

水系リチウム-塩化ニッケル水溶液
二次電池の実用化研究

令和4年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

梶田 幹人

目次

第一章 序論

1-1	はじめに	・ ・ 4
1-2	水溶液系リチウム-金属二次電池	・ ・ 5
1-3	水溶液系リチウム-金属塩化物二次電池	・ ・ 5
1-3	先行研究によるエネルギー密度の試算	・ ・ 7
1-3	本研究の目的	・ ・ 8

第二章 実験

2-1	$\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ (LAGTP)- TiO_2 -LiCl-epoxy 膜の作製	・ ・ 11
2-1-1	LAGTP 粉末の合成	
2-1-2	LAGTP- TiO_2 テープキャスト膜の作成	
2-1-3	LAGTP- TiO_2 -LiCl-epoxy 膜の作成	
2-2	有機電解液と正極電解液の調整	・ ・ 14
2-2-1	有機電解液 LiFSI-DX- DME (1:2 v/v)の調製	
2-2-2	正極電解液(sat.NiCl ₂ + sat.LiCl aq.)の調製	
2-3	正極集電体の作製	・ ・ 15
2-3-1	白金電極の作製	
2-3-2	Ni-S 電極の作製	
2-4	材料に対する各評価と測定セルの構成	・ ・ 16
2-4-1	イオン導電率測定	
2-4-2	LAGTP の水透過性試験	
2-4-3	AC インピーダンス測定による LAGTP の安定性試験	
2-4-4	X 線回折パターンによる LAGTP-T の NiCl ₂ -LiCl 水溶液中での安定性	
2-4-5	CV 測定での正極電極反応の評価	
2-5	フルセルでの各電気化学測定と測定セルの構成	・ ・ 20
2-5-1	各種フルセルの構成と作成方法	
2-5-2	定電流充放電での電池性能評価	
2-5-3	定電流放電でのフルセル評価	
2-6	各種測定について	・ ・ 23
2-6-1	AC インピーダンス測定による電池性能評価	
2-6-2	XRD 測定	
2-6-3	SEM 観察および EDX 測定	

2-7 使用した試薬一覧	・ ・ 25
--------------	--------

第三章 結果と考察

3-1 固体電解質(LAGTP-10 wt.% TiO ₂ -3 wt.% LiCl-epoxy)の評価	・ ・ 27
3-1-1 LAGTP 粉末の X 線回折測定(XRD 測定)	
3-1-2 固体電解質のイオン導電率測定	
3-1-3 固体電解質の水不透過性試験の結果	
3-1-4 正極水溶液中における固体電解質の安定性試験	
3-1-5 三極セルによる CV(サイクリックボルタンメトリー)測定	
3-2 水溶液系リチウム-NiCl ₂ 二次電池の特性評価	・ ・ 32
3-2-1 水溶液系リチウム-NiCl ₂ 二次電池の概要	
3-2-2 Swagelok – type cell の電流電圧曲線とセルのインピーダンス	
3-2-3 Swagelok – type cell の 1.0 mA cm ⁻² での充放電特性	
3-2-4 Swagelok – type cell の充放電時間 1 h で電流密度を変化させたサイクル試験	
3-3 セル過電圧抑制の施策	・ ・ 39
3-3-1 負極 Li 金属に KW PE を採用したセルの検討	
3-3-2 Ni-S 集電体	
3-3-3 Ni-S の作製と SEM, EDX による表面観察	
3-3-4 集電体 Ni-S を用いたセルの充放電電位とインピーダンス測定結果	
3-3-5 SnCl ₂ を混合させた正極電解液を用いたセルの評価	
3-3-6 集電体に Ni-S、負極に KW PE を用いた水溶液系リチウム-NiCl ₂ 二次電池	
3-4 Pouch-type cell を用いた水溶液系リチウム-NiCl ₂ 二次電池の特性評価	・ ・ 47
3-4-1 Pouch-type cell を用いた放電試験	
3-4-2 Pouch-type cell を用いた電流電圧曲線	
3-4-3 Pouch-type cell を用いたサイクル特性	

第四章 総括	・ ・ 51
--------	--------

第五章 参考文献	・ ・ 54
----------	--------

第六章 謝辞	・ ・ 57
--------	--------

第一章 序論

1-1 はじめに

近年、地球温暖化やエネルギー資源の枯渇などの深刻な環境問題が発生し注目を集めている。その代表的な要因として内燃機関車等があげられる。内燃機関車は主に石油などのエネルギー資源を用い、人々の移動手段として欠かすことのできないほど世界中で普及しているが、走行中に排出する排気ガスに二酸化炭素 (CO₂) や窒素酸化物 (NO_x) などが含まれ、地球温暖化に大きな影響を及ぼしている。このような問題に対応するため内燃機関車に代わる環境に優しい自動車として電気自動車(EV)に注目が集められている。

現在の電気自動車 (EV) 用電池は負極に炭素、正極に LiCoO₂ で代表されるリチウム金属酸化物、非水溶液電解質で構成されるリチウムイオン電池が広く用いられている。しかし、その理論エネルギー密度は約 387 Wh/kg (電極重量基準) とガソリンエンジンの 1700 Wh/kg に比べ 1/4 以下である^[1]。実用電池のエネルギー密度は、小型電池では理論エネルギー密度の約 1/2 が達成されているが、EV 用の大型電池では 1/3 程度である。現在の普及型の EV ではその航続距離は内燃機関の自動車に比べ 1/2 以下であり、また充電に長時間を要するので EV の普及には電池のエネルギー密度および出力密度の向上が緊急の解決すべき課題である。そのため、リチウムイオン電池に代わる新たな電池の研究が盛んに進められている。具体的にはリチウム-空気二次電池、リチウム-硫黄電池などが挙げられる。

非水系リチウム-空気二次電池の理論エネルギー密度は約 3,500 Wh kg⁻¹、水系では 1,910 Wh kg⁻¹、リチウム硫黄電池では 2567 Wh kg⁻¹ と計算されている^[2]。いずれもリチウムイオン電池の理論エネルギー密度よりはるかに高い値を示しており、ポストリチウムイオン電池として期待されているが、非水系リチウム-空気電池では過電圧が大きいために高出力が得られないことや水系リチウム-空気電池では固体電解質セパレーターや保護電解質層を必要とする複雑な構造などのデメリットが考えられる。この問題より、我々の研究グループでは新たな電池構成を検討し、高エネルギー密度かつ高出力が期待できる水溶液系リチウム-金属二次電池に着目した。

1-2 水溶液系リチウム-金属二次電池

リチウムイオン電池に代わる電池として負極をリチウム金属、正極を水溶液系レドックスカップルとした高出力密度の新規二次電池 (充電式電池) が Goodenough ら^[3]および Byon ら^[4]によって提案された。これらの水系リチウム電池はリチウム複合負極、水溶液系正極および、水に安定なリチウムイオン導電性固体電解質から構成され、現在様々な研究者の報告例がある^[5]。これらの電池は従来のリチウムイオン電池と比較して高い出力特性を有するが、面積当たり容量が低い。Goodenough らが提案した水系リチウム電池は、水に安定な NASICON 型リチウムイオン伝導性固体電解質 Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ (LATP)によって分離された

リチウム負極と $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ レドックス対水溶液からなっている。また、Byon らは I_3^-/I^- レドックス対を使用する電池を提案している。これら 2 つの電池も高いレート特性を示すが、理論エネルギー密度がリチウムイオン電池相当しか期待できない。そのため、電気自動車にこのような水溶液系リチウム二次電池を使用するためには更なる新しい電池系の探索が必要になる。

1-3 水溶液系リチウム-金属塩化物二次電池

1-2 より Goodenough らが示した $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ レドックス対の理論エネルギー密度が小さいが、レドックス対の選択次第で高エネルギー密度でかつ高出力な電池になる可能性がある。私たちの研究グループでは水系リチウム電池の一つとして以下のような構成の水に溶ける正極を用いた新しいリチウム二次電池を提案した^[6,7]。

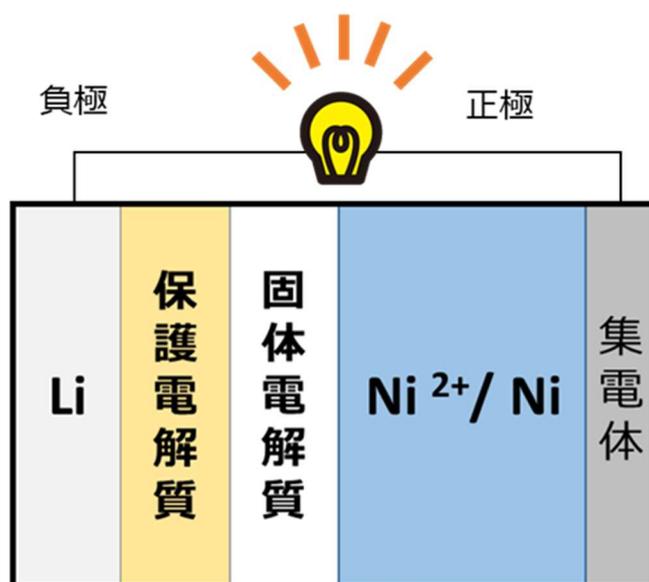


図 1-3 (a) 水に溶ける正極を用いた新しいリチウム二次電池のセル構成

この電池は負極にリチウム金属、正極には水に溶かした水溶性金属塩化物から構成される。リチウム金属負極は 3861 mAh g^{-1} の高い理論容量に加え、低い標準電極電位 (-3.045 V vs. NHE) を示し、エネルギー密度が大きくなる点から採用している。リチウム金属は水と触れると反応してしまうことから、直近の研究により、開発された水に安定で室温において高いイオン導電率を示す NASICON 型の固体電解質 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ (LAGTP)-10wt% TiO_2 -3wt.% LiCl-epoxy (以下 LAGTP-T と略称) で仕切りをし、リチウム金属を保護する^[6]。しかし、この固体電解質(LAGTP-T)は、水には安定であるがリチウム金属と触れると LAGTP-T 中の Ti が還元されてしまい構造が壊れてしまう。そこで、リチウム金属と固体電解質の

間に有機電解液を使用し、固体電解質を保護した。有機電解液は Li(FSO₂)₂N (LiFSI)-1,4 dioxolane(DX)-1,2 dimethoxyethane(DME) (1:2 v/v)を使用した(以後 LiFSI - DX:DME(1:2)と略称)。この電解液はリチウム金属と安定であり、リチウムデンドライトを抑制するとの報告があるので今回選定した¹⁸⁾。正極電解液は金属塩化物の飽和の溶液と塩化リチウムの飽和の溶液を 1:1 の体積比で混合したものをを用いている。利用する電池反応のイメージ図を図 1-3 (b)に示す。これまでの各種金属塩化物について検討した結果 NiCl₂が最も高いエネルギー密度が期待できるので選択した。

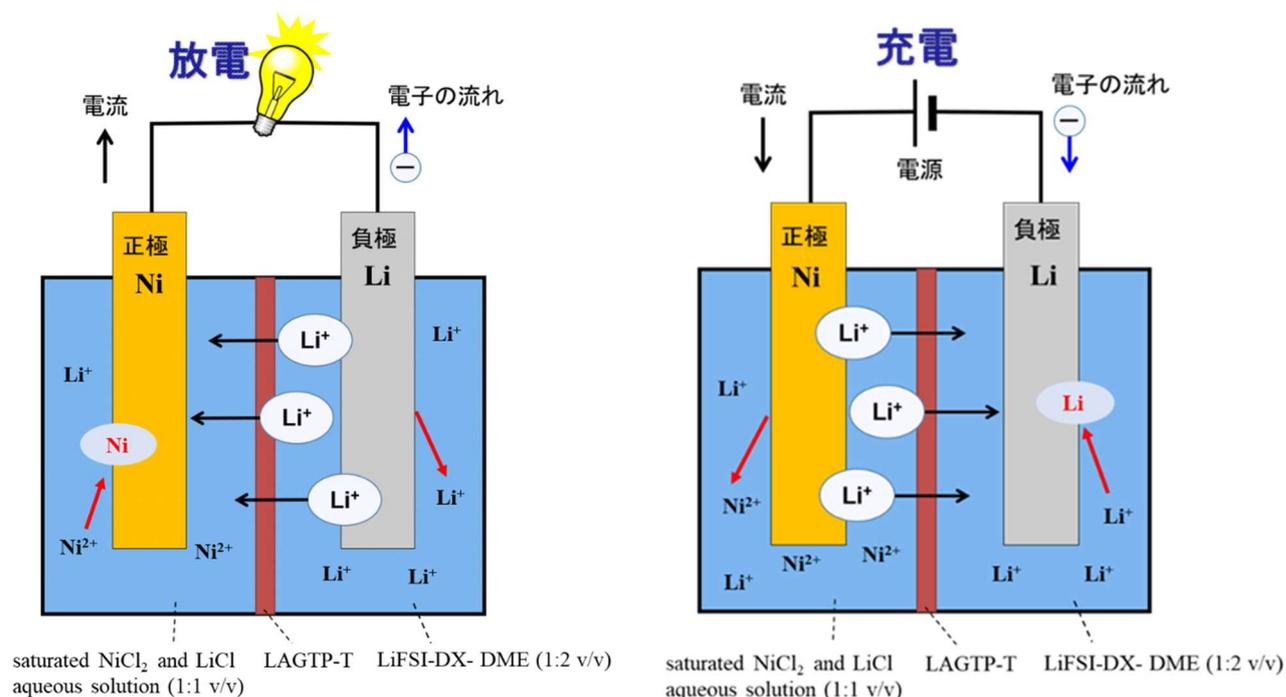
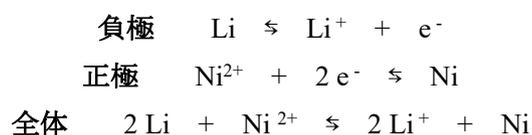


図 1-3 (b) 充放電時における電池反応

今回提案する電池反応は金属の溶解析出によって成立し、以下のような反応である。



放電時は負極のリチウム金属はリチウムイオンとして有機電解液中に溶けていき、電子を放出する。正極では水溶液中のニッケルイオンが電子を受け取り、正極のニッケル箔の上に析出する。充電は放電と反対の反応が起こる。

また、電池として正極電解液は以下のようなメリットが考えられる。

1. 電解液の選択次第で高出力かつ高エネルギー密度電池の可能性はある。
2. 水溶液を正極に用いることから液抵抗の軽減化が期待出来、高出力が期待される。
3. リチウムイオン電池のようなインターカレーション(挿入脱離)反応とは異なり、電池反応に関わってこない導電助剤などが不要であるため、エネルギー密度の低下が抑制される。
4. 極めて高い面積容量が期待できる

1-4 先行研究によるエネルギー密度の試算

先行研究の充放電試験などの結果から予想される本電池系(SnCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2)とリチウムイオン電池(C/LiCoO_2)の重量エネルギー密度と面積当たりの電池容量の関係を図 1-4 に示した。

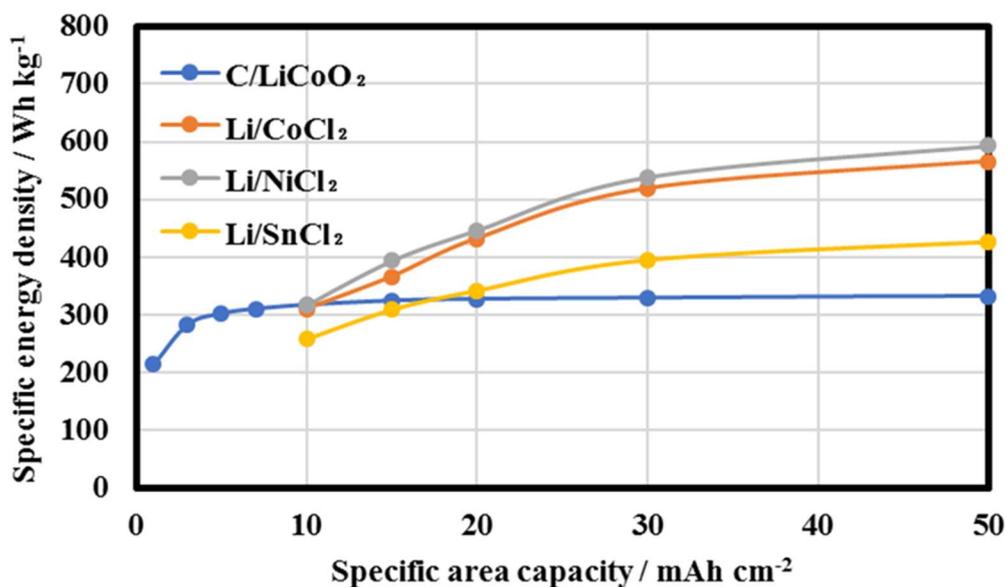


図 1-4 SnCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 とリチウムイオン電池の重量エネルギー密度と面積当たりの容量密度の関係⁹⁾

