

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630382

研究課題名(和文)高エネルギー・高出力密度を有する二塩蓄電池の開発

研究課題名(英文)Dual-salt storage battery showing high energy/power density

研究代表者

市坪 哲 (Ichitsubo, Tetsu)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40324826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：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ので、多価金属電池系の多様性が極めて少ない。そこで本研究では、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という新しい蓄電池の概念を提案した。ここで提案する二塩蓄電池は、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たものである。リチウム電池用正極とマグネシウム金属負極を用いたダニエル型の二塩蓄電池を試作し、安定に充放電ができることを示した。よりエネルギー密度の向上を目指すため、マグネシウムイオンを収納することが可能なシェブレル化合物を用いた電池系も提案した。

研究成果の概要(英文)：In general, there are few cathode materials that can accommodate polyvalent cations, which leads to the lowering of the versatility of the polyvalent-metal storage battery. In this study, we have proposed a new concept of storage battery, i.e., dual-salt battery, which employs polyvalent metal (such as magnesium) as an anode material. The present dual-salt battery combines the cathode materials for Li ion batteries (or sodium ion batteries) with the polyvalent metal anode materials. We have fabricated a Daniell-type test cell using the cathode material (LiFePO₄) for LIBs and Mg metal anode, and confirmed that such a battery can be discharged and charged stably. In order to enhance the energy density, we have tested whether the Chevrel compounds can accommodate both Mg and Li cations. Thus, the dual-salt storage batteries have been examined by various combination of cathode and anode materials.

研究分野：電極材料組織学

キーワード：リチウムイオン電池 デンドライトフリー マグネシウム金属 多価金属

1. 研究開始当初の背景

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。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、サイクル特性が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。また正極においても、現在携帯用電子機器で使用されているLiCoO₂系の正極は、過充電による危険性などがあり、車載用電池としての採用を見送られている。実際に米国では、安全を重視してエネルギー密度を犠牲にしてLiFePO₄正極を採用しているのが現状である。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。注目を集める理由は、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。

2. 研究の目的

我々は、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、マグネシウム蓄電池用正極材料の開発を行ってきた。開発目標は、あくまで車載用マグネシウム蓄電池用正極開発であるが、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非常に難しい。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、この開発経緯で請者が独自に見出した「二塩蓄電池」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、本研究を提案するに至った。

3. 研究の方法

二塩蓄電池は、二種類の塩(例えばMg塩とLi塩)を電解液に溶かした電解液を用いて、Mg負極およびLi/Mg用電池の正極を使用する電池である。図1に示すように、まずはダニエル電池型の二塩電池の基礎研究を行い、最終的にはシェブレル化合物を用いた二塩蓄電池開発に挑戦する。

