

リチウム金属二次電池の開発

栗原英紀*

Development of Lithium Metal Rechargeable Batteries

KURIHARA Hideki*

抄録

本研究は、リチウム金属二次電池を実現するために、高い容量維持率の再現性向上、高温耐性の向上、高容量正極の適用を検討した。フッ化マグネシウム添加電解液を用いることにより高い容量維持率 (95%/50 サイクル) を再現することができた。高沸点溶媒を添加することにより高温 (60 °C) で高い容量維持率 (95% / 50 サイクル) が得られた。また、Li 金属の負荷を増大 (3 倍) しても高い容量維持率 (95 % / 50 サイクル) が得られた。

キーワード：リチウム金属二次電池，フッ化マグネシウム，有機被膜

1 はじめに

リチウム (Li) 金属は最も高いエネルギー密度 (3860 mAhg⁻¹) を有する材料である。しかし、これを用いたLi金属二次電池は容量維持率が低く、さらに、安全性に課題があった。この原因は充電時にLi金属がデンドライト状に析出することにある。この析出したLiが電極から脱落すると、容量維持率の低下につながる。また、さらにLiが成長して正負極間の短絡が生じると、過充電、発火につながる。

近年、カーボンニュートラル、電気自動車の高性能化から電池の高エネルギー密度化が求められている。このため、Li金属二次電池が注目され、種々のデンドライト成長の解決方法が検討されてきた^{1)~4)}。その中の1つに、Liをマグネシウム (Mg) と合金化する方法が報告されている⁵⁾。ただし、Mgが不動態化して、サイクル劣化することが課題であった⁶⁾。我々は、Mg蓄電池の開発において、Mgの不動態化を抑制する方法について検討してきた⁷⁾。その中で、環状カーボネートがMgの不動態化の原因の1つであることを見出した。そして、令和2年度の先端産業創造プロジェクト/次世代蓄電池の開発の中

で、マグネシウム塩 (酸化マグネシウム : MgO) を添加した鎖状カーボネートのみからなる電解液を用いることにより、容量維持率が著しく増大する結果を得た (容量維持率97%/100サイクル)⁸⁾。

しかしながら、次の3つの課題が残されていた。1) 再現性が60%程度で、試作した電池が必ずしも高い容量維持率を発揮できるわけではなかった。2) Li金属二次電池は、Liイオン電池に比べて、原理的に高温耐性が高いと想定される。しかしながら、これまでは低沸点溶媒 (ジメチルカーボネート : DMC 沸点 : 90°C) を用いた評価のみであり、高温耐性を検討していなかった。3) Li金属は、Liイオン電池負極 (グラファイト : 360 mAhg⁻¹) の10倍の容量を有する。このため、この性能を活かすには正負極のマッチングが必要になり、Li金属の負荷増大時の安定性が課題となる。本研究は、この3つの課題を解決してリチウム金属二次電池を実現することを目的とする。

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

2 実験方法

2.1 再現性の向上

MgO 添加電解液は懸濁状態であるため、Li 金属上への分散が不均一となる可能性が考えられる。それに対して、フッ化マグネシウム (MgF₂) はカーボネート溶媒に溶解することが判明した (図 1)。そこで、MgO に代えて MgF₂ を添加した電解液を検討した⁹⁾。負極に Li 金属箔、正極にコバルト酸リチウム (LCO) を塗工したアルミニウム (Al) 箔電極 (10 mg cm⁻²)、セパレーターに不織布セパレーター、電解液に MgF₂ を添加した電解液 : 1.0 M LiPF₆ / EC-DMC (1: 10) + 0.6 wt% MgF₂; EC : エチレンカーボネートを用いて電池を構成し、充放電試験 (25°C、0.2 C (5 時間充放電)) により評価した。また、充放電後の Li 金属表面の分析をレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS) により行った。

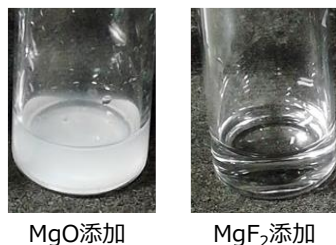


図 1 Mg 塩添加電解液の様子

2.2 高温耐性の向上

高沸点溶媒 (プロピレンカーボネート : PC 沸点 : 242°C) を添加した電解液 : 1.0 M LiPF₆ / PC-DMC (3 : 7) + 0.6 wt% MgF₂ を用いて電池を構成し、充放電試験 (60°C、0.2 C) により評価した。

2.3 正負極マッチング

正極に LCO を厚塗り塗工した Al 箔電極 (30 mg cm⁻²)¹⁰⁾ を用いて電池を構成し、充放電試験 (25°C、0.2 C) により評価した。

3 結果及び考察

3.1 再現性の向上

MgF₂ 添加電解液を用いた場合の 25°C での充放電曲線と容量維持率の再現性を図 2 に示す。95 %

/50 サイクルの高い容量維持率が再現された。また、充放電後の Li 金属表面の元素組成を表 1 に示す。MgF₂ 添加電解液を用いた場合は、汎用電解液を用いた場合に比べて、Mg の割合が増大し、カーボンの割合が低減した。この結果は、Mg に起因する無機被膜が増大し、有機被膜が低減したことを示唆している。図 2 の安定した充放電挙動は、有機被膜の低減により Li イオンの被膜透過抵抗が減少し、 dendrite 成長が抑制されたためであると推察する⁹⁾。

3.2 高温耐性の向上

PC および MgF₂ を添加した電解液を用いた場合の 60°C での充放電曲線を図 3 に示す。97 % / 50 サイクルの高い容量維持率が得られた。この結果から、MgF₂ 添加電解液に高沸点溶媒を添加することにより高温耐性が向上することが示唆された。