本電池系は小さい面積当たり容量の段階ではリチウムイオン電池よりもエネルギー密度が小さくなる計算結果になった。しかし、面積当たり容量が大きくなっていくにつれ、リチウムイオン電池のような 300 Wh / kg での頭打ちなしにエネルギー密度が伸びていく。この結果より、今後面積当たり容量が大きくなれば、本電池系は高エネルギー密度が期待でき

ることから有望な電池である。液系正極活物質では、 LiCoO_2 のような固相系活物質と異なりイオンの拡散がはやいので正極の容量が増大しても電池特性は低下しなく大面積容量の電池が可能である。

1-5 本研究の目的

本研究では 1-3 で述べた水溶液系リチウム-金属塩化物二次電池で、現在主に利用されているリチウムイオン電池よりも高エネルギー密度かつ高出力である電池の実用化の可能性を目的とした。我々の研究グループでは金属塩化物の中でも、第二塩化鉄(FeCl_2)、塩化コバルト(CoCl_2)、塩化ニッケル(NiCl_2)、塩化銅(CuCl_2)、塩化亜鉛(ZnCl_2)、塩化マンガン(MnCl_2)、塩化亜鉛(ZnCl_2)に関して研究が行われてきた^[6,7]。鉄や亜鉛や銅は問題があったため、今回の研究には向いていないという結果が出ている。このなかで溶解度も高く安価である塩化ニッケルが現在有望であると考えられ、正極水溶液に塩化ニッケルを用いた電池で図 1-4 に示した通り、重量エネルギー密度 500 Wh kg^{-1} が面積当たり容量 25 mAh cm^{-2} で達成されるのでその実用化の可能性について検討した。

以下に各金属塩化物を本電池に適用した場合の溶液の pH や理論エネルギー密度などの計算値と先行研究の金属塩化物を用いて電池評価したまとめを表 1 に示す^[10]。

表 1 各塩化物を本電池に適用した場合の理論値と先行研究の電池評価まとめ

Chloride	pH	Metal deposition potential vs. NHE (V)	Hydrogen evolution potential vs. NHE (V)	Energy density Wh kg ⁻¹	Wh dm ⁻³
FeCl ₂	2.1	-0.43	-0.464	991	1963
CoCl ₂	3.8	-0.27	-0.45	1018	2101
NiCl ₂	3.7	-0.20	-0.43	1047	2340
CuCl ₂	0.8	0.14	-0.25	1190	2688
			-0.83	813	1677

MCl ₂	Charge / discharge	Stability of LAGTP	備考
× FeCl ₃	○	×	高出力
× FeCl ₂	×	○	溶液の固体化
△ ZnCl ₂	○	○	Zn金属の溶解
◎ NiCl ₂	○	○	安価
○ CoCl ₂	○	○	高価
× CuCl ₂	×	—	溶液の固体化

第二章 実験

2-1 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ (LAGTP) - TiO_2 -LiCl-epoxy 膜の作成

今回検討した電池構成では、正極側で用いる水系電解液とリチウム金属を直接触れないようにする必要がある。そのために我々は、間に固体電解質である $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ (LAGTP)-10wt.% TiO_2 -3wt.% LiCl-epoxy(LAGTP-T)を挟むことにより水系電解液とリチウム金属の共存を可能にした。以下に LAGTP 膜作製の手順を示す^[11]。

2-1-1 LAGTP 粉末の合成

まず、 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ (LAGTP)粉末を得るためにゾルゲル法にて合成を行った。500ml ビーカーの中に蒸留水 400ml と pH 調整用のクエン酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)15g、攪拌子を入れて加熱攪拌を行う。さらに、Ge ethoxide($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ge}$) 0.595g、チタン酸 n-ブチルモノマー($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) 5.605g の混合溶液をスポイトで添加し 24 時間 390r.p.m 100°Cの条件で加熱攪拌を行った。その後、硝酸リチウム(LiNO_3)1.135g、硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)1.765g、リン酸二水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)4.059g をそれぞれ秤量して加え 500r.p.m 200°Cの条件下で十分に水分が揮発し乾燥するまで加熱攪拌を行った。乾燥しきった試料を電気炉で 580°C 4h 加熱し得られた試料を乳鉢で細かく粉砕した後、再び電気炉で 800°C 4h 焼成を行うことで LAGTP 粉末が得られた。

以下図 2-1 (a)にて LAGTP 粉末作成フローチャートを示す。

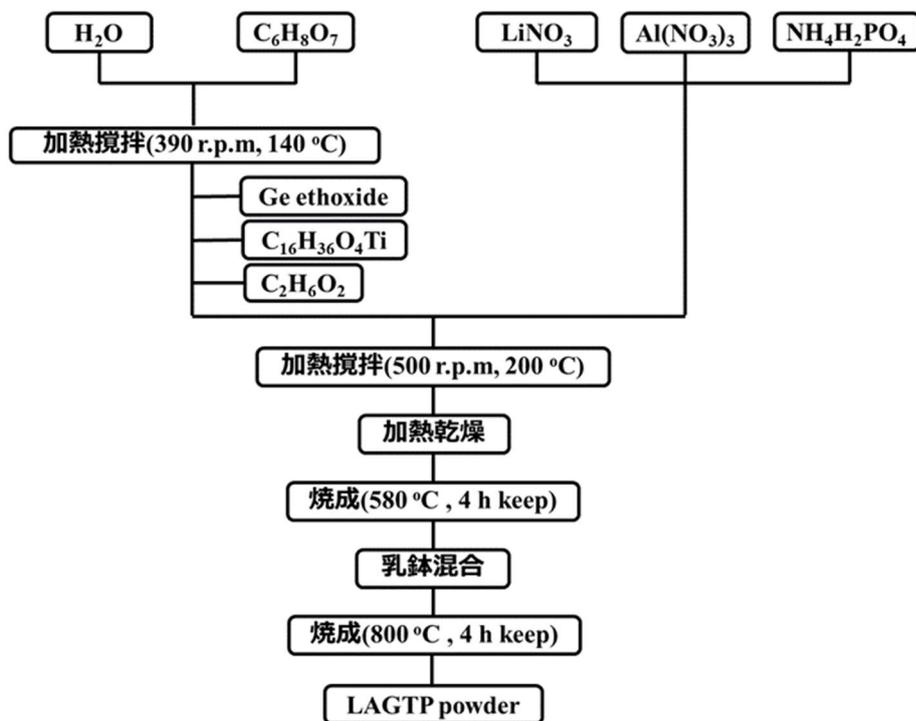


図 2-1 (a) LAGTP 粉末の合成フローチャート

2-1-2 LAGTP-TiO₂テープキャスト膜の作成

ジルコニア製ボールミルポットの中に LAGTP 粉末を 3.6g、酸化チタンを 0.4g、トルエン (C₆H₅CH₃) 5.0 g、エタノール(C₂H₆O) 5.09 g、魚油 1.2 g をそれぞれ測りとり 390r.p.m、60 min、12 reputation でボールミル粉砕を行った。この後、フタル酸ベンジルエチル(C₁₉H₂₀O₄) 0.3 g、Binder (Polyvinyl butyral) 0.39 g を加え、150 r.p.m、30 min、12 reputation でさらにボールミル粉砕を行った。このとき、ボールはジルコニア製で 10φ と 5φ のボールを使用した^[12]。

その後、混合した溶液をプラスチック製のるつぼに移し替え、自転公転真空ミキサー(あわとり練太郎)を用い、脱泡攪拌した。その後ポリエチレンフィルムの上にドクターブレードを用いてテープキャストし、冷蔵庫内で 24 時間乾燥させた。

その後、40~50μm となった薄膜を 20φ のポンチで切り抜き、200~400μm になるように数枚重ね合わせたものを 90°C で 200MPa の条件で均一に圧力かけるためラバークロスし、電気炉で 950°C、7 時間焼成することで厚み 150~300μm の LAGTP 膜を得た。

以下図 2-1 (b)にて膜作成のフローチャートを示す

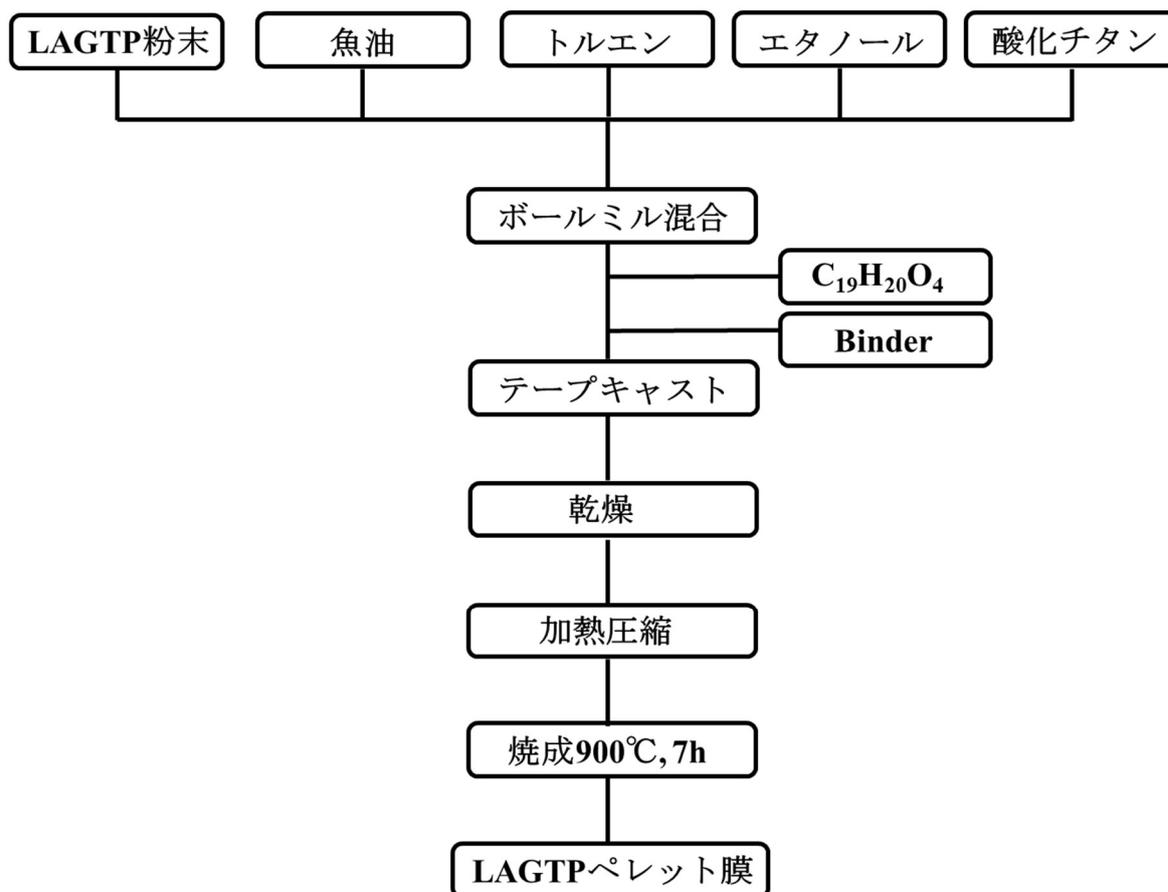


図 2-1 (b) LAGTP ペレット合成フローチャート

2-1-3 LAGTP-TiO₂-LiCl-epoxy 膜の作成

次に、得られた LAGTP 膜に水不透過性を持たせるため細孔への Epoxy 樹脂の導入を行った。Epoxy 樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐水性に優れることに加え、重合の前後で体積変化率が小さい特徴がある。仮に重合によって体積が過剰に減少すれば空孔を十分に塞ぐことが難しく増加すれば内部から破損を招く可能性があるため重要な性質である [13]。

まず、LAGTP を LiCl の飽和水溶液に 24 時間静置し、LiCl を浸漬させた。その後 60°C で 4 時間真空乾燥させ、十分に水分を除去させた。この後は水分の影響を検討するため一部試料を大気中、または湿度が 0% に近い水分の遮断されているグローブボックス内で取り扱った。

テトラヒドロフラン (THF) 溶媒に、3 wt.% の LiCl を溶解させ 1-3 フェニレンジアミン (C₆H₈N₂) 0.054 g、2-2 ビス 4 ヒドロキシフェニルプロパン (C₂₁H₂₄O₂₄) 0.34 g を溶かした溶液を作成し LAGTP ペレットを浸漬し 24h 以上静置することで LAGTP 細孔内に含まれる空気を除去し、溶液を入り込ませた。その後、段階的に架橋反応を起こさせるため 80°C の恒温槽で 2 時間仮重合させた後、170°C の恒温槽に入れ乾燥させて LAGTP-10wt.%TiO₂-3wt.% LiCl-epoxy を合成した。重合した LiCl 及び epoxy 樹脂は重量比で約 2 wt.% であった [12]。以下作成のフローチャートを図 2-1 (c) に示す。

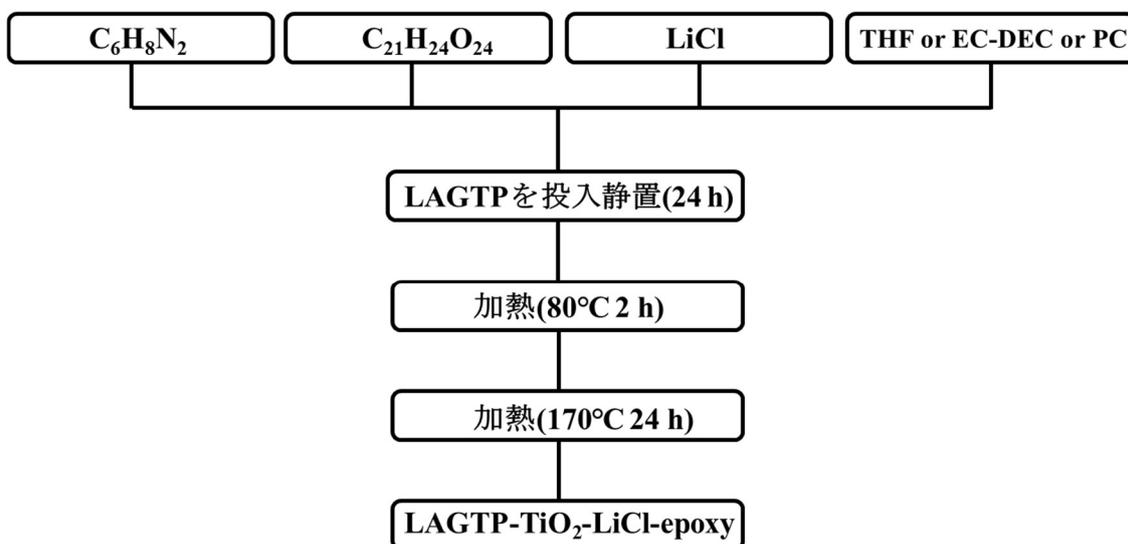


図 2-1 (c) LAGTP-TiO₂-LiCl-epoxy 作成フローチャート

2-2 有機電解液と正極電解液の調整

2-2-1 有機電解液 LiFSI-DX- DME (1:2 v/v)の調製

固体電解質はリチウム金属と接触すると Ti が還元され構造が破壊されてしまう。その問題を解消するため、間に有機電解液である LiFSI-DX- DME (1:2 v/v)を挟む。LiFSI-DX- DME (1:2 v/v)はリチウムデンドライトの生成を抑制する効果が期待できると Yang ら^[8]により報告された有機電解液を採用した。