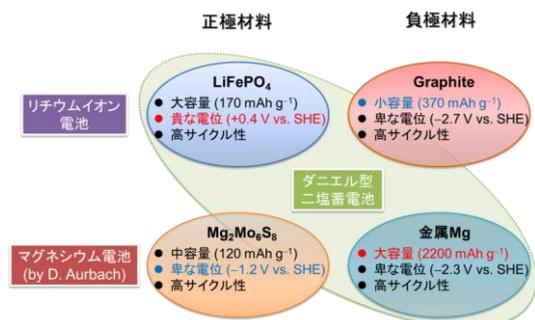


図1 LIB, Mg蓄電池およびダニエル型二塩蓄電池。

ここで、二塩蓄電池系にチャレンジする理由を簡単に述べる。何よりも重要なことは、Liイオンを含んでいたとしても、電析形態がスムーズなPlatingが可能である、ということである。図2に、以前の我々の研究において、THF系グリニャール試薬にLiBF₄で調整した二塩電解液中で-0.5 V vs. Mg/Mg²⁺, -1.5 V vs. Mg/Mg²⁺の電位で保持することで得られた電析物のSEM像およびXRDプロファイルを示す。電析物は両者の電位においてもデンドライト成長せず、緻密な構造をしている。また、XRDプロファイルよりMg(-Li)合金が電析したことが分かる。ここで、LiとMgのRedoxポテンシャルの差は約0.7V程度であるとすると、後者の電位ではLi金属の電析は起こっていると考えられる。にもかかわらず、二塩電解液中でMg-Liの溶解・電析が可能であり、その電析形態はデンドライトではないことが分かる。このため、二塩系では「金属負極」を用いることが期待できる。そこで、本研究では、電析形態や電析過程について電解液の多様性を検討する。また、電解液については、これまでに報告されている種々の電解液を検討する。

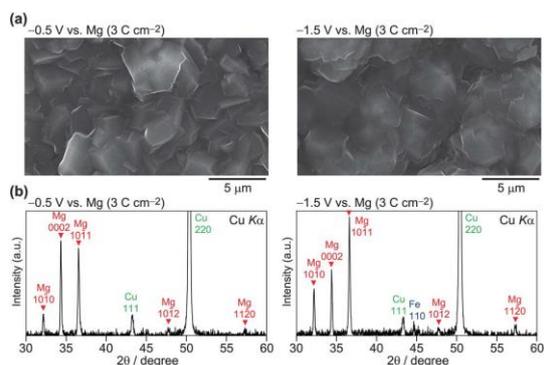


図2 グリニャール試薬とLiBF₄の二塩電解液系におけるCu箔上の電析形態とX線回折。

正極については、図3に示すように、多種多様な組み合わせが可能となり、また取り出せる起電力も正極と負極金属の組合せによって様々に決まる。ここではインターカレーションが可能でLiイオンを一価金属イオンとして選択し、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負極の可能性を探る。リチウム系正極ではLiCoO₂やLiFePO₄などを用い、電解液の電位窓と比較しながら、電位窓に入る範囲の正極と組み合

わせ、電池の最適な構成を行い、各極のサイクリックボルタンメトリ測定、バッテリーサイクル試験などの電気化学実験を行った。

もう一つの応用として、正極に Mg 電池用正極を用いることを検討する。その理由は、単に Mg イオン電池として働かせるよりも、Li イオンが存在する方がエネルギー密度および出力密度において有利であると考えているからである。基本的に Mg イオンが挿入できる正極は、Li イオンも挿入可能である可能性が高く、一価のカチオンが挿入できることにより、固体内拡散が速くなり、電池としては出力密度を稼ぐことができると考えられる。つまりこれまでのマグネシウム電池において最大の欠点と考えられてきた Rate Capability の低さが、抜本的に改善されることが予想できる。そこで、現状存在するシェブレル化合物を使って二塩蓄電池を試作する。

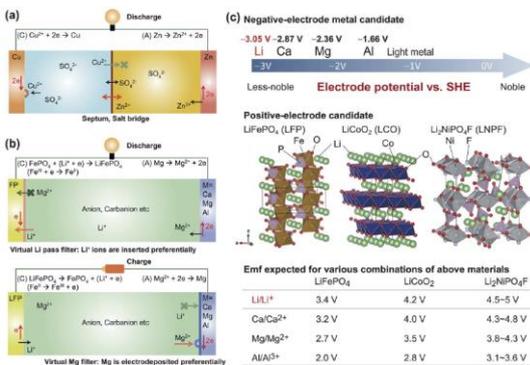


図3 二塩蓄電池の概念図および正極候補

4. 研究成果

グリニャール試薬系の二塩電解液中では、Mg の溶解・電析が可能であることが分かった。そこで、実際に LiFePO₄ を正極活物質に、金属 Mg を負極活物質に用いた電池を組み、その電池特性を評価した。始めに、完全に Li が脱離した FePO₄ の二塩電解液中での放電挙動を調査した。

