

次世代蓄電池技術研究開発

— 金属蓄電池の開発 —

栗原英紀*

Development of Next-Generation-Battery

— Development of Metal Rechargeable Battery —

KURIHARA Hideki*

抄録

マグネシウム金属蓄電池の開発においては、ラミネートセルがサイクル劣化する原因の1つがアルミニウムの溶解であることを見出し、新たにステンレスラミネートセルを開発した。また、高性能蓄電池の要望に応じたリチウム金属電池の開発においては、電解液に酸化マグネシウムを添加することによりサイクル劣化が抑制されることを見出した。

キーワード：マグネシウム蓄電池，ラミネートセル，リチウム金属電池，デンドライト

1 はじめに

電動車両の普及や自然エネルギー利用システムの進展により、蓄電池の高性能化が求められている。こうした背景の中、リチウム (Li) 金属およびマグネシウム (Mg) 金属は高い理論容量を有することから¹⁻³⁾、次世代蓄電池材料の一つとして挙げられている。ただし、いずれの金属も二次電池を構成するには課題があり、実用化されていない。

Mg金属を用いた蓄電池には正負極、電解液いずれにも課題があった。近年、これらを解決する要素技術について種々の研究成果が報告されている⁴⁻⁸⁾。これまでに我々は、硫黄またはアンモニウムイオンをドーブしたバナジウム酸化物からなる正極⁹⁻¹⁶⁾、銅を添加したMg合金 (MgCu) の負極¹⁷⁻¹⁹⁾ および無水コハク酸を添加した電解液²⁰⁻²⁴⁾を開発し、これらの材料で構成したMg金属蓄電池を提案してきた²⁵⁾。昨年度は、電池形状で主流であるラミネートセルを構築した²⁶⁾。

本年度は、マグネシウム金属電池の開発におい

て、MgCuの量産化の検証とラミネートセルの改良を検討した。サイクル劣化が生じる要因の1つにラミネートおよび集電箔で用いられるアルミニウム (Al) が溶解することを見出し、この解決を図った。

一方、リチウムイオン電池を凌駕する高性能蓄電池の要望があり、これに応じるため、リチウム金属電池の開発を行った。Li金属は、充電時にLi金属が針状に析出する (デンドライト)。これにより短絡が生じて、サイクル劣化や過充電が起こり、炎上する危険性がある。このデンドライトの抑制方法の1つとして、Mgと合金化する方法が報告されている²⁾。しかしながら、MgはLiイオン電池用の電解液では不動態化するため、著しいサイクル劣化が生じる³⁾。我々は、Mg金属蓄電池の開発において、環状カーボネートがMgを不動態化させる知見を得た。そこで、環状カーボネートを添加しなければ、不動態化が抑制されると想定し、Mg塩を添加した鎖状カーボネート電解液を用いることにより、この課題解決を図った。

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

2 実験方法

2.1 Mg 金属蓄電池の開発

量産した MgCu の分析は X 線回折 (XRD、リガク製 SmartLab) を用いて行った。電気化学評価は 3 極式ビーカーセルを用いて、定電流印加時の電位測定により行った。作用極に MgCu、対極に活性炭、参照極に Ag 電極、電解液には 0.35 M マグネシウム-ビス-トリフルオロメタンスルホニルアミド、1.4 M 無水コハク酸の N-N ジメチルアセトアミド溶液を用いた。

2.2 Li 金属蓄電池の開発

MgO を添加した電解液は、1 M ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) のジメチルカーボネート (DMC) 溶液に、アルゴン雰囲気中で 0.5 wt% の MgO を懸濁させて作製した (図1)。MgO は 800 °C で 6 時間焼成して脱水したものを用いた。負極は Li 金属箔 (本荘ケミカル製)、正極にはコバルト酸リチウム (LiCoO₂) の Al 箔塗工電極 (ミックラボ製)、セパレーターはポリプロピレン不織布を用いた。電池セルに 2 極式の治具セル (EC フロンティア製、図2) を用いて、電池を構成した。電池の性能評価は 25°C 定温下での定電流充放電試験により行った。カットオフ電圧は 4.2 V から 3.0 V で、充放電レートは正極容量 150 mAhg⁻¹ を 2 時間で充放電した (0.5C)。充放電後の Li 金属の分析は、X 線光電子分光装置 (XPS) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) を用いて行った (本田技術研究所分析)²⁷⁾。