アルゴン (Ar)雰囲気下のグローブボックス内で有機電解液を調整した。1,4-ジオキサンと1,2-ジメトキシエタンのそれぞれに水分除去のため、モレキュラーシーブを少量入れ一晩静置した。次に、静置後の1,4-ジオキサン(DX)を10 mL、1,2-ジメトキシエタン(DME)を20 mL量り取り、マグネチックスターラーで500 r.p.m で24時間攪拌した。その後、10 mLを測り取り、リチウムビスフルオロスルホニルイミド(LiFSI) 1.8706 gを溶かし、マグネチックスターラーを用いて500 r.p.m で24時間攪拌し1 M LiFSI in DX-DME (1 : 2 v/v)を合成した。以下に有機電解液1 M LiFSI in DX-DME (1 : 2 v/v)の調整フローチャートを示す。

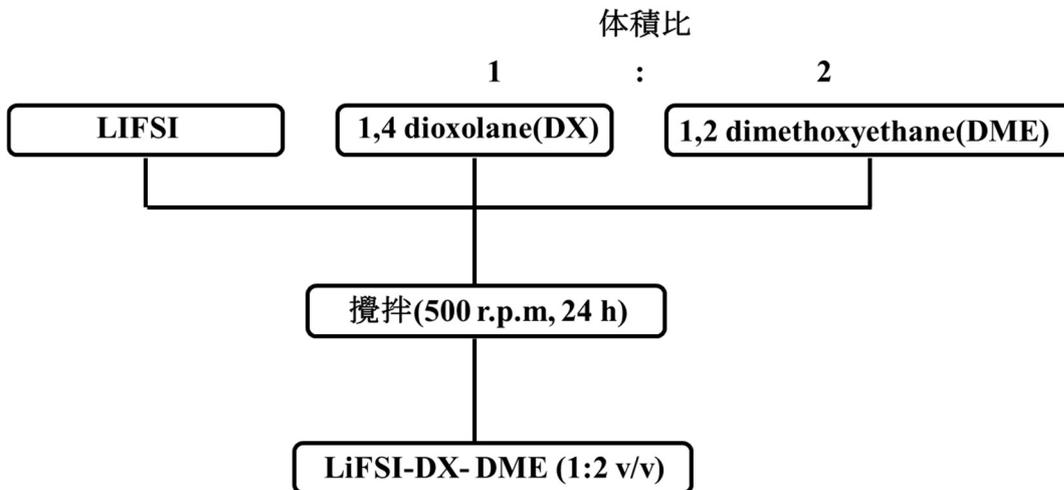


図 2-2 (a) 有機電解液 LiFSI-DX- DME (1:2 v/v)の合成フローチャート

2-2-2 正極電解液(sat.NiCl₂ + sat.LiCl aq.)の調製

塩化ニッケル飽和水溶液の pH は酸性であり、強酸であると接している LAGTP のリチウムイオン (Li⁺) と正極水溶液中のプロトン (H⁺) との交換反応により構造が壊れる恐れがある。その解決策として、正極水溶液中にあらかじめリチウムイオン (Li⁺) を飽和させておくことで、プロトン交換反応による LAGTP 由来のリチウムイオンの溶出を防ぐことができる^[14,15]。正極水溶液を塩化ニッケルの飽和水溶液と塩化リチウムの飽和水溶液を体積比で 1:1 で混合したものを選択した。

2-3 正極集電体の作製

正極活物質の反応場及び、集電体としての役割を持つ正極集電体には、白金電極、Ni 箔電極、Ni-S 電極の 3 種類を作製した。

2-3-1 白金電極の作製

白金板を 7 mm × 7 mm に切り取り、白金線をスポット溶接することで白金電極を作製した。

2-3-2 Ni-S 電極の作製

放電反応が起こる際に正極では、Ni が溶解析出するが酸化被膜により過電圧が大きくなってしまい、エネルギー密度の低下の原因となる。そのため Ni 箔にあらかじめ硫黄をコーティングすることで酸化被膜形成を防ごうと考え Ni-S 電極の作製を試みた^[16]。以下に作製方法を示す。Ni 箔(厚さ 100 μm)を紙やすりで細かく研磨し、アセトン中で超音波脱脂を行った。その後、脱脂した Ni 箔を 4 M HCl に 5 分間浸透させ、酸化物の除去を行った後、蒸留水で洗浄した。Ni 板を両極に用いて、電解質溶液の中で 30.0 mA / cm² 5 分間 → 15.0 mA / cm² 10 分間 → 10.0 mA / cm² 15 分間の定常電流を流すことで電気分解を行い、硫黄を電着させた。電解質には、NiSO₄ · 6H₂O 300 g/L、NiCl₂ · 6H₂O 45 g/L、H₃BO₃ 38 g/L、NaS₂O₃ · 5H₂O 100 g/L、SDS (ドデシル硫酸ナトリウム) 0.1g/L を純水 20 ml に溶かしたものを用いた。Ni 箔を取り出し、24 h 真空乾燥を行い、Ni-S を作製した。以下に集電体(Ni-S)の合成のフローチャートを示す。

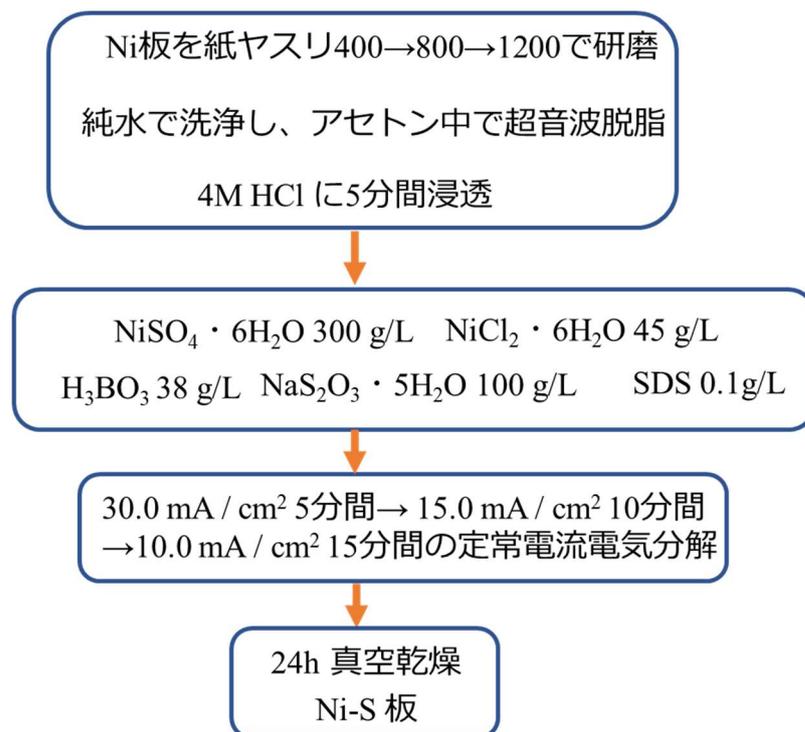


図 2-3 集電体(Ni-S)の作成フローチャート

2-4 材料に対する各評価と測定セルの構成

2-4-1. イオン導電率測定

LAGTP の電解質としての特性を評価するために交流インピーダンス法を用いてイオン導電率を測定した。測定の際のセルには LAGTP-T の表面状態を均一にするために目の細かい紙やすりを用いて十分な光沢が出るまで研磨した後、金を厚み 10 nm 程度に両面それぞれスパッタリングした。

その後、銅リード線付き銅板を金の直径と等しくなるように太さ 8mm 程度に切り抜き、金薄膜と接触させ固定した。さらに接触性を向上させるためにセル全体をパウチフィルムで包み、真空引きすることで完全に密着させた。下図 2-4 (a) のようなセルを用いて測定を行った。

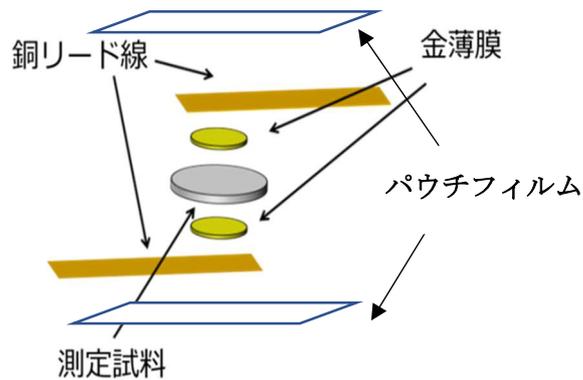


図 2-4 (a) LAGTP の交流インピーダンス測定セル構成

2-4-2.LAGTP の水透過性試験

LAGTP 焼結体は微細な空孔を数多く持つ多孔質構造の電解質である。この空孔を水が通ることができる¹⁾と Li と水の反応が起き電池にとって致命的な欠陥になりうるため水不透過性はこの電解質にとって非常に重要な性質の一つである。

先述した epoxy 樹脂の導入によりこの微細な空孔がふさがり、水を透過しなくなると考えられるため下図 2-4 (b)のような H 型セルの片側に水、もう片側に LiCl 水溶液を満たし試験料によって区切った装置を用い、時間変化ごとの水側の Cl イオン濃度を塩素メーターを用いて測定することによって水不透過性の検証を行った。

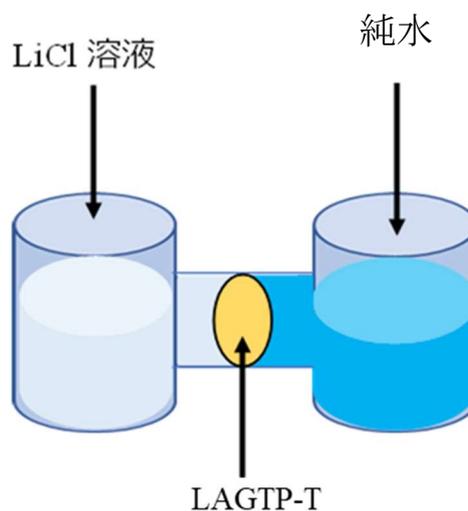


図 2-4 (b) 水透過性試験用 H 型セル

2-4-3 AC インピーダンス測定による LAGTP の安定性試験

リチウム金属と正極電解液を隔離するために用いる LAGTP は正極電解液と接触しても分解せず安定に存在することが必要不可欠である。その安定性を評価するために図 2-4 (c) のような Swagelok-型セルで、時間変化毎にインピーダンス測定を行った。飽和の金属塩化物と飽和の塩化リチウム(sat.NiCl₂ +sat.LiCl)溶液で満たされた容器で LAGTP を挟み、白金線を溶接した白金板を両側に差し込みゴム栓で蓋をした。このセルを用いて時間変化インピーダンス測定を行うことで、飽和水溶液中の LAGTP の安定性を評価した。

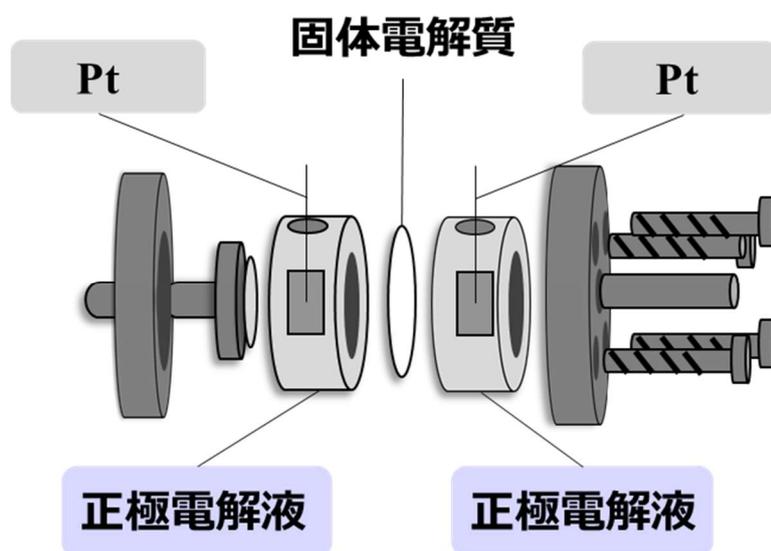


図 2-4 (c) H 型セルのイメージ

2-4-4 X 線回折パターンによる LAGTP-T の NiCl₂-LiCl 水溶液中での安定性の確認

LAGTP を正極水溶液に長期間浸し、X 線回折パターンを測定し、浸す前の X 線回折パターンと比較し、構造変化の有無を検討した。

2-4-5 CV測定での正極電極反応の評価

正極側の金属の溶解析出について評価するために、図 2-3 (d) に示すような三極式ビーカーセルを使用した。バイアル瓶を二つ用意し、片側に正極電解液(sat. MCl_2 +sat.LiCl) で満たし、作用極と対極を挿入し、もう片側は塩化カリウム飽和水溶液で満たし、参照極を挿入した。作用極(W.E.) に金属の板 (1.0 mm×1.0 mm), 対極(C.E.) 白金板(8 mm×8 mm), 参照極(R.E.) に Ag/AgCl 参照電極を使用した (両バイアル瓶は塩橋でつないだ)。測定条件を以下に示す。

< 測定条件 >

測定温度 : 25 °C

スキャンレート : 10 mV/s

測定範囲 : -0.6 ~ 0.1 V または -0.7 ~ 0.3 V

サイクル数 : 3 回

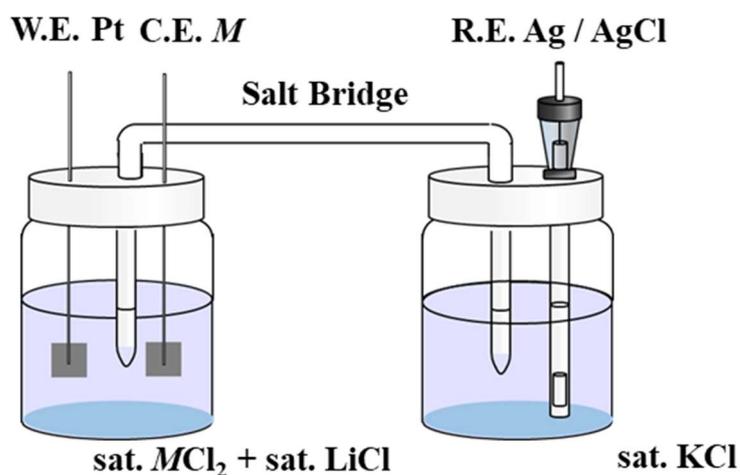


図 2-4 (d) 三極式ビーカーセルの図

2-5 フルセルでの各電気化学測定と測定セルの構成

2-5-1 各種フルセルの構成と作成方法

今回の実験では、1. Swagelok - type cell, 2. Pouch - type cell, の2つのフルセルを組み、定電流充放電測定などを行い電池性能を評価した。以下にセルのイメージ図と作成手順について示す。

1. Swagelok - type cell

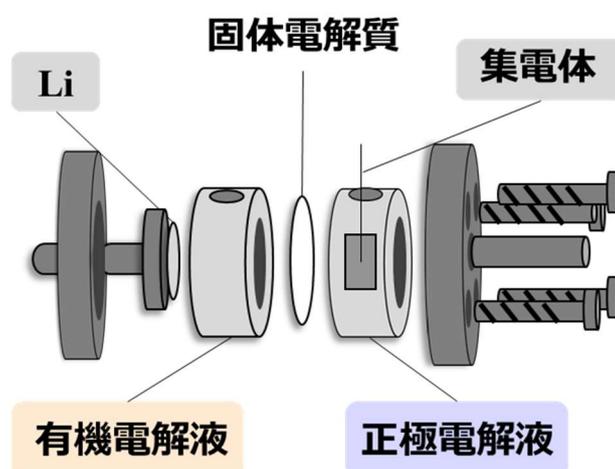


図 2-5 (a) Swagelok - type cell の構成イメージ

正極集電体となる金属板(7 mm × 4 mm)を切り抜いてスポット溶接に Pt 線を接着した。その集電体を正極電解液の容器に固定し、他の部材と一緒に Ar で満たされたグローブボックスの中に搬入した。