FePO₄ はリチウムイオン電池系であらかじめ充電を行うことにより作製した。1/10 C の C レートで定電流試験を行い、カットオフ電位は 3.7 V vs. Li/Li⁺ とした。充電容量は 165 mAh/g であった。得られた FePO₄ 正極と金属 Mg 負極を用い、電解液には二塩電解液を使用して電池を作製し充放電試験を行った。1/10 C の C レートで定電流試験を行い、カットオフ電位は充電時には 3.0 V vs. Mg/Mg²⁺、放電時には 1.3 V vs. Mg/Mg²⁺ とした。また、充電時には、本電解液では酸化分解が起こるため、完全に Li を脱離した理論容量である 170 mAh/g の電気量が流れた際も充電試験を終了した。図4に FePO₄/電解液/Mg 負極の充放電曲線を示す。充電時・放電時ともに正極の電位に 2.5 V vs. Mg/Mg²⁺ 近傍（つまり、3.2 V vs. Li 程度）で電位平坦部が観測されたことから、LiFePO₄ の充放電が行われていると考えられる。負極の電位が充電時・放電時ともに 0 V vs. 近傍であるため、負極では Mg の電析・溶解が進行していると考えられる。

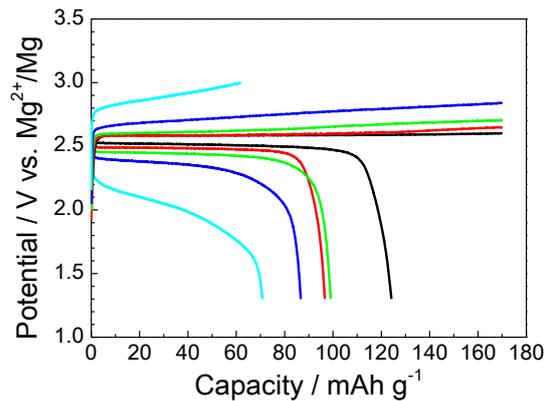


図4 LiFePO₄ 正極と Mg 金属を使った二塩蓄電池の充放電曲線のサイクル特性

次に、ダニエル型二塩蓄電池の電池性能について考察する。同じ正極活物質を用いて、正極活物質と負極活物質のみからなる仮想的電池を作製した場合のリチウムイオン電池とダニエル型二塩蓄電池のエネルギー密度を比較する。リチウムイオン電池の方が電池電圧は高いが、ダニエル型二塩蓄電池の方が負極活物質の比容量は大きい。このことから、正極活物質の電極電位が高く、比容量が大きい場合、ダニエル型二塩蓄電池の方が高いエネルギー密度をもつ。

