

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289280

研究課題名(和文)多価金属負極を用いた二塩蓄電池・二液蓄電池の開発

研究課題名(英文)Development of dual-salt/dual-solvent battery by using polyvalent cations

研究代表者

市坪 哲 (Ichitsubo, Tetsu)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40324826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：蓄電池のエネルギー密度を向上させるために、もし負極にリチウム金属を使うことができれば、エネルギー密度の大幅な向上が期待できる。しかしながら、充電時にリチウムがデンドライト状に電析し、短絡やリチウムの脱落を引き起こすことが決定的な問題となっている。そこで本研究では、マグネシウムイオンおよびリチウムイオンの両者ともを電荷担体にするロッキングチェア型デュアルソルト・イオン蓄電池の新規提案した。このロッキングチェア型デュアルソルト蓄電池では、デンドライト析出を抑制できるMg-Li合金負極を利用することにより、エネルギー密度の飛躍的な向上が期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the energy density of the storage battery, if lithium metal can be used for the negative electrode, a significant improvement in energy density can be expected. However, it is a crucial problem that lithium is electrodeposited in the form of dendrite during charging, resulting in short-circuiting and loss of lithium. Therefore, in this research, we proposed a rocking-chair-type dual-salt battery which makes both magnesium ion and lithium ion charge carriers. In this rocking-chair-type dual-salt storage battery, it is expected that drastic improvement in energy density can be achieved by using the Mg-Li alloy negative electrode that is capable of suppressing dendrite electrodeposition.

研究分野：電極材料学・相転移組織形成学

キーワード：リチウム マグネシウム デュアルイオン デュアルソルト 蓄電池 金属負極

1. 研究開始当初の背景

本申請研究では、ポストリチウムイオン電池の開発という位置づけで、マグネシウムなどの多価金属を負極に用いた二塩蓄電池および二液蓄電池という全く新しい蓄電池の概念を提案したい。一般に多価金属イオンを挿入できる正極材料は稀にしか存在しない（例えば、マグネシウム系ではシェブレル化合物のみである）ので、電池系の多様性が極めて少ない。ここで提案する二塩蓄電池、二液蓄電池に共通する概念は、二種類の金属カチオンをキャリアとして働かせることにある。二塩蓄電池においては、リチウム電池やナトリウム電池で既に確立されている正極と多価金属を組み合わせて新型の電池系を提案し、二液蓄電池においてはレドックスフロー電池よりもはるかに安定した電池を提案する。これにより元素戦略、大型エネルギー蓄電、出力密度などの問題をクリアできる。

2. 研究の目的

エネルギー資源・環境問題の観点から、電気自動車などに搭載する充放電可能な蓄（二次）電池の需要が高まっている。また電力のスマートグリッド化を目指すことが近年では急務課題となっており、そのためより一層安全で安価な蓄電システムが要求され始めた。1980年代からリチウムイオン電池の基礎研究や開発が急速になされ、現在、リチウムイオン電池の高エネルギー化を目指して、正極・負極の新しい活物質の材料開発が盛んに行われている。リチウムイオン電池にリチウム金属負極が使用できない理由は、充電時にリチウムイオンを電析させる際、リチウム金属のデンドライト成長が起こってしまうからである。このため、負極には電気容量の低い炭素系材料が使用されているが、その炭素材料は既に比容量限界まで使用されており、これ以上の高容量化を目指すには、サイクル特性の高く比容量の大きい負極材料の開発

が必須となっている。このような背景のもと、現在非常に高い注目を集めているのが、多価金属蓄電池と称されるものである。特に、負極としてマグネシウム金属を用いた「マグネシウム蓄電池」は、かなり活発な研究フィールドになりつつある。その理由は、マグネシウムは二価イオンであり、酸化還元電位も -2.36V vs SHE と低く、重量密度が低いことから、蓄電池の高エネルギー密度化を図りやすいからである。またリチウム電池の場合に欠点となっていた金属リチウムのデンドライト形成が、マグネシウムの電析の場合には起こらず、非常に平滑に Mg 金属のプレーティングができる。申請者は、国内でもいち早くその重要性に着目して先駆研究を提案し、これまでにマグネシウム蓄電池用正極材料の開発を行ってきた。この正極探索・開発は非常に時間・労力とコストがかかる上、たとえ一つ候補物質を見出したとしても、電池系として数多くのバリエーションを生み出すことは難しい。そこで、より広範囲に多価金属負極の用途拡大を目指して、この開発経緯で申請者が独自に見出した二塩蓄電池および二液蓄電池という概念を、新たな電池系として更に拡張・発展させたいという強い思いから、本研究を申請するに至った。