グローブボックス内で負極部材にリチウム金属を 14φ に打ち抜き、張り付けた。その後、有機電解液と正極電解液の容器を固定し、間に固体電解質を挟み、4 点をねじで締め固定した。有機電解液用の容器の中に LiFSI-DX-DME (1:2 v/v)をスポイトで注入し(1.24 mL)、ゴム栓で蓋をし、グローブボックスから搬出した。

続いて大気下で調製しておいた正極電解液(sat.NiCl₂ + sat.LiCl)をスポイトで注入し(1.24 mL)、ゴム栓で蓋をし、Swagelok - type cell の組み立てを完成した。

2. Pouch - type cell

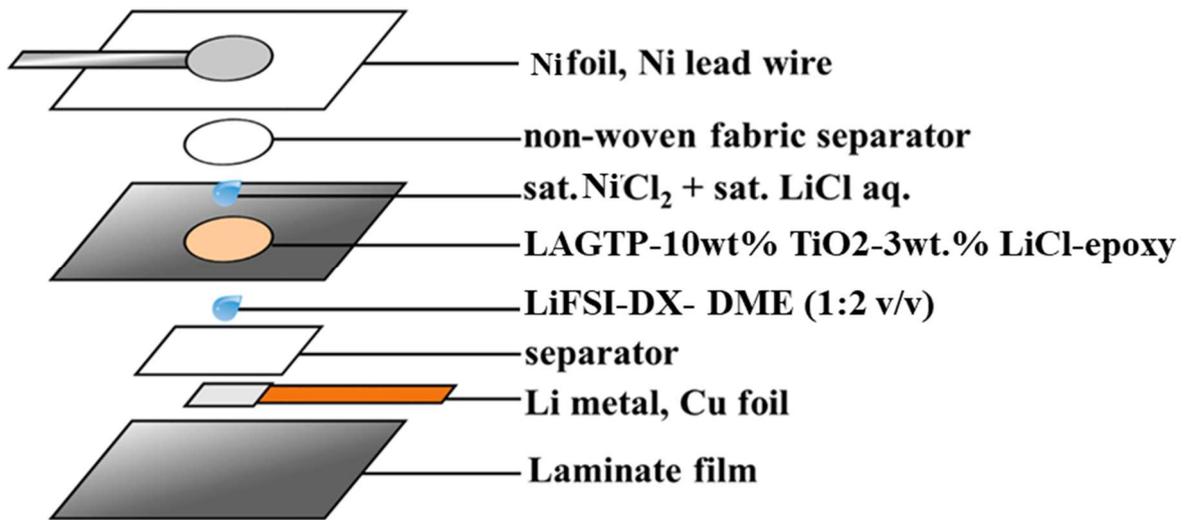


図 2-5 (b) Pouch - type cell の構成

ラミネートフィルムにポンチで 14ϕ の穴をあけ、LAGTP($16 - 17\phi$) をラミネートフィルムに接着させるために PP をラミネートフィルムと LAGTP の間に挟み、恒温槽(170°C)に 3 時間静置することで、ラミネートフィルムと LAGTP を接着させた。その上にセパレーター(東レ F16CK2)を LAGTP が覆う大きさに切り、接着した。もう一つラミネートフィルムを用意し、銅箔を張り付け、LAGTP を張り付けたラミネートフィルムを Ar 雰囲気であるグローブボックスに搬入した。

銅箔にリチウム金属を巻き付け押しえつけることで張り付け、リチウム金属の上に有機電解液(LiFSI-DX- DME (1:2 v/v))をスポイトで数滴滴下し、セパレーターにも LiFSI-DX-DME (1:2 v/v)を数的滴下し十分に電解液が染み込むようにした。二枚のラミネートフィルムをホットプレス機で 3 辺接着し、残りの 1 辺から有機電解液をスポイトで数滴入れてから閉じた(複合負極の完成)。

大気下で LAGTP 表面に正極電解液(sat. NiCl_2 + sat. LiCl)を適量滴下し、その上に不織布セパレータ(日本バイリーン)を重ねた。その上に Ni リード線を付けた金属板(12ϕ)を接着したものを重ね Pouch - type cell の組み立てを完成した。

2-5-2 定電流充放電での電池性能評価

定電流での充電放電試験を以下のような条件で行い、電池としての性能を評価した。

< 測定条件 >

測定セルの形態 : 1. Swagelok - type cell, 2. Pouch - type cell

測定温度 : 25 °C

電流密度 : 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 mA / cm²

測定フロー : *休止 → 放電 → 休止 → 充電 → *(繰り返し)

測定時間 : 放電 10 min ~ 10 h

充電 10 min ~ 10 h

休止 10 min or 1 h

セルは測定中恒温槽内に静置し、測定には Biologic 社製の VMP3 を用いた。

2-5-3 定電流放電でのフルセル評価

主に放電反応(リチウム金属の溶解、金属イオンの金属析出、水素発生など)に注目した試験をする際、フルセルを作製し次のような条件で、放電を行った。

< 測定条件 >

測定セルの形態 : Pouch - type cell

測定温度 : 25 °C

電流密度 : 0.5 mA/cm²

測定フロー : 休止 → 放電 → 休止

測定時間 : 放電 12.50 h

休止 1 h

セルは測定中恒温槽内に静置し、測定には Biologic 社製の VMP3 を用いた。

2-6 各種測定について

2-6-1 AC インピーダンス測定による電池性能評価

交流インピーダンス法は、セラミックス系固体電解質のバルク抵抗、粒界抵抗、固体電解質と電極の電荷移動抵抗の成分にそれぞれ分けることができるため、有用である。これらの成分の緩和時間の大小関係はバルク>粒界>電荷移動であるため、インピーダンスを高周波側から測定するとバルク、粒界、電荷移動の順に半円が現れる。また各容量成分 C の値をそれぞれ C_b , C_{gb} , C_{ct} とすると、これらの値は経験的に

$$C_b=10^{-12} \text{ F} \quad C_{gb}=10^{-9} \text{ F} \quad C_{ct}=10^{-6} \text{ F}$$

であることが知られている。本研究ではこの方法を用いて、フルセルの抵抗測定を行った。測定には、英国 Solartron 社製インピーダンス/ゲイン-フェーズ-アナライザ Solatron1260 とポテンシostat/ガルバノスタット Solatron1287 を組み合わせて使用し、測定制御・データ解析用ソフトウェアとして Scribner-Associates, Inc. ZPlot for Windows を使用した。測定条件を以下に示す。

< 測定条件 >

- ・測定周波数 : $10^6 \sim 0.1 \text{ Hz}$
- ・振幅 : 10 mV

2-6-2 XRD 測定

粉末 X 線回折測定は、物質を構成している原子の種類とその配列の仕方を解明する手段として非常に有用な方法であり、単結晶の試料を用いる単結晶法と粉末試料を用いる粉末法がある。粉末法は粉末状の結晶、あるいは微細な結晶粒子が緊密に集まってできている多結晶体を試料として取り扱う X 線回折法である。結晶構造、結晶粒子の大きさ、結晶化度などの情報が短時間の非破壊測定で得られる。XRD 測定により合成した試料の同定を行い、副生成物や不純物の有無を評価した。使用装置は、X 線回折装置 (Bruker D8 Advance) を用いて分析した。また、測定条件を下記に示した。

- ・X 線源 CuK α
- ・管電圧 50kV
- ・管電流 250mA
- ・サンプリング幅 0.1°
- ・測定角 $10^\circ \sim 90^\circ$

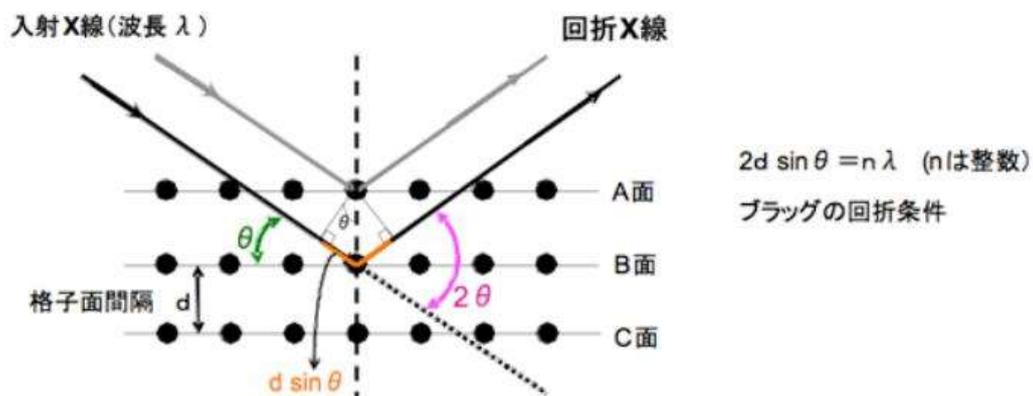


図 2-6 XRD 測定 の原理 とブラッグの反射条件^[19]

2-6-3 SEM 観察および EDX 測定

走査電子顕微鏡 (Scanning electron microscope : SEM) により、試料形態に関する情報を得た。電子銃から放出される電子線を細かく絞り、偏向コイルにより試料表面上の微小領域に電子線を照射し、走査することにより形態を観察できる。本実験では、(株)日立製作所製、走査型電子顕微鏡 S-4800 を用いて、試料をカーボンテープで試料台に取り付けて観察した。

エネルギー分散型 X 線分析(Energy dispersive X-ray spectrometry : EDX, EDS)は物質に X 線を照射した際に発生する特性 X 線(蛍光 X 線)をエネルギーごとに分光することで試料の組成分析や元素の有無の確認、元素分布解析を行う測定法である。本実験では、(株)堀場製作所、X-MAX80EX-350 を用いた。EDX は SEM に取り付けられているため、SEM と同様に集電体(Ni-S)をカーボンテープで試料台に取り付けて測定した。

本研究では、Ni 箔に S がコーティングできているかを確認するために、EDX 及び SEM による測定を行った。

2-7 使用した試薬一覧

本研究において使用した試薬を以下の表 3 に示す。

表 2 使用した試薬一覧

試薬名	販売元
くえん酸	ナカライテスク
ゲルマニウムエトキシド	Sigma-Aldrich
チタン酸-n-ブチルモノマー	ナカライテスク
硝酸リチウム	ナカライテスク
硝酸アルミニウム九水和物	ナカライテスク
リン酸二水素アンモニウム	ナカライテスク
エチレングリコール	ナカライテスク
エタノール	ナカライテスク
トルエン	ナカライテスク
魚油	Sigma-Aldrich
フタル酸ベンジルブチル	和光純薬工業
Butovar® B-98	Sigma-Aldrich
1,3-フェニレンジアミン	東京化成工業
2,2-ビス 4 ヒドロキシフェニルプロパン	東京化成工業
テトラヒドロフラン	ナカライテスク
リチウムビスフルオロスルホニルイミド	キシダ化学
テトラエチレングリコールジメチルエーテル	キシダ化学
1,3-ジオキソラン	Sigma-Aldrich
ニッケル (板)	ニラコ
塩化すず 無水物	ナカライテスク
塩化ニッケル 無水物	ナカライテスク
リチウム金属	ナカライテスク
塩化リチウム	ナカライテスク
硫酸ニッケル六水和物	ナカライテスク
塩化ニッケル六水和物	ナカライテスク
ホウ酸	ナカライテスク
チオ硫酸ナトリウム五水和物	ナカライテスク
ドデシル硫酸ナトリウム	和光純薬工業

第三章 結果と考察

3-1 固体電解質(LAGTP-10 wt.% TiO₂-3 wt.% LiCl-epoxy)の評価

3-1-1 LAGTP 粉末の X 線回折測定(XRD 測定)

固体電解質が正しく合成できているか否か、また不純物の有無を確かめるため、LAGTP 粉末、LAGTP に 10 wt.%の TiO₂を添加し焼成したペレット、さらに LiCl に浸透させ epoxy 樹脂を添加したペレット(LAGTP-T)のそれぞれの試料の XRD を測定した。以下の図にその結果を示す。合成したそれぞれの LAGTP 試料におけるピークに大きな違いは見られず、ほぼ同一であると考えられる。少量ではあるが 20°~30°付近に Zr または Ti を含む不純物と思われるピークが検出された。Zr 由来のピークはジルコニア製のボールミルを用いたため、粉砕の際に混入、生成したと考えられる。また Ti 由来のピークは TiO₂の一部が焼成などの過程で生成したと考えられる。しかし、ピークの強度がわずかであることから、試料の構造変化には影響がなく、固体電解質(LAGTP-10 wt.% TiO₂-3 wt.% LiCl-epoxy)は NASICON 型 LAGTP 構造と言える。

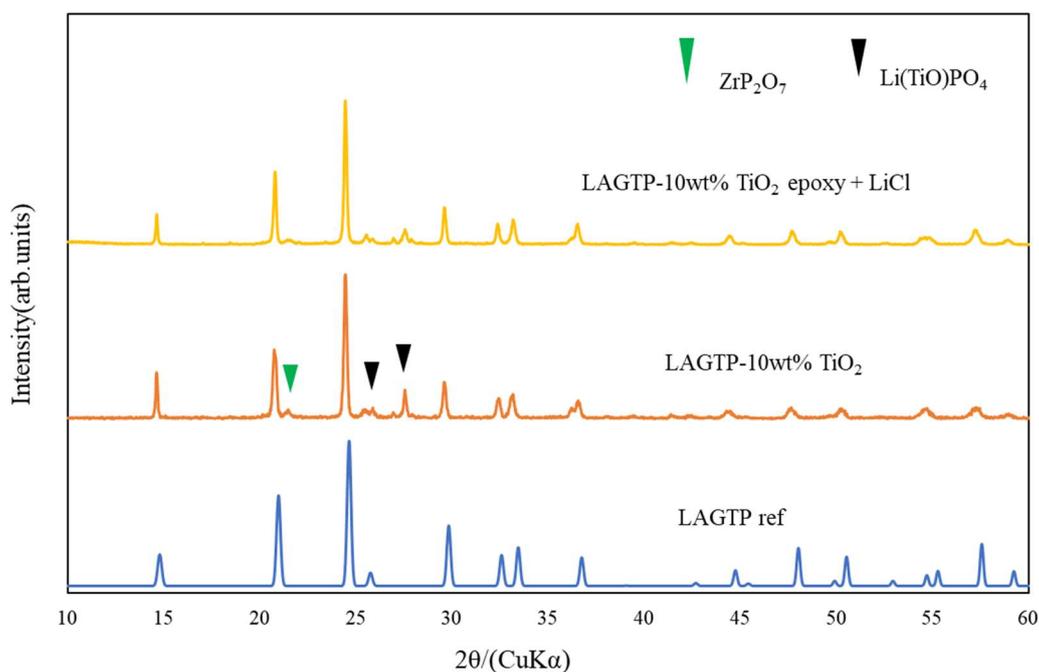


図 3-1(a) 試料の XRD

3-1-2 固体電解質のイオン導電率測定

従来我々の研究グループで進められてきた水溶液系リチウム-金属塩化物二次電池に用いられていた固体電解質は TiO_2 添加なしの 950°C 焼結体の LAGTP のイオン導電率は $7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と比較的高い値であるが機械的強度は低いので実用電池としては機械的強度の向上が課題であった。そこで、直近の研究により TiO_2 を 10 wt.% 添加することで粒径が減少し、粒子間に $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ など比較的高いイオン導電率をもつ層が形成されやすくなり、また TiO_2 が結晶粒子をひきつけ合うことにより相対密度の高い焼結体の合成に成功し、イオン電導度 $6.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と高い値となった。また更なるイオン電導度の向上のため、 LiCl 飽和水溶液に浸透させ 3.0 wt.% の含有量を示した LAGTP-10 wt.% TiO_2 -3 wt.% LiCl-epoxy を合成した。こちらの固体電解質のイオン電導度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ と大きな値を示し、水溶液系リチウム-金属塩化物二次電池の性能向上に期待が持てるのでこの電解質での電池特性の向上を目指した。