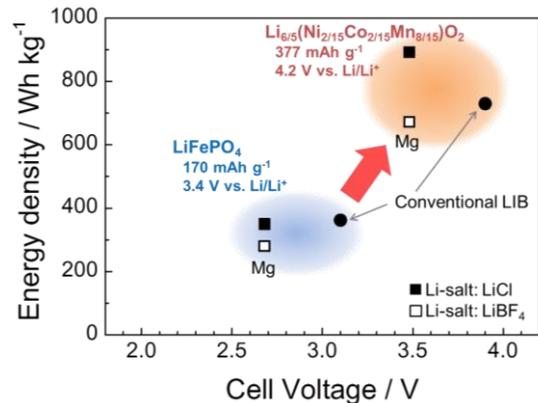


図5 ダニエル型二塩蓄電池とリチウムイオン電池のエネルギー密度

図5に LiFePO₄ と固溶体系正極材料 Li_{6/5}(Ni_{2/15}Co_{2/15}Mn_{8/15})O₂ を正極材料に用いた場合のリチウムイオン電池とダニエル型二塩蓄電池の理論エネルギー密度を示す。固溶体系 Li_{6/5}(Ni_{2/15}Co_{2/15}Mn_{8/15})O₂ の比容量は 377 mAh/g、平均反応電位 4.2 V vs. Li/Li⁺ と、比容量が大きく、電極電位の高い活物質として近年注目を集めている。なお、ダニエル型二塩蓄電池では電解液にリチウム塩を加える必要があるため、充放電に必要なリチウム塩の重量も正極の比容量に加えて計算を行う必要がある。リチウム塩は LiBF₄ の他に LiCl を用いた場合についてもエネルギー密度の試算を行った。図5から、LiFePO₄ を正極に用いた場合は、ダニエル型二塩蓄電池よりリチウムイオン電池 (LIB) の方がエネルギー密度は高くなるが、比容量が大きく電極電位の高い正極活物質を用い、分子量の小さいリチウム塩を選ぶことによってダニエル型二

塩蓄電池がリチウムイオン電池を超えるエネルギー密度を有する可能性がある。このようにダニエル型の二塩蓄電池の多様性と高エネルギー化は両立できる可能性があることが分かった。

次に、電解液として LiTFSA/MgTFSA₂/トリグライム(G3)系を用いた場合の結果を示す。まずは、電析形態について実験結果を述べる。0.5 M Li(TFSA) / G3 電解液で CVA 実験を行い、Li の電析形態を FE-SEM を用いて観察した。CVA 実験では、電析物を収集する集電体として Cu 箔を作用極に用いた。電位を OCV から 50 mV s⁻¹ の速度で -0.5 V vs. Li⁺/Li in RE まで走査し、-0.5 V で電位を保持した。約 1 mAh cm⁻² まで電流を流したところで CVA 実験を中止し、電析物が付着した Cu 箔集電体を THF で洗浄した後、トランスファーベッセルに入れ、FE-SEM を用いて、電析物の形態を観測した。電析物の SEM 像を図 6 に示す。電析した Li はとがった形状で成長し、電析物は全体的に繊維状になっている。この形態の Li は負極から落ちやすく、とがった部分は正極と負極を隔てるセパレータを貫通し、短絡を生じる恐れがあるため、負極に使用することができない。

0.5 M Mg(TFSA)₂ & 0.5 M Li(TFSA) / G3 電解液中で -0.5V vs Li で CVA 実験を行い、約 5 mAh cm⁻² まで電流を流した後、集電体 Cu 箔を THF で洗浄し、電析物の形態変化を FE-SEM で観察した。SEM 像を図 7 に示す。電析物は円滑であり、デンドライト形成が起こらないことを実証した。

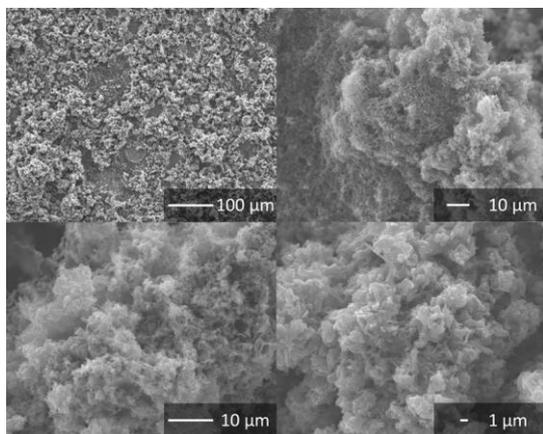


図 6 0.5 M Li(TFSA) / G3 電解液中の電析形態
WE: Cu foil CE: Li RE: Li⁺/Li in RE
-0.5 V vs. Li⁺/Li in RE 電位保持

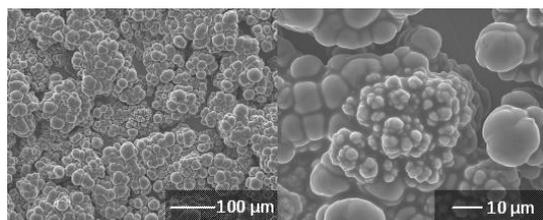


図 7 0.5 M Mg(TFSA)₂ & 0.5 M Li(TFSA) / G3 電解液中の電析形態
WE: Cu foil CE: Mg RE: Li⁺/Li in RE
-0.5 V vs. Li⁺/Li in RE 電位保持