3. 研究の方法

(1) 二液蓄電池においては、有機溶媒と水を完全に混和させた状態から、塩析分離法を用いて液を分離させ、有機溶媒側に卑である Mg などの多価金属、水溶液側に Cu などの貴金属カチオンなどの高酸化還元電位イオンを溶解させた二層分離液体を作製し、多価金属電池を構成する。

(2) 二塩蓄電池においては、正極反応（インターカレーション）が可能な Li を選択し、多価金属としては電解液が確立しつつある Mg を選択し、Li/Mg 負極の電析形態・電析過程の詳細を FE-SEM, TEM 観察, X 線その場

観察などの種々の分析法を用いて行う。またエネルギー密度の向上のために、電解液量を飛躍的に削減する沈殿飽和電解液の方法やロッキングチェア型を採用する方法を検討する。

4. 研究成果

(1) 図1に二液蓄電池の模式図を示す。負極には同様に高電気容量の多価金属を用い、正極には高い酸化還元電位を有する金属カチオン（例えばCuイオンやFeイオンなど）を用いる。二液蓄電池の肝心な要は、いわゆる二種類の液が二層分離しているということである。この溶液分離については、申請者らの過去の研究により「塩析分離」という手法を用いることにより可能である。卑金属であるMg金属は水溶液系では金属の溶解と水素発生が起こってしまうため使用できないのは明らかであるので、エーテル系有機溶媒などを用いた。一方、Cuイオンなどの高い酸化還元電位をもつカチオンについては水溶液を利用できる。

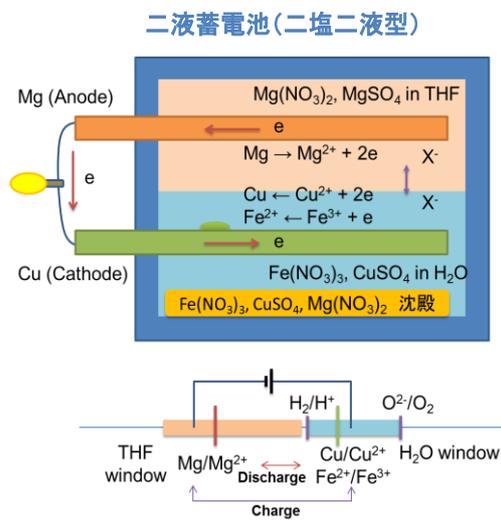


図1 二液蓄電池の概念図。下図は、各溶媒の電位窓を示している。

まず塩析分離法により、THFと水を用いて二層分離液体を作製した。通常なら完全に混和するTHFおよび水を、Mg塩および

Cu塩を使って分離させた。図2(上段:左)にTHF-H₂O-Cu塩は完全に混和している状態を示すが、その後、Mg塩を投入すると完全に二層分液できる(上段:右)ことが明らかとなった。