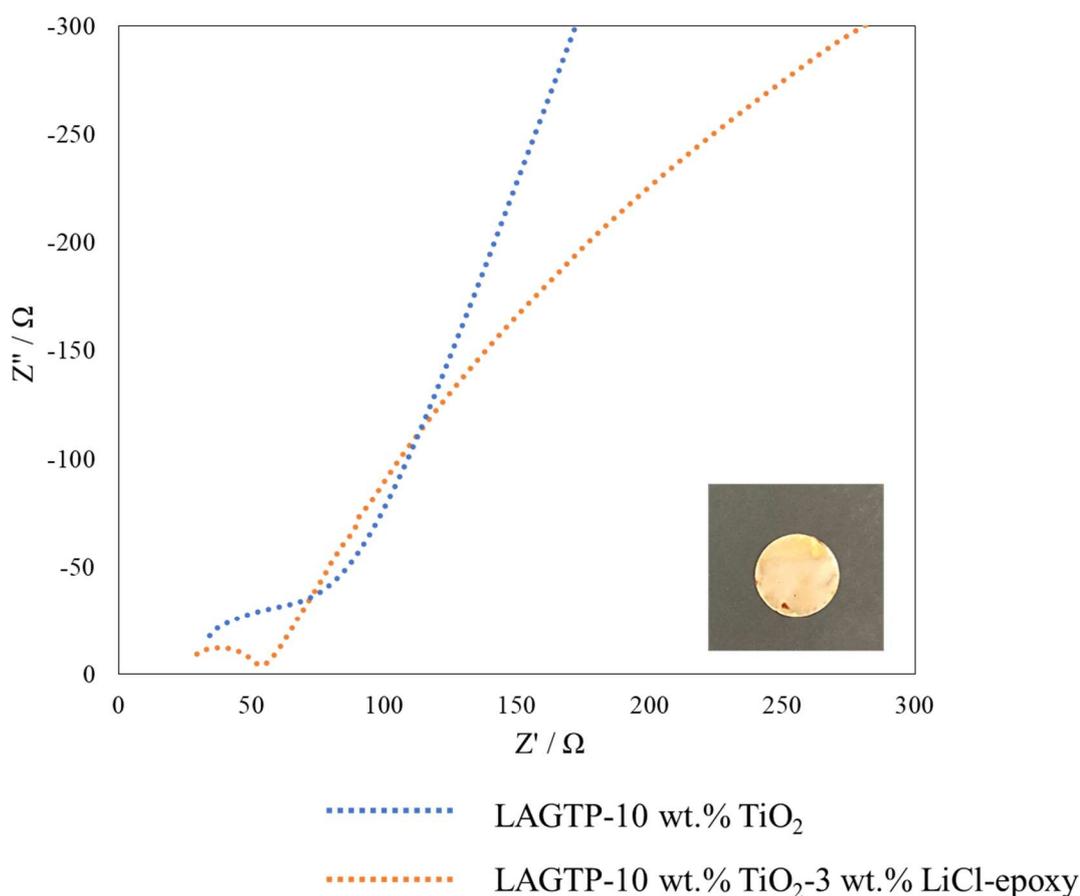


図 3-1(b) 固体電解質のインピーダンスプロット

表 3-1 イオン導電率の比較

試料	Total Conductivity
LAGTP-10 wt.% TiO ₂	6.9×10^{-4} S/cm
LAGTP-10 wt.% TiO ₂ -3 wt.% LiCl-epoxy	1.0×10^{-3} S/cm

3-1-3 固体電解質の水不透過性試験の結果

LAGTP-10 wt%, LAGTP-10 wt% TiO₂-epoxy, および LAGTP-10 wt TiO₂-3 wt% LiCl-epoxy の水透過性を H 型セル測定した結果を図 3-1 (c)に示した。下図の結果の通り epoxy 添加を行っていない LAGTP-10 wt.%TiO₂ では塩素濃度が時間経過とともに上昇している、つまり水が透過してしまっている。一方で、epoxy 添加を行った LAGTP-10 wt.%TiO₂-epoxy, LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy は塩素が 168 h 観測され、水の透過を防げていると考えられる。Epoxy 添加により LAGTP の微細な空孔を塞ぐことで LAGTP の水不透過が可能であると考えられる。また LiCl の添加も水不透過性には影響しないことが示された。

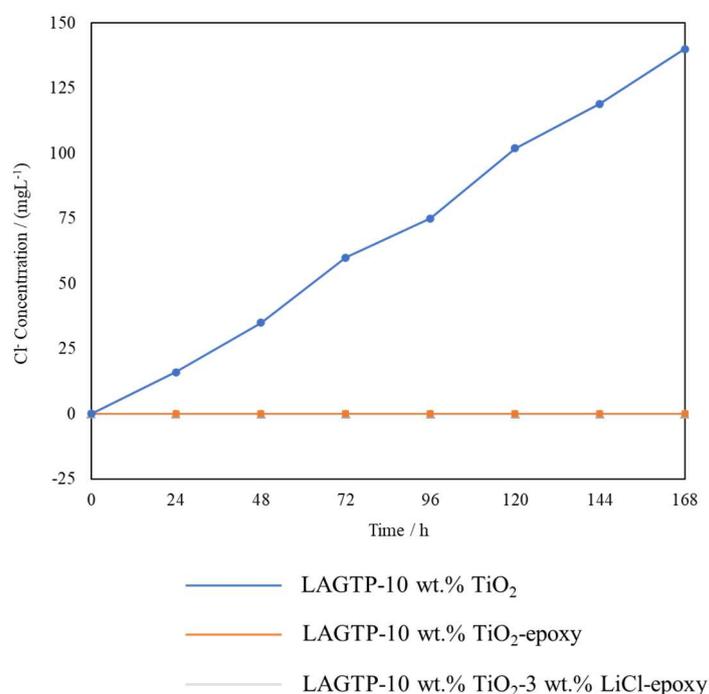


図 3-1(c) 各 LAGTP の水透過性試験結果

3-1-4 正極水溶液中における固体電解質の安定性試験

固体電解質 (LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy) は正極水溶液である sat.NiCl₂ + sat.LiCl(1 : 1 v/v)に接しても安定に存在することができるのか次の方法で確認した。XRD 測定による構造解析と AC インピーダンス測定による経時的な導電率測定の二種類の測定を行った。これらの結果を以下の図に示す。

XRD 測定より、30 日間 sat.NiCl₂ + sat.LiCl(1 : 1 v/v) 溶液に浸透した LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy の XRD を図 3-1(d)に示した。XRD に変化は見られずこの溶液中では安定であることが伺える。

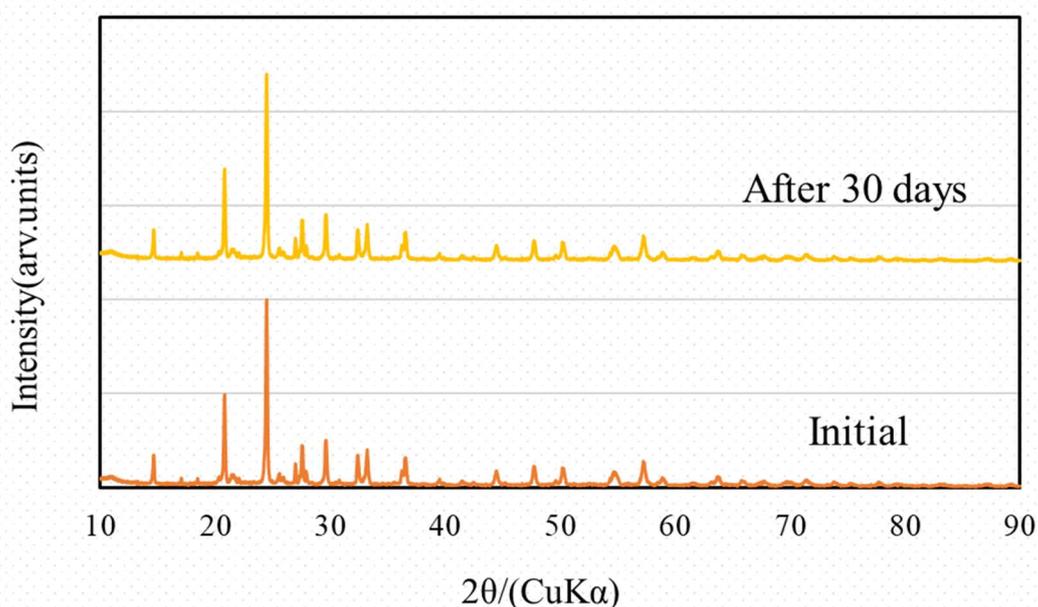


図 3-1(d) 固体電解質の X 線回折パターンの変化

H 型セルを作製し、両極に正極水溶液である sat.NiCl₂ + sat.LiCl(1 : 1 v/v)を満たし、H 型セルで、電極は白金電極を用いたインピーダンスの経時変化を測定した。電極は白金電極を用いた。図 3-1(e)に示すように LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy は正極電解液に浸透させてから 25 日が経過しても導電率に大きな影響を及ぼさないことが明らかとなった。以上より、固体電解質 (LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy) は正極水溶液である sat.NiCl₂ + sat.LiCl(1 : 1 v/v)に接しても安定に存在することができることが示された。

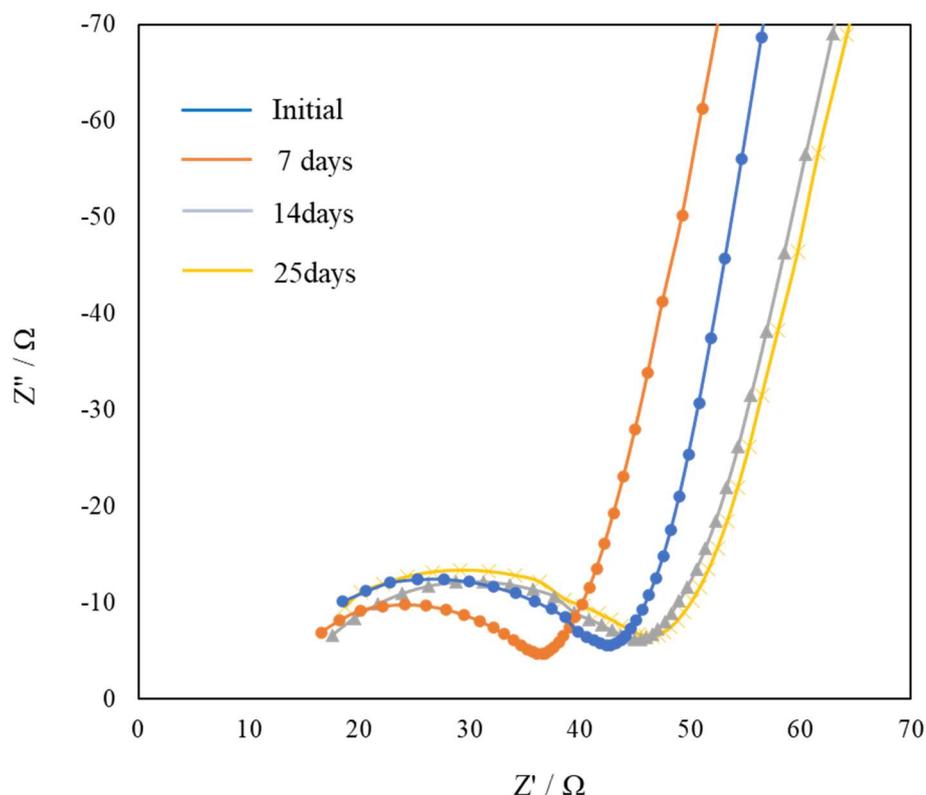


図 3-1(e) 固体電解質のインピーダンスプロットの経時的変化

3-1-5 三極セルによる CV(サイクリックボルタンメトリー)測定

正極側で集電体である Ni が正極水溶液内で溶解析出が可逆に起こるのかを調べる目的で三極式ビーカーセルを用いて CV 測定を行った。条件は以下に示す表のとおりである。結果は以下の図に示した。

正極電解液中での析出による還元電流、溶解による酸化電流が確認された。3 サイクルともほとんど波形に違いがなく、可逆的な反応が起こっていることが示された。しかし、還元電流、酸化電流は平衡電位から差が出てしまい、先行研究におけるスズの酸化還元電流と比べ過電圧が大きくなっていると考えられる。これは、Ni 表面の不動態膜相の形成によると考えられ、この過電圧は電池の特性に影響するため改善が必要だと考える。

-----測定条件-----

測定温度： 25°C

スキャンレート：10 mV/s

サイクル数： 3 回，測定範囲：-0.7 ~ 0.3 V

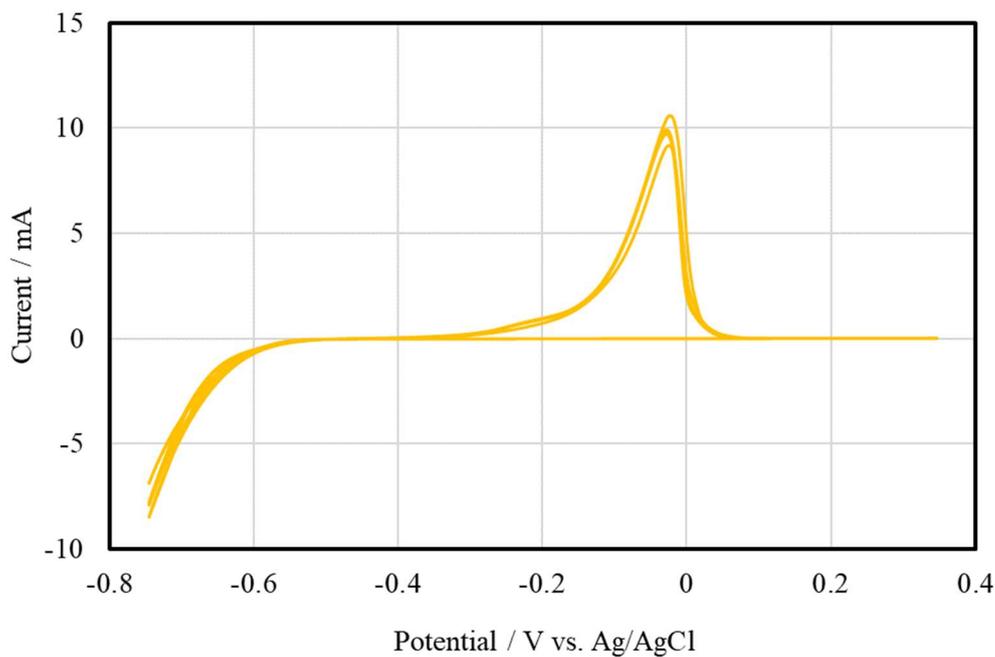


図 3-1(f) Ni 溶解析出の CV 測定結果

3-2 水溶液系リチウム-NiCl₂ 二次電池の特性評価

3-2-1 水溶液系リチウム-NiCl₂ 二次電池の概要

正極活物質として塩化ニッケル(NiCl₂) を使用した場合の電池概要を以下に示す。

<NiCl₂>

式量 : 129.59

溶解度 : 58.1 g/ 100mL(H₂O)

< 電池概要 >

電池構成 : Li | LiFSI-DX- DME (1:2 v/v) | LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy | sat.NiCl₂
+sat.LiCl | Ni