0.025 M Mg(TFSA)₂ & 0.475 M Li(TFSA) / G3 電解液中 CVA 実験を行い、約 1 mAh cm⁻² まで電流を流した後、電析物が付着した Cu 箔を THF で洗浄し、FE-SEM で電析物の形態を観察した。電析物の SEM 像を図 8 に示す。Mg²⁺:Li⁺=1:19 の電解液中の電析物は円滑な丸い形状の結晶粒がほとんど見えないが、Li イオンのみの場合と比較して、結晶全体が平滑であり、Mg イオンとの合金電析によるデンドライト成長の抑制効果を観測することができた。

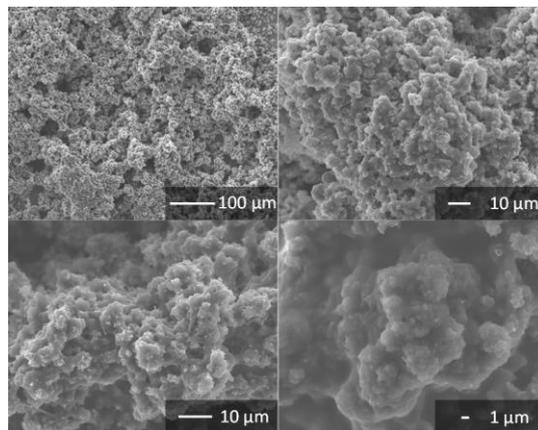


図 8 0.025M Mg(TFSA)₂ & 0.475 M Li(TFSA) / G3 電解液中の電析形態
WE: Cu foil CE: Mg RE: Li⁺/Li in RE
-0.5 V vs. Li⁺/Li in RE 電位保持

TFSA/G3 電解液中で、Mg イオンと Li イオンが同時に存在する場合のシェブレル化合物正極におけるカチオンの挿入・脱離挙動を調査するため、0.5 M Mg(TFSA)₂ & 0.5 M LiTFSA / G3 電解液中で CV 実験を行った。実験結果を図 8 に示す。CV 曲線では、挿入・脱離のピークが二対観測することができる。Li 電解液中のみの CV 曲線に比べ、ピークはブロードになる。特に高電位側の脱離ピークは非常にブロードであり、Mg イオンの脱離ピークの形と似ている。Li 電解液中の実験では、Li イオンは高い挿入・脱離速度が観測されたことから、このようなピークのブロードニングは Mg イオンの影響であると考えられる。