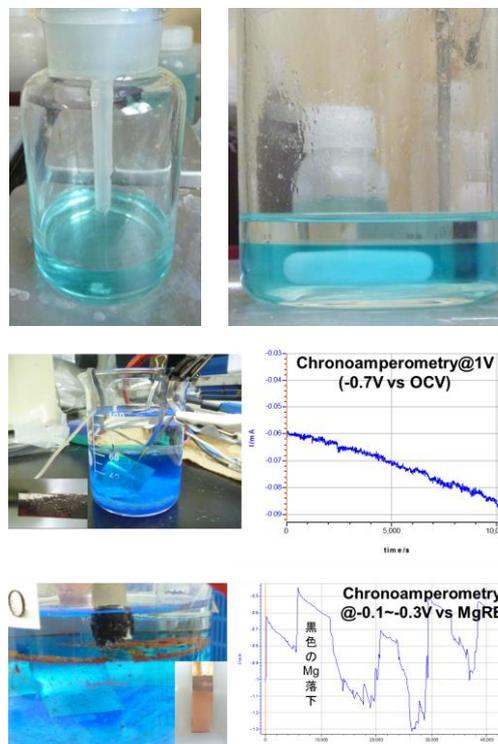


図2(上段) THFと水の混和液にCu塩を溶解させた写真とMg塩を溶解させて塩析分離させた写真。(中段) 左は塩析分離後の放電実験の様子。(下段) 左は放電後の充電実験の様子。

図2中段、下段は充放電実験の様子を示している。起電力は界面電位差の影響で約1.7Vであった。上段には、塩析分離後、水溶液側にPt電極およびTHF溶液側にはMg電極を入れて定電位放電(-0.7V vs OCV)させた様子を示している。Mg電極がTHF中でアノード溶解し、Cuが水溶液中でPt上に電析している様子がわかる。下段左は、放電後の充電実験の様子を示している。THF溶液側ではPt上にMg金属が黒色状に電析しており、水溶液側ではCuが酸化溶解していることがわかる。以上のように、二液電池は可逆的な電池反応を起こす蓄電池として稼働することが示された。そこで、

本研究ではこの手法をより一般的なものに拡張するために、塩化物イオンや硫酸イオンなどの種々のカチオン塩や溶媒を用いて塩析分離系を探索した(図3)。これらの塩析分離溶液では、THF側にカチオンが低濃度でしか含有できていないため、電池実験をするには、有機塩などを用いた分配比を高める必要があることが示された。

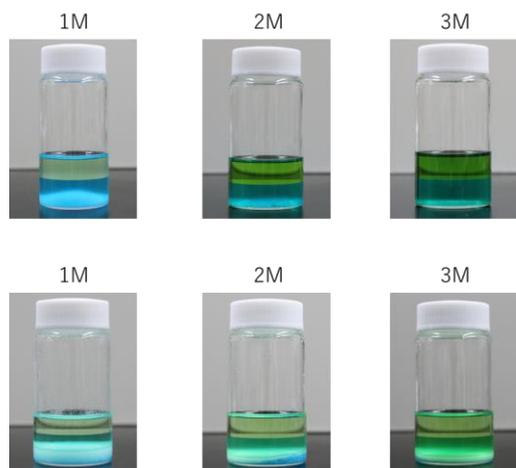


図3(上段) CuSO₄水溶液に NaCl 塩を溶解させて塩析分離させた写真。(下段) 同様の水溶液に KCl を溶解させて塩析分離させた様子。

(2) 本報告書では特にロッキングチェア型 Mg-Li 二塩蓄電池の結果について報告する。本実験は, MgTFSA2 と LiTFSA を CsTFSA を溶媒とする混合イオン液体を用いて実験を行った。図4に, MgLi ロッキングチェア型二塩蓄電池の特徴を示す。Li イオンのみの単味浴では Li のデンドライト電析が起こるのに対し, Mg 塩を含むものは綺麗な粒状合金析出をすることが分かる。このように, Li 金属のデンドライトが充電時に最も危険事項であったのであるが, Mg-Li 二塩電解液を用いることによって, 充電時のデンドライト形成を完全に抑制することに成功した。この利点を利用し, かつ電池のエネルギー密度を向上させるためには, ロッキングチェア型の電池を考案する必要があり, そのためには, 正極活物質に, Li のみならず, Mg イオンを収納できるものを選ぶ必要がある。その一つの

候補して, 我々が他のプロジェクトで開発した Mg 正極材料を用いて, 二塩蓄電池の設計を行った。その結果, Mg 正極活物質は, Mg のみならず, 逆に Li イオンも収納することができることが示された(図4 下左: サイクリックボルタモグラムを参照のこと)。Mg イオンのみを含む電解液であっても放電は可能であるが, Li および Mg を含む二塩電解液では, より起電力が高められる結果となった。この系では, まだ充電が不十分であり, 今後, その機構について新たに考案しているところである。