電池開路電圧 : 2.81 V

理論エネルギー密度 : 重量当たり 1047 Wh/kg, 体積当たり 2340 Wh/dm³

特に重量当たりの理論エネルギー密度はリチウムイオン電池(387 Wh/kg) の二倍以上と計算され高エネルギー密度が期待できる。

3-2-2 Swagelok – type cell の電流電圧曲線とセルのインピーダンス

3-1-2 に示した通り先行研究に比べ固体電解質のイオン導電率が大きくなったため、より大きな電流密度でも動作が可能になると考え 10 mA cm⁻² まで電流密度を変化させ、充放電特性評価を行った。また、作製したセルのインピーダンスの測定も行った。以下にその結果を示す。

-----測定条件-----

セル構成 : Li | LiFSI-DX-DME (1:2 v/v) | LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy | sat.NiCl₂
+sat.LiCl | Ni

Li 面積 1.5 cm², LiFSI-DX-DME 1.24 mL, LAGTP-T 1,13 cm², 0.25 mm, NiCl₂-LiCl 1.24 mL

Ni 面積 0.28 cm²

測定温度 : 25°C

充放電時間 : 10 min

電流密度 : 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 mA cm⁻² (Ni 面積基準)

電流電圧曲線により放電、充電ともに電流密度の上昇とともに過電圧が大きくなっていくことが示唆された。しかし、過電圧の上昇は先行研究に比べはるかに小さい結果となり、高電流密度 10 mA cm⁻² でも充放電が可能であると考えられる。このことは水溶液性であるためイオン輸送がスムーズに行えることや、優れたイオン導電率の LAGTP-T を用いたことによると考える。

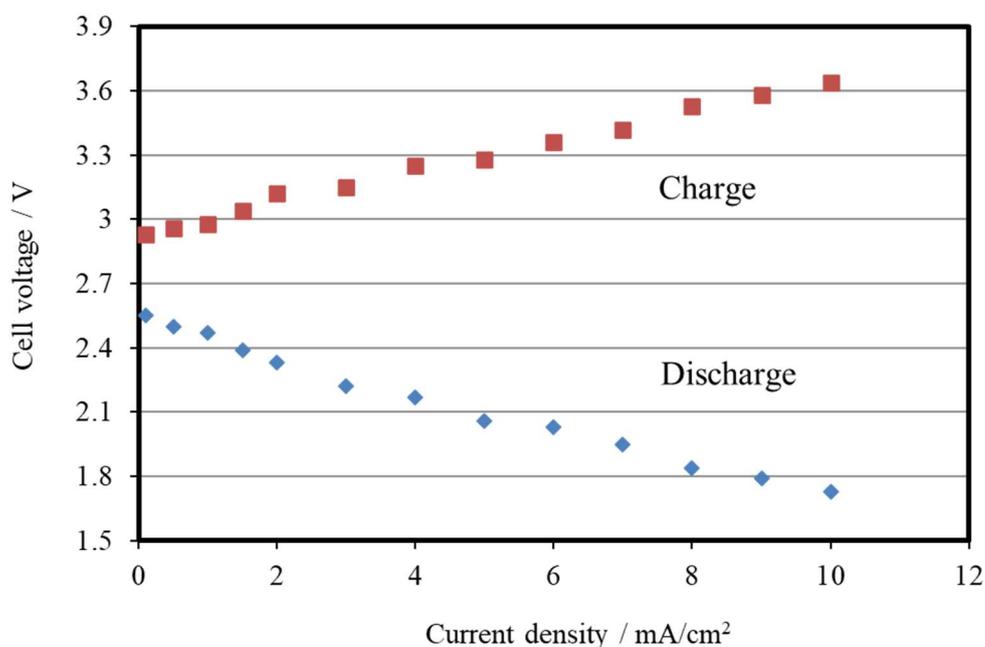


図 3-2(a) Swagelok – type cell を用いたセルの電流電圧曲線

図 3-3(b) Swagelok – type cell を用いたセルのインピーダンス測定の結果を示す。①の抵抗は固体電解質の粒界抵抗、②と③は Li 金属と電解液の界面抵抗および電荷移動抵抗であるが界面抵抗が大部分と予想される。高周波の円弧と実軸との接点は固体電解質のバルク抵抗および補助電解質溶液の抵抗に対応する。固体電解質の抵抗はこれまでの電解質に比べ小さくなっていることが示唆された。また更なる高出力かつ高エネルギー密度の電池を目指すにあたり、リチウム極側の界面抵抗や電荷移動抵抗を軽減することが課題として挙げられる。

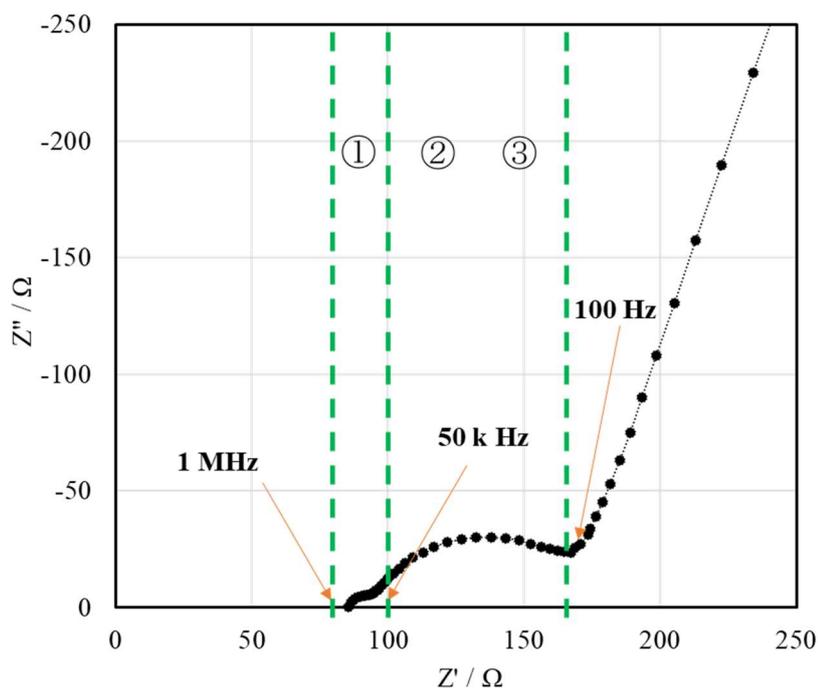


図 3-2(b) Swagelok – type cell を用いたセルのインピーダンスプロット

3-2-3 Swagelok – type cell の 1.0 mA cm^{-2} での充放電特性

Swagelok – type cell を用いたセルを作製し、電流密度 1.0 mA cm^{-2} で充放電時間を変化させてサイクル特性評価を行った。結果は以下の図 3-2(c)に示した。

-----測定条件-----

セル構成 : $\text{Li} | \text{LiFSI-DX-DME (1:2 v/v)} | \text{LAGTP-10 wt.\%TiO}_2\text{-3 wt.\%LiCl-epoxy} | \text{sat.NiCl}_2$
+sat.LiCl | Ni

測定温度 : 25°C

Li 面積 : 1.8 cm^2

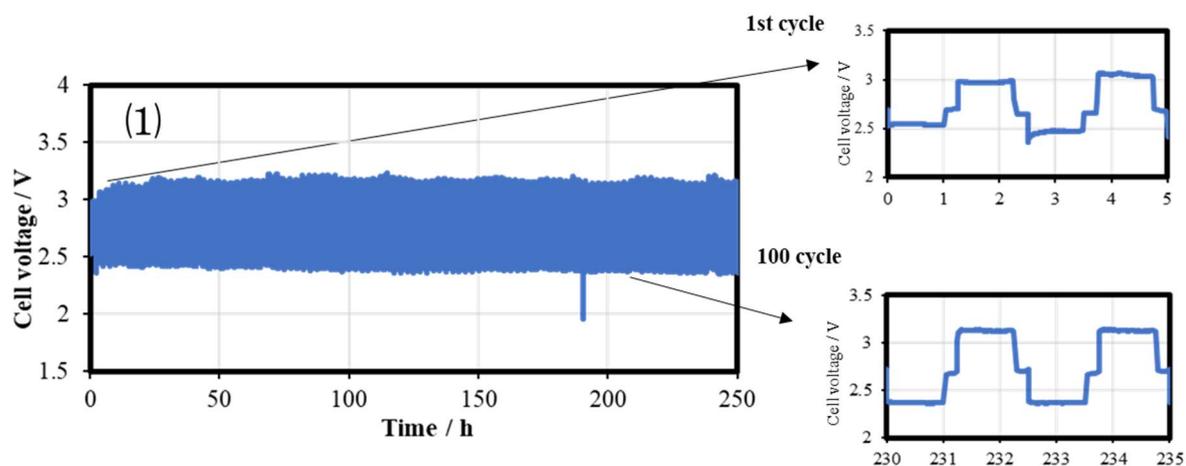
Ni 面積 : 0.25 cm^2

カットオフ : $1.5 \text{ V} / 4.0 \text{ V}$

充放電時間 : 1, 4, 10, 50 h

電流密度 : 1.0 mA cm^{-2} (正極 Ni 面積基準)

休止時間 : 10 min



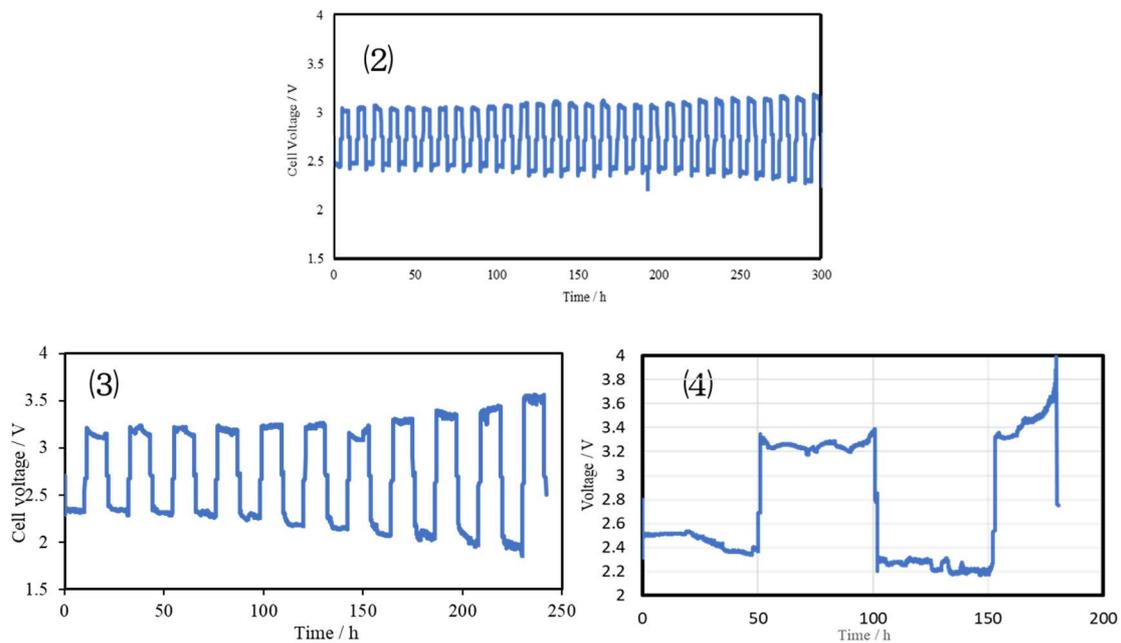


図 3-2(c) 各充放電時間でのサイクル特性評価 (1) 1 h (2) 4 h (3) 10 h (4) 50 h

図 3-2(c)の(1),(2)に示したように、1h, 4h のような短い時間のサイクルでは 300 時間ほどの長時間での安定したサイクル特性を示した。1st サイクルと 100th サイクルの結果からも過電圧の変化はほとんど見られなかった。(3)に示したように 10 h ではサイクルを重ねると僅かな過電圧の上昇は観測されたが 250h 以上の作動も可能であった。単位面積当たり容量が 10 mAh cm^{-2} と高い値が得られ、高容量電池の作製を実現できた。また(4)において 50 h と長時間の充放電においても、動作可能であることが示唆された。しかし、長時間においては過電圧が大きくなる傾向が見られた。

3-2-4 Swagelok – type cell の充放電時間 1 h で電流密度を変化させたサイクル試験

Swagelok – type cell を用いたセルを作製し、充放電時間 1 h 電流密度を変化させてサイクル特性評価を行った。3-2-2 で示した電流電圧曲線により 10 mA/cm² の動作が可能であったため、より高電流密度で安定したサイクルを実現させるための評価を行った。結果は以下の図 3-2(d) に示した。

-----測定条件-----

セル構成 : Li | LiFSI-DX- DME (1:2 v/v) | LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy | sat.NiCl₂
+sat.LiCl | Ni

測定温度 : 25°C

Li 面積 : 1.8 cm²

Ni 面積 : 0.25 cm²

カットオフ : 1.5 V / 4.0 V

充放電時間 : 1 h

電流密度 : 2.0, 5.0 mA cm⁻² 休止時間 : 10 min

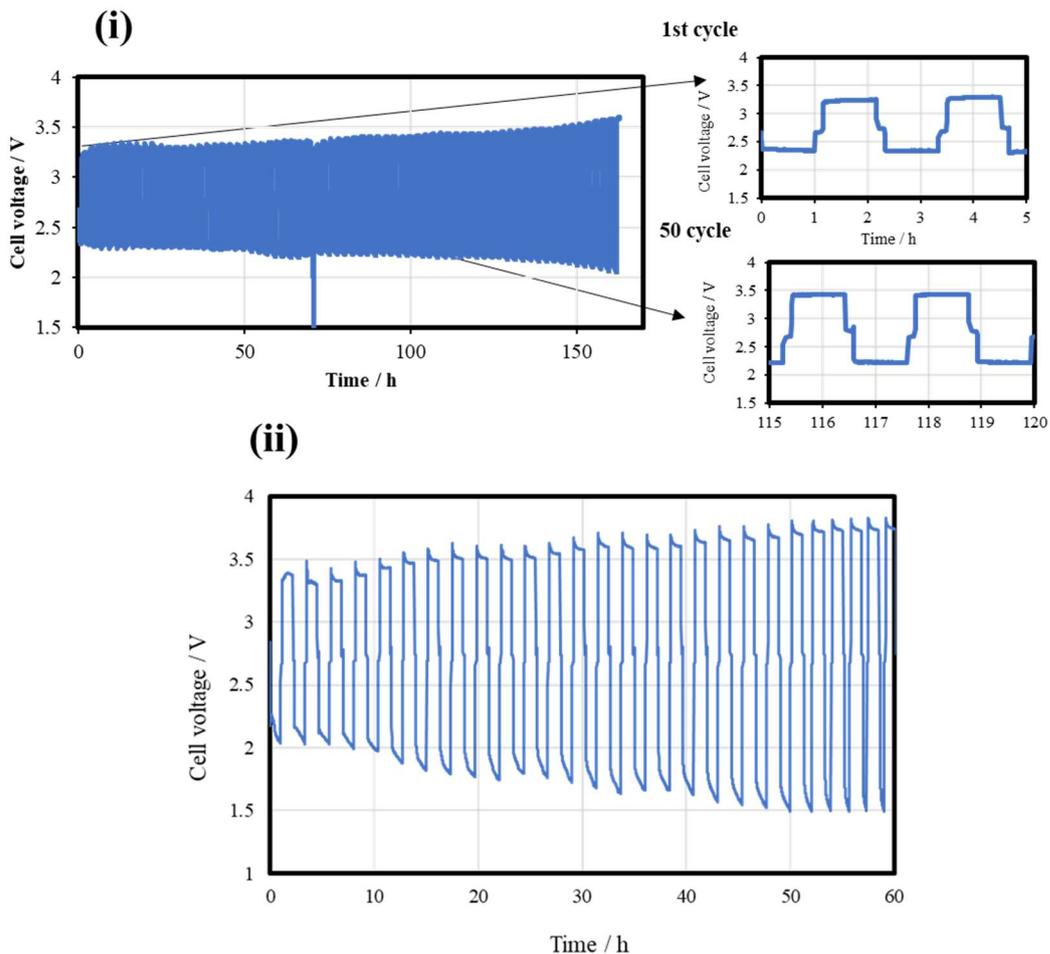


図 3-2(d) 電流密度を変化させたサイクル特性評価 (i) 2 mA cm^{-2} , (ii) 5 mA cm^{-2}

図 3-2(d)の(i)の 2 mA cm^{-2} では、初めの 1st サイクルと 100 サイクルの結果からも 1 mA/cm^2 と同様に過電圧の変化はほとんど見られず安定したサイクル特性を示した。