3.3 正負極マッチング

厚塗り LCO 電極 (30 mg cm⁻²) および MgF₂ を添加した電解液を用いた場合の 25°C での充放電曲線を図 4 に示す。97 % / 50 サイクルの高い容量維持率が得られた。この結果は、正極容量を 3 倍にした深い充放電でも、すなわち、Li 金属の負荷を増大 (3 倍) しても安定して充放電することを示唆している。

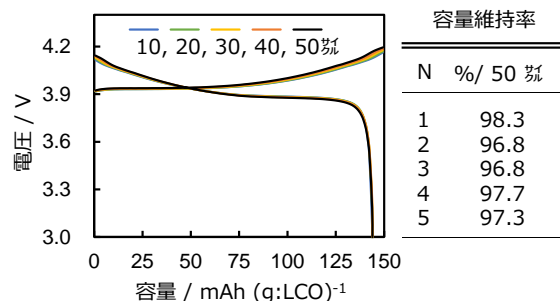


図 2 MgF₂ 添加電解液を用いた場合の 25°C、0.2 C での充放電曲線と容量維持率 ; MgF₂ 添加電解液 : 1.0M LiPF₆ / EC-DMC (1: 10) + 0.6wt% MgF₂

表 1 充電後の Li 金属表面の元素組成

電解液	元素組成/ Mass%			
	Li	Mg	P	C
汎用電解液： 1M LiPF ₆ / EC:DMC (1:2)	61	-	4.8	11.1
MgF ₂ 添加電解液： 1M LiPF ₆ / EC:DMC (1:10) + 0.6wt% MgF ₂	47	47	2.6	0.5

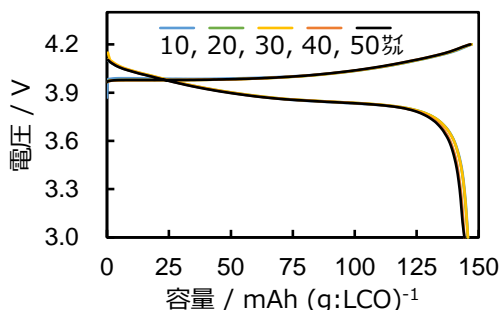


図 3 PC および MgF₂を添加した電解液を用いた場合の 60°C、0.2 C での充放電曲線；
PC および MgF₂添加電解液：1.0M LiPF₆ / PC-DMC (3:7) + 0.6wt% MgF₂

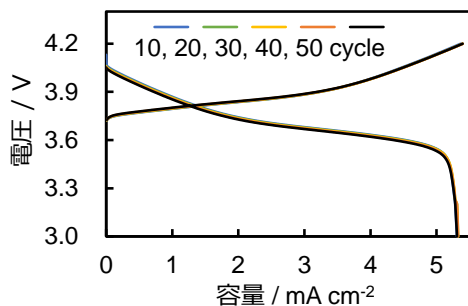


図 4 厚塗り LCO 電極 (30 mg cm⁻²) および MgF₂添加電解液を用いた場合の 25°C、0.2 C での充放電曲線； MgF₂添加電解液：1.0 M LiPF₆ / EC-DMC (1:10) + 0.6 wt% MgF₂

4 まとめ

本研究は、リチウム金属二次電池を実現するために、
(1) 容量維持率の再現性向上、(2) 高温耐性の向上、
(3) 高容量正極の適用を検討した。その結果、以下の結果を得た。

(1) フッ化マグネシウム添加電解液を用いることにより高い容量維持率 (95%/50 サイクル) を再現することができた。

(2) 高沸点溶媒を添加することにより高温 (60°C) で

高い容量維持率 (95%/50 サイクル以上) が得られた。

(3) Li 金属の負荷を増大 (3 倍) しても高い容量維持率 (95%/50 サイクル以上) が得られた。

参考文献

- 1) C.Suna, X. Huang, J. Jin, Y. Lu, Q. Wang, J. Yang, Z. Wen, “An ion-conductive Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃-based composite protective layer for lithium metal anode in lithium-sulfur batteries”, *J. Power Sources*, **377**, 36-43 (2018).
- 2) A. Benítez, D. D. Lecce, Á. Caballero, J. Morales, E. R. Castellón, J. Hassoun, “Lithium sulfur battery exploiting material design and electrolyte chemistry: 3D graphene framework and diglyme solution”, *J. Power Sources* **397**, 102-112 (2018).
- 3) 特開2011-60539.
- 4) 特願2018-073817.
- 5) Z. Shia, M. Liua, D. Naikb, J. L. Gole, “Electrochemical properties of Li±Mg alloy electrodes for lithium batteries”, *J. Power Sources* **92**, 70-80 (2001).
- 6) M.Shimizu, M. Umekia and S. Arai, “Suppressing the effect of lithium dendritic growth by the addition of magnesium bis (trifluoromethanesulfonyl)-amide”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 1127-1133 (2018).
- 7) 栗原英紀、稲本将史、本多敦、新井善行、“マグネシウム合金負極に及ぼす無水マレイン酸溶液の影響”, 第 60 回電池討論会要旨集, 3C15.
- 8) 栗原英紀、小笠博司、“マグネシウム塩添加鎖状カーボネート電解液によるリチウム金属電池のサイクル性能向上”, 第 61 回電池討論会要旨集, 2C03.
- 9) 栗原英紀、小笠博司、“フッ化マグネシウム添加によるリチウム金属負極のサイクル特性向上”, 第 62 回電池討論会要旨集, 2B04.
- 10) サポイン成果報告書「電池の大容量化、充放

電速度の高速化及び高サイクル特性並びに
低コスト化を目的とした、アルミニウム繊維
を集電体として用いた革新的リチウムイオ
ン電池の開発」 (平成 28 年～30 年) .