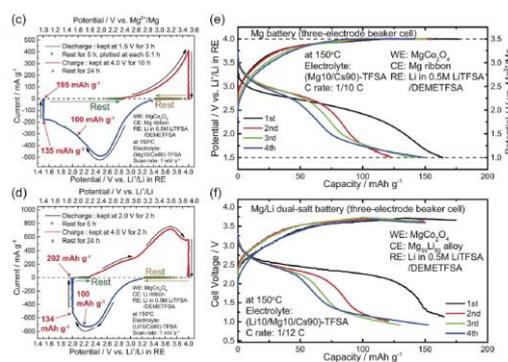
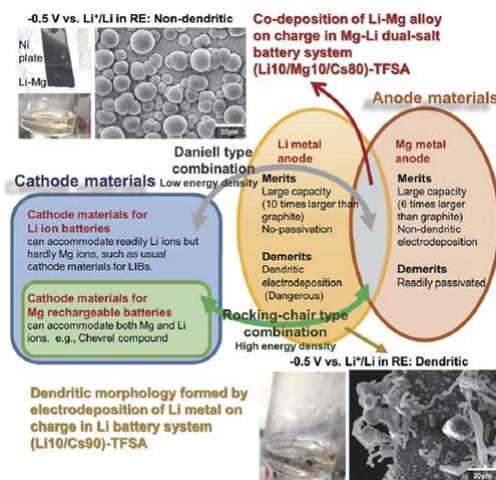


図4(上) Mg-Li 二塩蓄電池の特徴を示した図。(下) Mg 正極用活物質を用いて Mg-Li 二塩蓄電池で放電実験をした結果。

以上のように, 本研究では二液および二塩蓄電池の概念的な研究を遂行してきた。それらの特徴は, これまでタブーとされていたカチオンの混在を, 逆に利用するところにある。たとえば二塩蓄電池系において, マグネシウ

ムイオン以外に、リチウムイオンが混入していると、電析の際にリチウムデンドライトが起こるので使えない、というような議論が頻発していた。しかし、申請者の最新の研究では、リチウムとマグネシウムが合金電析する際には、リチウムが電析するような低い電位にしても決してデンドライト成長しないことを実験的に明らかにした。この発見は極めて重要であり、電池系の考案において非常に多くの組み合わせを可能にする。また、二液電池系は、いわゆるレドックスフロー電池と呼ばれる最近の新しい電池とよく似ている構造をとるが、ここで提案している電池との決定的な違いは、レドックスフロー電池では二層分離させるため層流をつくるためにポンプを使って液を循環させているが、ここではその原理を一切用いずに自発的に塩析分離によって二層分離させて安定に使用するという点にある。本研究は、これまでの業界ではタブーであった事項を積極的に利用し、全く新しい電池系を提案しており、今後この提案が実用化に向けて発展していくことを期待している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) H. Li, T. Ichitsubo, S. Yagi, E. Matsubara, Constructing metal-anode rechargeable batteries utilizing concomitant intercalation of Li-Mg dual cations into Mo_6S_8 , J. Mater. Chem. A, 5, 3534-3540 (2017). 査読有
- (2) T. Ichitsubo, S. Okamoto, T. Kawaguchi, Y. Kumagai, F. Oba, S. Yagi, N. Goto, T. Doi, E. Matsubara, "Toward "Rocking-chair type" Mg-Li Dual-salt Battery", J. Mater. Chem. A, 3, 10188-10194 (2015). 査読有
- (3) ロッキングチェア型 Mg-Li デュアルソルト蓄電池研究：イオン液体を用いた電極

材料研究

市坪 哲, 李 弘毅, 下川航平, 八木俊介, 松原英一郎

溶融塩および高温化学, 60(1), pp.16-22

(2017). 査読無

[学会発表] (計 1 件)

- (1) H. Li, S. Yagi, Y. Kumagai, F. Oba, E. Matsubara, and T. Ichitsubo, "Feasibility of Metal-Anode Rechargeable Battery: Toward "Rocking-Chair" Type Mg-Li Dual-Salt Batteries", PRiME2016, Oct. 2-7 (2016), Hawaii, USA.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市坪 哲 (Tetsu Ichitsubo)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号： 40324826

以上