(ii)において、高電流密度 5 mA cm^{-2} でのサイクルを試みた。20 サイクル目まではサイクル可能であったが、それ以降にサイクルを重ねるごとに過電圧が大きくなってしまい、カットオフ電位 1.5 V に到達してしまった。以上の結果より、サイクルは可能であるが、過電圧を抑える必要があると考えられる。次に、このセルを解体し、過電圧が大きくなる原因について考察した。

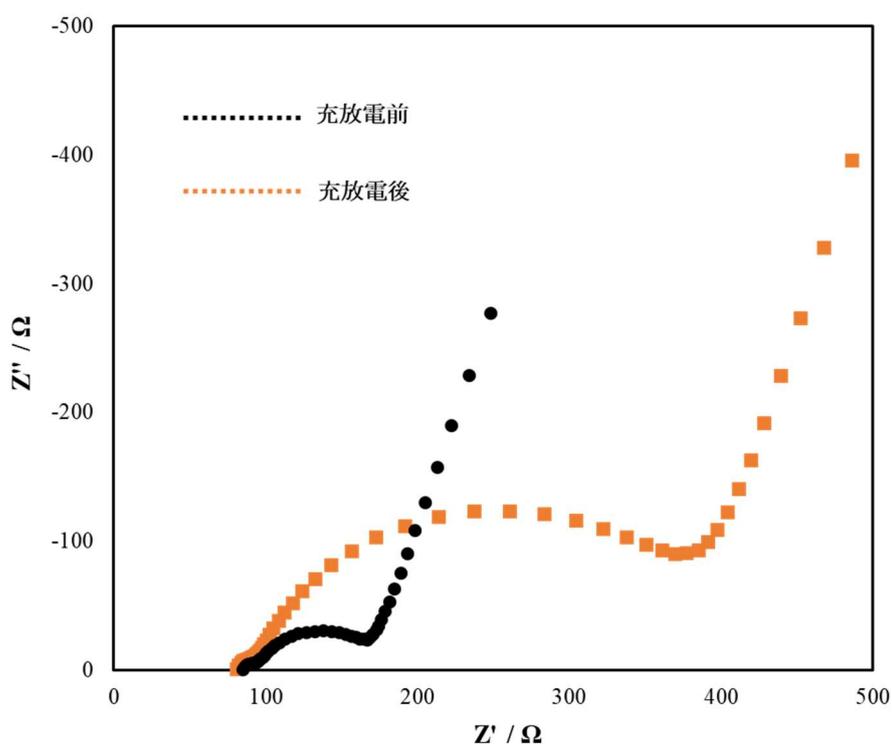


図 3-2(e) 電流密度 5.0 mA cm^{-2} でのサイクル前後のインピーダンス

図 3-2 (e)のインピーダンスプロットの結果によると、充放電後において電荷移動抵抗およびリチウム金属と電解液の界面の抵抗が大きく増加している。これは、図 3-2(f)に示すようにリチウム金属表面に炭酸リチウムと思われる物質が析出してしまったため、増加してしまったと考えられる。また、セルを分解した際にも、有機電解液が無くなっていたことを目視で観察した。

この原因には、高電流密度ではクーロン効率が低いために電解液が分解してしまっているのではないかと考えられる。そこで直近の研究による高電流密度において Li 極が作動する KW | PE 複合セパレータをリチウム極側に使用することを試みた^[17]。このセパレーター

ではLiの3次元的電極が生成するのでクーロン効率が高くなる可能性がある。



図 3-2(f) 電流密度 5.0 mA/cm^2 でのサイクル後のリチウム金属表面

3-3 セル過電圧抑制の施策

3-3-1 負極Li金属にKW|PEを採用したセルの検討

3-2-4の結果で、高電流密度において過電圧の上昇が顕著にみられることを示した。この原因は有機電解液の分解によるものでリチウム溶解析出のクーロン効率の低さに原因があると考えられる。その解決策として、高電流密度においてクーロン効率向上に効果があるとされているKW|PEを負極Li金属側セパレータの使用を検討した。セルの作製はこれまで通りSwagelok-type cellを用いて行った。その結果を以下に示す。

-----測定条件-----

セル構成 : Li | KW | PE | LiFSI-DX- DME (1:2 v/v) | LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy | sat.NiCl₂ +sat.LiCl | Ni

測定温度 : 25°C

Li 面積 1.8 cm²

Ni 面積 0.25 cm²

カットオフ : 1.5 V / 4.0 V

充放電時間 : 1 h

電流密度 : 5.0 mA cm⁻² (Ni 面積基準)

休止時間 : 10 min

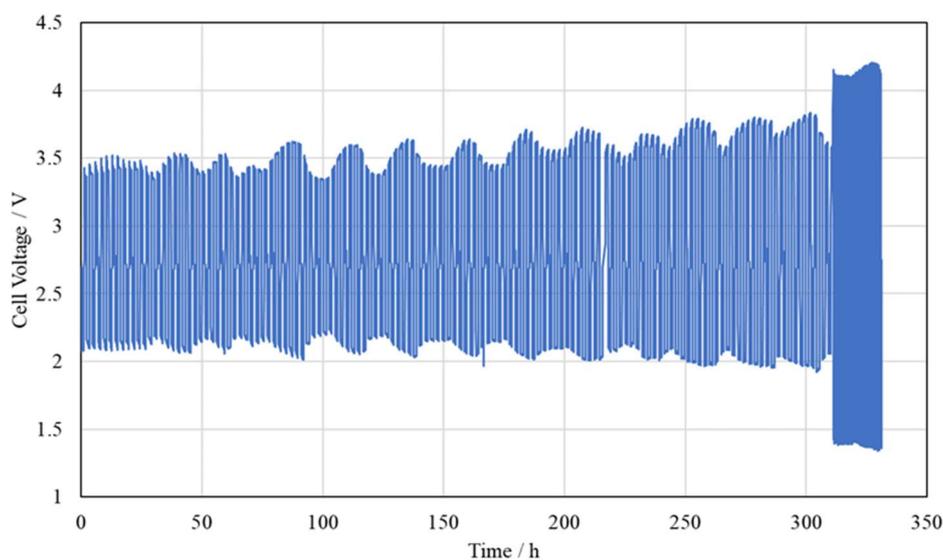


図 3-3(a) KW|PE を採用したセルの電流密度 5.0 mA / cm² でのサイクル

図 3-3(a)に示すように KW|PE を採用することで 5 mA cm⁻²においても 150 サイクル作動することが確認された。しかし、300 時間を超えたところで充放電ができない結果となった。この原因を探るためセルを解体した。図 3-3(b) に示す通り正極集電体として用いていた Ni 板が無くなっていた。Ni の溶解析出の電流効率は 90%-97%と報告されている^[18]。

この低い電流効率は Ni²⁺が Ni として析出する際 100%析出しなく同時に水素が発生するためである。使用した Ni 極がすべて溶解するとし計算したクーロン効率は 93.6%であった。サイクルを重ねることにより Ni 極に一部は溶解して Ni 板が無くなってしまったものと考えられる。Ni の厚さを厚くすることで解決可能である。



図 3-3(b) 充放電後の正極集電体の様子

3-3-2 Ni-S 集電体

これまでの充放電結果より、開回路電圧が 2.8V であるのに対し、放電電位が 5mA cm^{-2} において 2.1 V と電位の急激な低下が観測された。この原因の一つとして Ni の不動態相形成によるものがあると考えられる。図 3-2(e) からも電荷移動抵抗が大きくなっている点からも同様の事が言える。また他金属の充放電電位を図 3-3(c)に示したが、Ni は最も過電圧が大きい結果となっている。放電電位が低く過電圧が大きくなってしまふことはエネルギー密度の損失につながるため改善を試みた。その改善策の一つ目として、Ni 板にあらかじめ S をコーティングしておくことで不動態相の形成を抑制しようと考えた。二つ目に過電圧の低い Sn を正極電解液にわずかに混合することで合金化を図り、過電圧が抑制できるのではないかと考えた。以下にその結果を示す。

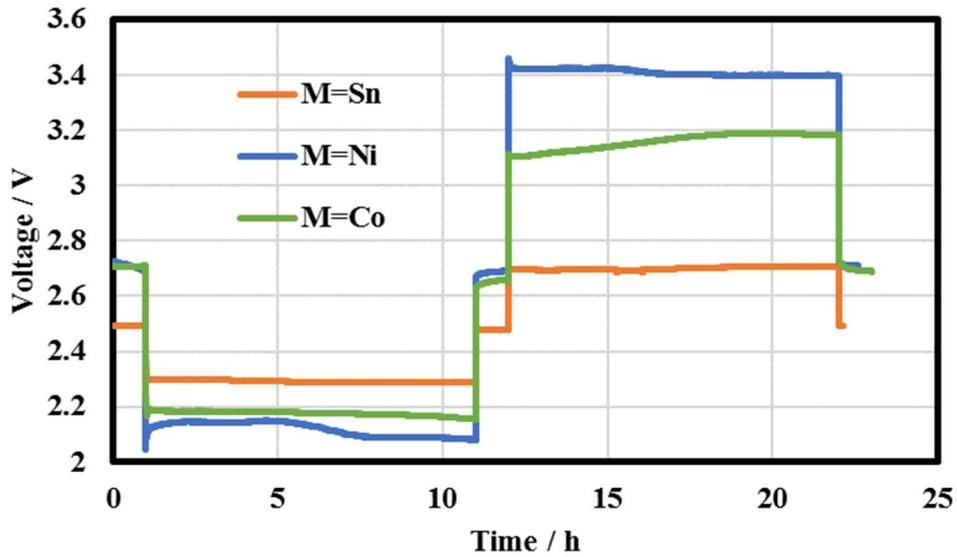


図 3-3(c) 先行研究による各金属の充放電電位比較^[9]
 Li/1 M LiFSI-2G4-DOL/LAGTP/MCl₂-LiCl/M at 1.0 mA cm⁻²

3-3-3 Ni-S の作製と SEM, EDX による表面観察

2-3-2 に示した方法により、Ni-S 板を作製した。調製した電解液と真空乾燥後に得られた Ni-S 板を図 3-3(d) に示した。また、SEM と EDX により Ni 断面と表面を観察し、S がコーティングできていることを確認した。

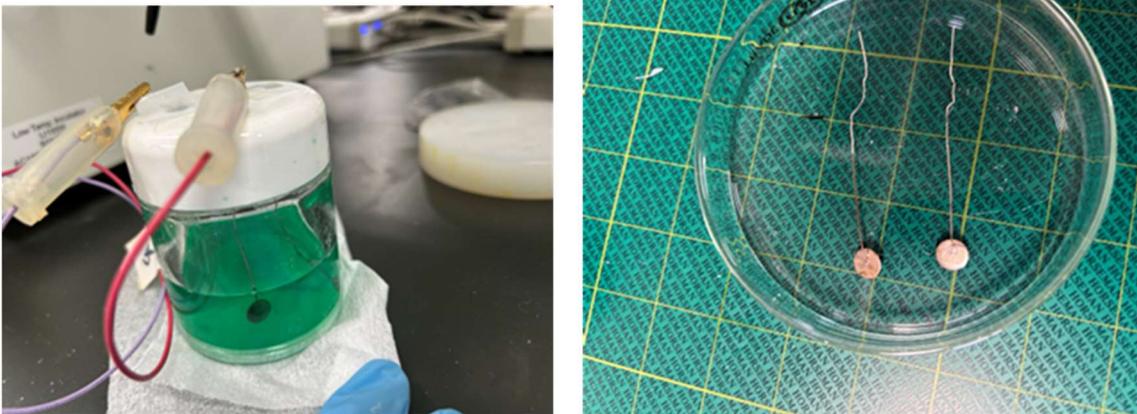


図 3-3(d) 電気分解の様子と作製した Ni-S 板

SEM, EDX 断面観察の結果を図 3-3(e)に示した。S が約 20~25 μm ほどの厚さでコーティングできていることがわかった。また表面観察からは S が幅広く分布していることから、Ni 板に S が正しくコーティングできたことが示唆された。また充放電後も充放電前と比べても変化が見られず S は均一に分布していることがわかった。

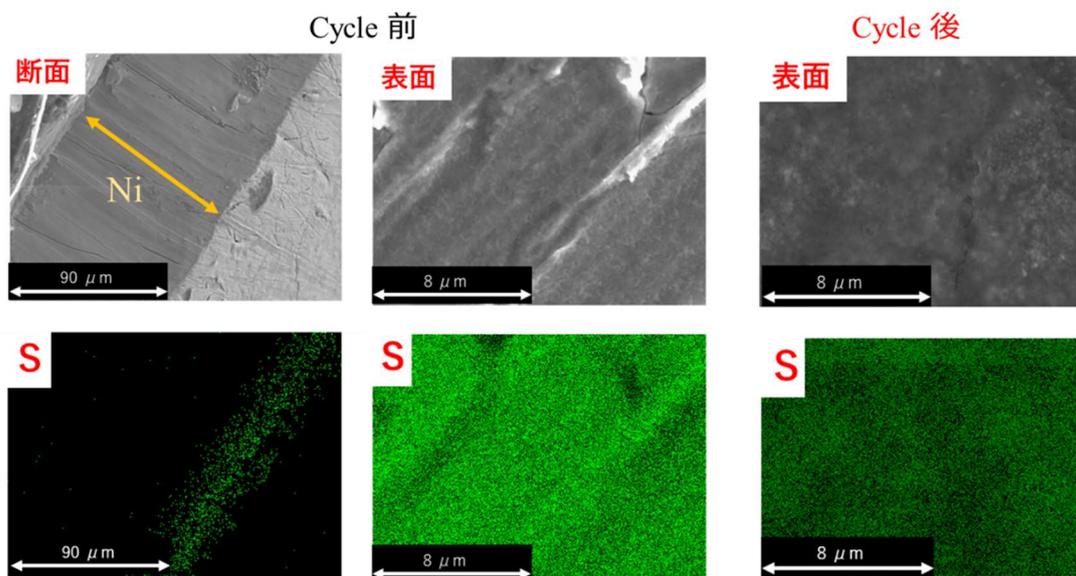


図 3-3(e) Ni-S 板の SEM 観察と EDX 分析

3-3-4 集電体 Ni-S を用いたセルの充放電電位とインピーダンス測定結果

これまでと同様に、Swagelok – type cell を作製し、以下の条件のもと充放電評価とインピーダンス測定を行った。図 3-3(f)に、 10 mA cm^{-2} まで電流密度を変化させたときの集電体 Ni と今回合成した Ni-S 板を用いた充放電電位の比較を示した。S をコーティングすることで 200 mV ほどの過電圧の抑制に成功した。

-----測定条件-----

セル構成 : $\text{Li} \mid \text{LiFSI-DX-DME (1:2 v/v)} \mid \text{LAGTP-10 wt.\%TiO}_2\text{-3 wt.\%LiCl-epoxy} \mid \text{sat.NiCl}_2$
 $+\text{sat.LiCl} \mid \text{Ni-S}$

測定温度 : 25°C

カットオフ : 1.5 V / 4.0 V

充放電時間 : 10 min

電流密度 : 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 mA cm^{-2} (正極 Ni 極面積基準)

