するような電解液を用いた電池系において利用できる可能性が示唆された。

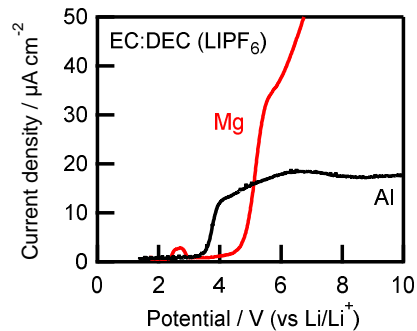


図 1 Mg および Al の動電位分極曲線

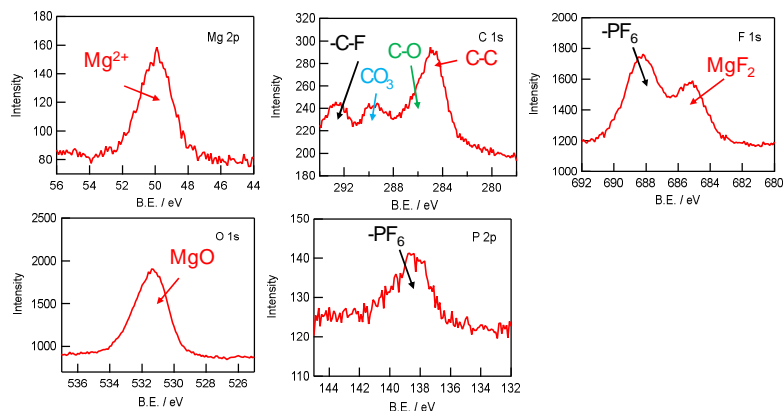


図 2 マグネシウムを  $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$  電解液中、 $4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  で分極した試料の XPS スペクトル

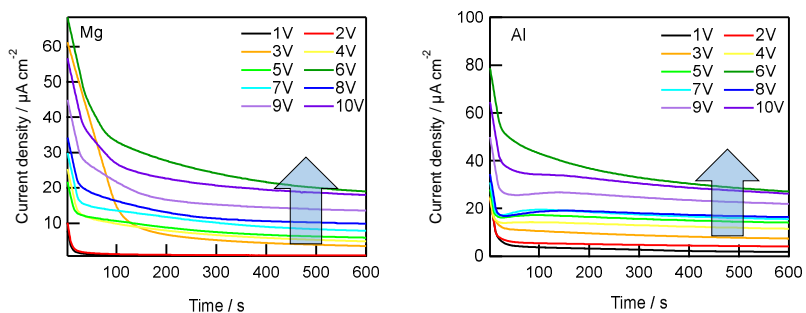


図 3 マグネシウムおよびアルミニウムの  $\text{CsF} + \text{TPhBX}/\text{テトラグラム}$  電解液中における定電位分極曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------