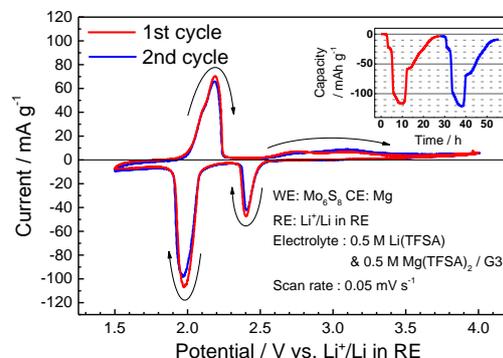


図 8 Mg/Li 二塩電解液中のシェブレル化合物の CV 曲線

Mg イオンと Li イオンの挿入・脱離挙動を調査するため、CV 実験と同じ構成のビーカーセルを用いて 1/20 C で定電流放電実験を行い、放電

中の正極組成変化を ICP-MS 分析で測定した。定電流放電実験の結果を図 9 に示す。2.45 V と 2.1V の付近で、放電曲線に 2 つの電位平坦部があることから、Mg/Li 二塩電解液中の放電は主に 2 段階の反応が存在していることがわかった。放電中の組成変化を調査するため、2 つの平坦部から電位が降下するところにカットオフ電位を設定し、2.3 V と 1.8 V まで放電したサンプルの組成を ICP-MS 分析で測定した。2.3 V まで放電したサンプルには Mg イオンと Li イオンが約 1:10 の原子数比で挿入していることがわかった。驚いたことに、少量ではあるが Mg イオンの挿入が約 2.5V vs Li/Li⁺ (~1.8V vs Mg/Mg²⁺) という高電位で起こったことを意味する。2.3 V までの放電容量は理論容量の約 1/4 であり、Mo₆S₈ には電荷 1 個分に相当するイオンが挿入していると考えられる。1.8 V でカットオフしたサンプルはほぼ満容量まで放電しており、ICP 分析の結果から Mg イオンと Li イオンはほぼ 1:1 の原子数比で挿入していることがわかった。この場合も、2.2V vs Li/Li⁺ (~1.5V vs Mg/Mg²⁺) で Mg イオンの挿入が起こっている。カチオン量を化学式に変換すると、組成は Mg_{1.27}Li_{1.27}Mo₆S₈ であり、一価イオンに換算して (1.27×2)+1.27=3.81 個分のイオンが挿入していることになる。Mo₆S₈ の理論容量では、電荷 4 個分のイオンが挿入できるため、ICP の測定結果と放電実験の結果がほぼ一致していると考えられる。

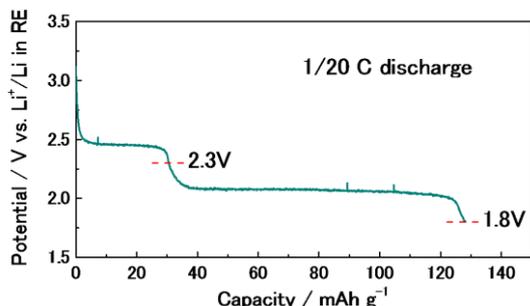


図 9 Mg/Li 二塩電解液中の定電流放電曲線
WE: Mo₆S₈ CE: Mg RE: Li⁺/Li in RE
Electrolyte: 0.5 M Mg(TFSA)₂ & Li(TFSA) / G3

以上のように、本研究では、Mg イオンと Li イオンを蓄積できる正極材料と、デンドライト成長を抑制する可能性がある Mg-Li 合金負極とを用い、Mg/Li 二塩電解液を使用する二塩蓄電池の実現可能性を探索した。

まずは、LIB 用正極を用いたダニエル型の二塩蓄電池の可能性について検討した。高い電位および容量を有する正極を使う場合には、LIB のエネルギー密度を凌ぐ可能性があることが明らかとなった。また、室温で唯一 Mg イオンが高サイクル性で挿入・脱離可能と報告されているシェブレル相化合物 Mo₆S₈ を用いた実験も行った。Mg/Li 二塩電解液中で Mo₆S₈ の電極特性及び Mg イオンと Li イオンの挿入・脱離挙動を評価した結果、Mg イオンと Li イオンの協同挿入によって、Mg イオンのみの場合と比べ、Mg イオンの挿入にかかる過電圧が降下し、活物質 Mo₆S₈ の内部への固相内拡散速度が向上する

ことがわかった。

負極に関しては、Mg イオンと Li イオンの割合が異なる Mg/Li 二塩電解液中で電析実験を行い、Mg イオンと Li イオンの合金電析によるデンドライト成長の抑制効果を考察した。その結果、Mg イオン/Li イオンの比が低い二塩電解液でも、平滑な電析組織を得られた。したがって、Mg イオンと Li イオンの割合を制御することによって、デンドライト電析しない Mg-Li 金属負極を使用する蓄電池構築が可能と考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

論文は現在執筆中である。

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mdsgn.mtl.kyoto-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

市坪 哲 (Tetsu Ichitsuho)

研究者番号：40324826

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻
准教授

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：