図1 MgO 懸濁電解液



図2 2極式治具セル

3 結果及び考察

3.1 Mg 金属蓄電池の開発

ロール成型により量産した MgCu (日本金属製

造) の外観と充放電後の電子顕微鏡 (SEM) 写真を図3に示す。また、量産 MgCu の XRD パターンを図4に示す。これらの結果から、MgCu はロール成型してもバッチ成型と同様に Mg₂Cu の粒子で形成されることが示唆された。定電流印加時の量産 MgCu の電位挙動を図5に示す。50 サイクル後もフラット電位が維持されており、安定して充放電することが確認された。

次に、Al の溶解を抑制するために、ステンレス (SUS) のラミネートおよび集電箔を用いてラミネートセルを製造した (藤倉コンポジット製造、図6)。SUS を用いてもラミネートセルを構成できることが判明した。



図3 量産 MgCu の外観と充放電後の SEM 像

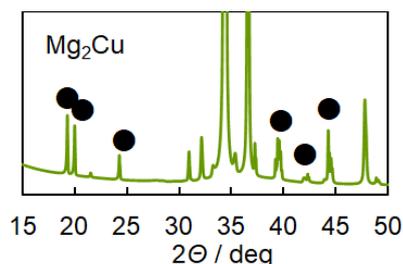


図4 量産 MgCu の XRD パターン

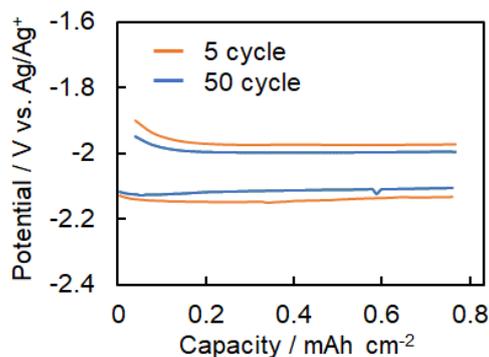


図5 定電流印加時の量産 MgCu の電位変動



図6 Mg 金属蓄電池-SUS ラミネートセル

3.2 Li 金属蓄電池の開発

MgO を添加または無添加の 1 M LiPF₆ / DMC 電解液中での LiCoO₂-Li 金属電池の充放電曲線を図7に示す。MgO 無添加の場合は、充電電圧が上がらずに、放電容量が充電容量に満たない不可逆容量が見られた。これは、短絡が生じているためと推察される。それに対して、MgO を添加した電解液では、充電電圧が上がり、不可逆容量が著しく減少した。不織布セパレーターを用いた Li 金属蓄電池としては、極めて高い容量維持率 (97 % / 100 サイクル) が得られた。

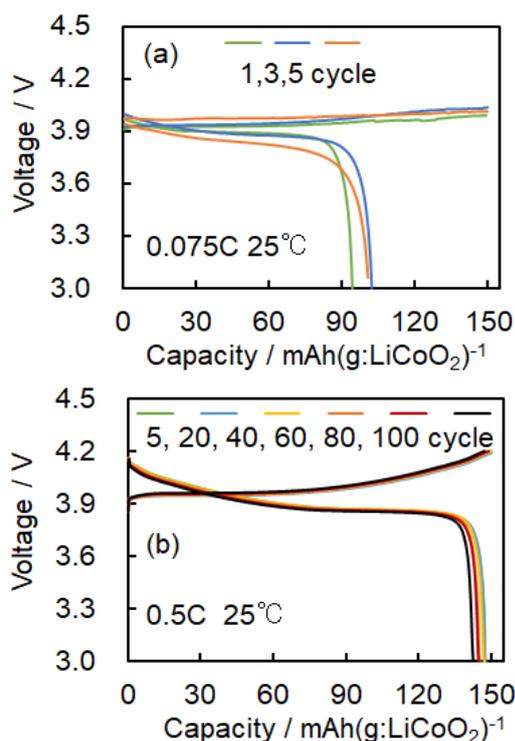


図7 (a) 1 M LiPF₆ / DMC、(b) 1 M LiPF₆ / DMC + 0.5 wt% MgO 電解液中での LiCoO₂-Li 金属電池の充放電曲線

充放電後の Li 金属の SEM 像と EDX 元素マッピング (カーボン) を図8に示す。これらの結果から、MgO 添加により形成される被膜は、そのモフォロジーが変化し、カーボンの割合が低いことが示唆された。また、被膜から Mg は検出されなかった。このことから、Mg 塩添加効果は従来の報告とは異なり、Li と Mg は合金化しないことが示唆された^{27, 28)}。これらのことから、MgO 添加により Li 金属のデンドライト成長が抑制されたのは強いルイス酸である MgO に溶媒 (DMC) が配位して、溶媒の分解が抑制されたためではないかと推察している。添加する Mg 塩の効果とデンドライト抑制メカニズムの解明は検討の検討課題とする。

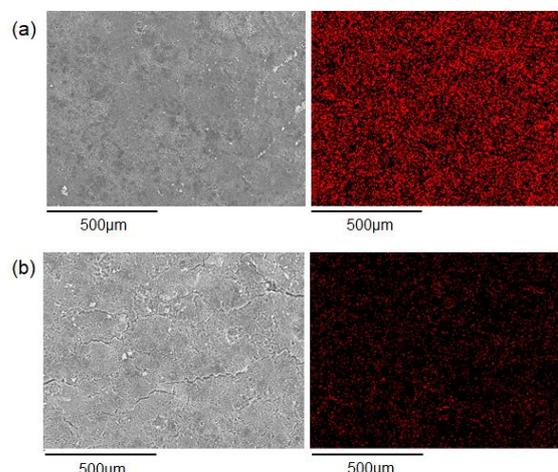


図8 (a) 1 M LiPF₆ / DMC、(b) 1 M LiPF₆ / DMC + 0.5 wt% MgO 電解液中での充放電後の Li 金属の SEM 像と EDX 元素マッピング (カーボン)

4 まとめ

4.1 Mg 金属蓄電池の開発

MgCu はロール成型で量産しても Mg₂Cu 粒子で構成され、高い電気化学活性が得られた。SUS ラミネートセルを開発し、サイクル劣化する原因の1つであるアルミニウムの溶解を抑制した。

4.2 Li 金属蓄電池の開発

高性能蓄電池の要望に応じたりチウム金属電池の開発においては、電解液に MgO を添加することによりサイクル劣化が抑制されることを見出した。

ンター研究報告, 第17巻 (2020).

参考文献

- 1) M. Hattori, et al., *J. Phys. Chem.* **122**-44, 25204-25210 (2018).
- 2) Z. Shia, M. Liua, D. Naikb, J. L. Gole, y electrodes, *J. Power Sources* **92**, 70-80 (2001).
- 3) M. Shimizu, M. Umekia and S. Arai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 1127-1133 (2018).
- 4) Y. Orikasa, et al., *Sci. Rep.* **4**, 5622 (2014).
- 5) Q. D. Truong, et al., *J. Pow. Sou.*, **361**, 195-202 (2017).
- 6) N. Ishida, et al., *Chem. Lett.*, **46**, 1508-1511 (2017).
- 7) D. Aurbach, et al., *Nature*, **407**, 724-727 (2000).
- 8) Y. Gofer, et l., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A257 (2006).
- 9) NEDO次世代高性能自動車用蓄電技術開発成果報告書 (2012).
- 10) M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima, *Electrochem.*, **80**, 421-422 (2012).
- 11) M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013).
- 12) M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima, *Cur. Phys. Chem.*, **4**, 238-243 (2014).
- 13) 特開2011-108478.
- 14) 特開2012-104269.
- 15) 特開2019-053910.
- 16) 第58回電池討論会要旨集3D06.
- 17) WO-A-2020/013327.
- 18) WO-A-2020/013328.
- 19) 第59回電池討論会要旨集1G08.
- 20) 特開2012-150924.
- 21) 特開2017-022024.
- 22) 第57回電池討論会要旨集2D03.
- 23) 第58回電池討論会要旨集3D07.
- 24) H. Kurihara, M. Inamoto, H. Ogasa, *Chem. Lett.*, CL-210072, in press.
- 25) 栗原英紀, 稲本将史, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第17巻 (2019).
- 26) 栗原英紀, 稲本将史, 埼玉県産業技術総合セ

- 27) 第61回電池討論会要旨集2C03.
- 28) 第61回電池討論会要旨集2C02.