休止時間 : 10 min

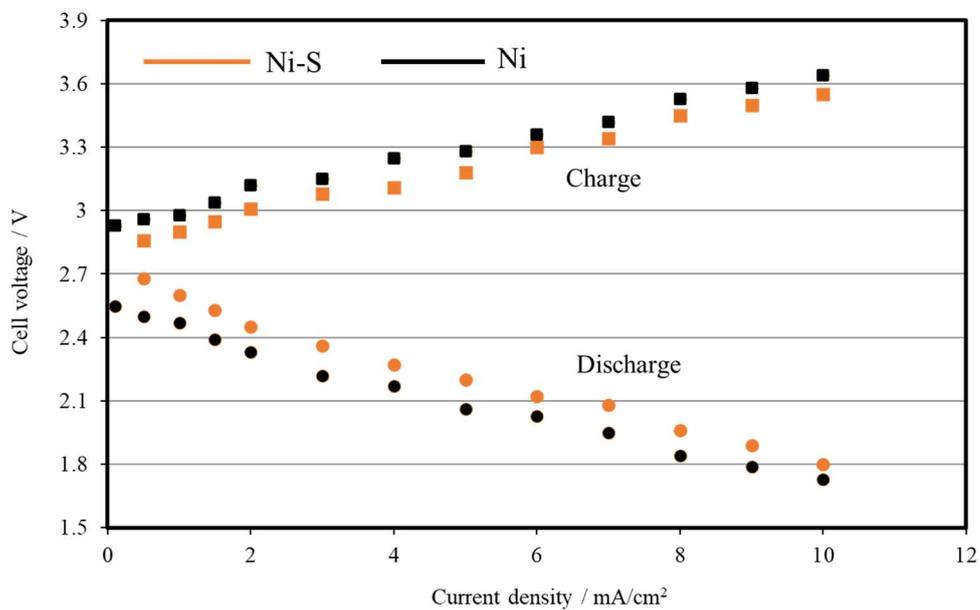


図 3-3(f) Ni, Ni-S を用いたセルの電流電圧曲線の比較

3-3(g)に集電体に Ni-S 板を用いたセルのインピーダンスを示した。電荷移動抵抗を含む低周波側の半円の抵抗が 70Ω (図 3-2 (b))から 50Ω と小さくなった。この結果より、Ni に S をコーティングすることで、不動態膜形成を抑制できたことが示唆された。よって集電体に Ni-S 板を用いることで当電池は、より高エネルギー密度電池が実現できると考えられる。

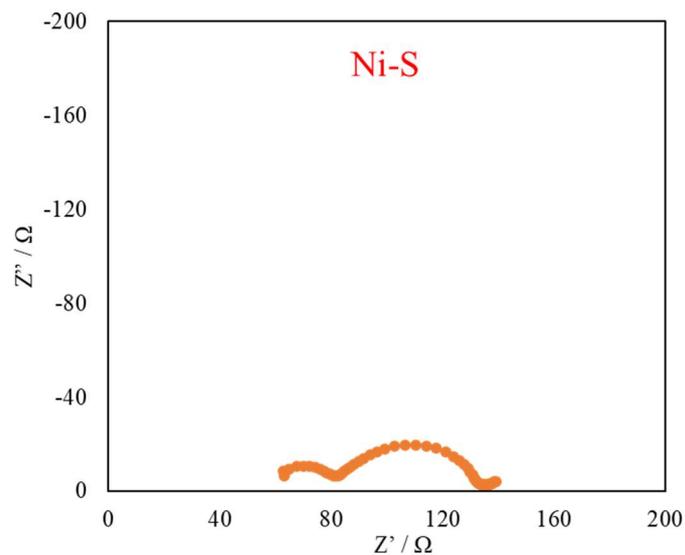


図 3-3(g) Ni-S を用いたセルのインピーダンス測定

3-3-5 SnCl₂を混合させた正極電解液を用いたセルの評価

先行研究により、正極電解液に SnCl₂ を用いたセルの過電圧は低いことが報告されている。このことから、今回の NiCl₂ 水溶液に SnCl₂ を混合させることで、集電体 Ni 板に Sn が析出し、合金化により過電圧の上昇を抑えられるのではないかという試みで研究を進めた。セルの作製はこれまで通り Swagelok – type cell を用いて行った。その結果を以下に示す。

-----測定条件-----

セル構成 : Li | LiFSI-DX- DME (1:2 v/v) | LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy | sat.NiCl₂
+sat.LiCl + X wt.% sat.SnCl₂ (X = 10, 20) | Ni

測定温度 : 25°C

Li 面積 1.8 cm²

Ni 面積 0.25 cm²

カットオフ : 1.5 V / 4.0 V

充放電時間 : 4 h

電流密度 : 1.0 mA cm⁻²

休止時間 : 10 min

図 3-3(g) よりいずれの量の SnCl₂ を添加させても過電圧抑制の効果は見られなかった。Ni と Sn が別々に析出してしまい、合金の形態も観察できなかったためこれ以上の研究は進めなかった。

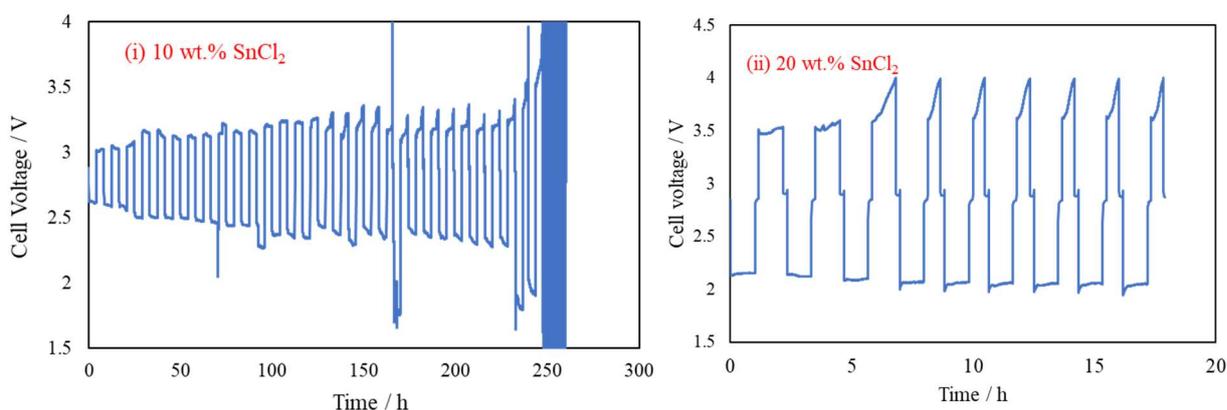


図 3-3(h) 充放電サイクル特性(i) 10wt.% SnCl₂ (ii) 20wt.% SnCl₂

3-3-6 集電体に Ni-S、負極に KW | PE を用いた水溶液系リチウム-NiCl₂ 二次電池

最後にこれまでの、改良を重ねた電池材料を用いて、高電流密度 5 mA cm⁻² で 5 時間の充放電を行った。面積当たり容量 25 mAh cm⁻² と実用規模の高面積容量で電池特性を測定した 図 3-3(h)に示すように 5 mA cm⁻² 5 h の充放電で 100 サイクル以上作動することが確認された。

-----測定条件-----

セル構成 : Li | KW | PE | LiFSI-DX-DME (1:2 v/v) | LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy | sat.NiCl₂ + sat.LiCl | Ni-S

測定温度 : 25°C

Li 面積 1.8 cm²

Ni 面積 0.25 cm²

カットオフ : 1.5 V / 4.0 V

充放電時間 : 5 h

電流密度 : 5.0 mA cm⁻² (Ni 面積基準)

休止時間 : 10 min

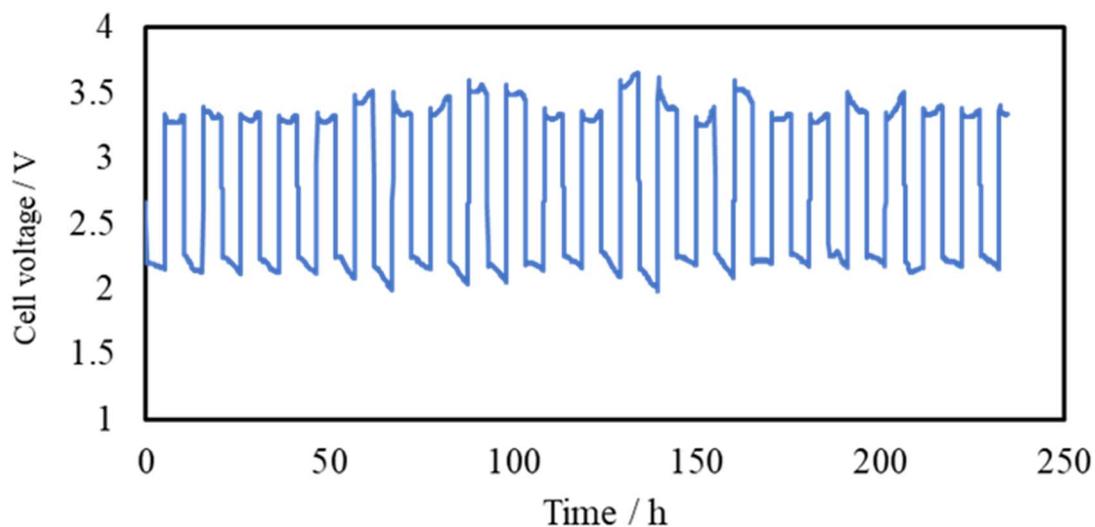


図 3-3(i) 面積当たり容量 25mAh cm⁻² の充放電サイクル特性

3-4 Pouch-type cell を用いた水溶液系リチウム-NiCl₂ 二次電池の特性評価

3-4-1 Pouch-type cell を用いた定電流放電特性

図 2-4(b)に示した構造の Pouch-type のセルで正極電解質の量を限定し正極の利用率の測定を試みた。図 3-4(a)に測定結果を示した。測定条件と電池の構成は以下のとおりである。

-----測定条件-----

正極水溶液 : sat.NiCl₂ + sat.LiCl 水溶液 (75 μL)

セル構成 : Li | LiFSI-DX- DME (1:2 v/v) | LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy | sat.NiCl₂
+sat.LiCl | Ni

測定温度 : 25°C

Li 面積 1.2 cm²

Ni 面積 2.0 cm²

カットオフ : 1.5 V

電流密度 : 0.5 mA cm⁻²

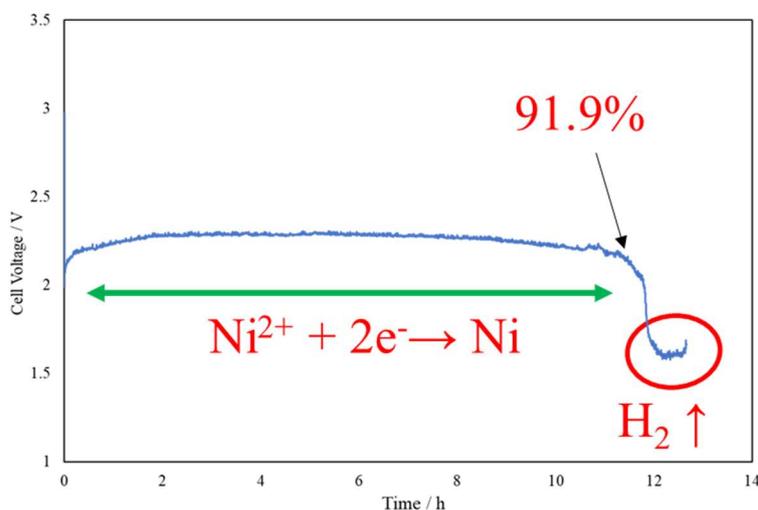


図 3-4(a) Pouch-type cell を用いたセルの放電曲線

2.3 – 2.4 V 付近の一段階目のプラトー(Ni の析出)と 1.5 V 付近の二段階目のプラトー(水素発生)が観測された。この放電曲線から計算されるニッケル析出の容量は 6.67 mAh で理論容量は 7.26 mAh であることから、本電池の放電効率(ニッケルイオンの利用率)は約 91.9% となる。この値はリチウムイオン電池など、他の電池と比較すると高効率であり、高エネルギー密度が見込まれる結果となった。

3-4-2 Pouch-type cell の電流電圧曲線

Swedglock-type のセルでの集電体として用いていた Ni 板の面積は 0.25 cm^2 であったが 2.0 cm^2 と 8 倍の大きさに変えてより実用的な大きさの Pouch-type cell で電流電圧曲線の測定を行った。図 3-4 (b)にその結果を示す。

-----測定条件-----

正極水溶液 : sat.NiCl₂ + sat.LiCl 水溶液 (100 μL)

セル構成 : Li | LiFSI-DX- DME (1:2 v/v) | LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy | sat.NiCl₂
+sat.LiCl | Ni

Li 極の面積 1.2 cm^2 、

Ni 極の面積 2.0 cm^2

測定温度 : 25°C

充放電時間 : 10 min

電流密度 : 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 mA cm^{-2}

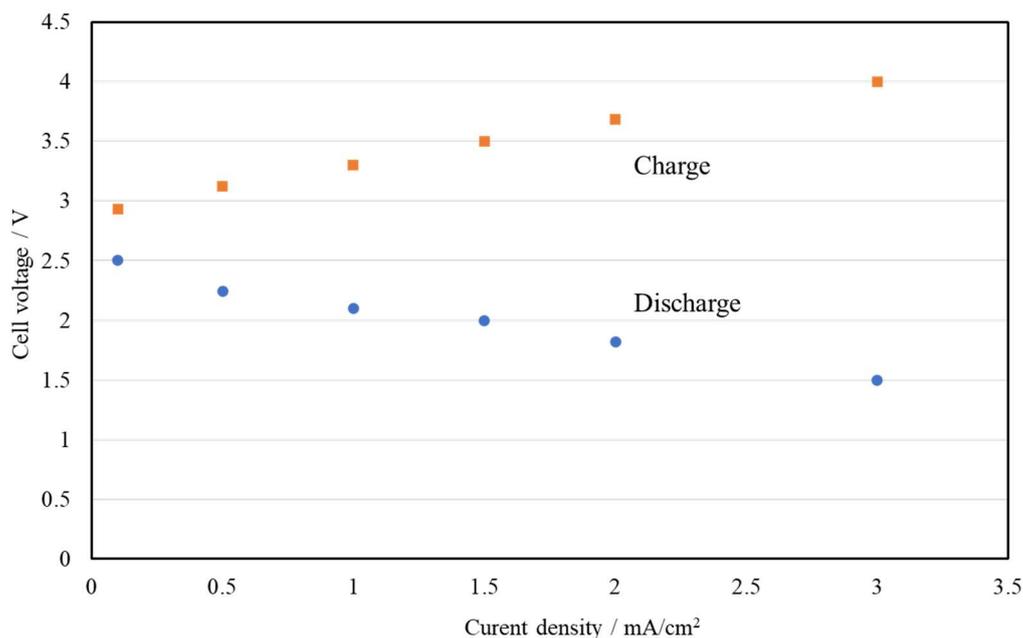


図 3-4(b) Pouch-type cell を用いたセルの電流電圧曲線

電流電圧曲線により放電、充電ともに電流密度の上昇とともに過電圧が大きくなっていくことが示唆された。電極面積を二倍に大きくすると電流密度 3 mA cm^{-2} まで電池の動作が可能であることがわかった。なほ、Ni 極基準の電流密度 3 mA cm^{-2} は Li 極基準では 5 mA cm^{-2} である。

3-4-3 Pouch-type cell のサイクル試験

電極である Ni の面積を 16Φにし、Pouch-type cell を用いて定電流放電サイクル試験を行った。3-5-1 より、ニッケルを電池反応に用いる際の効率が 92 %程度であるので、90 %分を利用する深い充放電を行った。結果を図 3-4 (c) に示した。測定条件は以下の通りである。

-----測定条件-----

正極水溶液 : sat.NiCl₂ + sat.LiCl 水溶液 (200 μL)

セル構成 : Li | LiFSI-DX-DME (1:2 v/v) | LAGTP-10 wt.%TiO₂-3 wt.%LiCl-epoxy | sat.NiCl₂
+sat.LiCl | Ni

Li 極の面積 1.2 cm²、

Ni 極の面積 2.0 cm²

測定温度 : 25°C

充放電時間 : 10 min

電流密度 : 1.0 mA cm⁻² (Ni 極基準) 1.7 mA cm⁻² (Li 極基準)

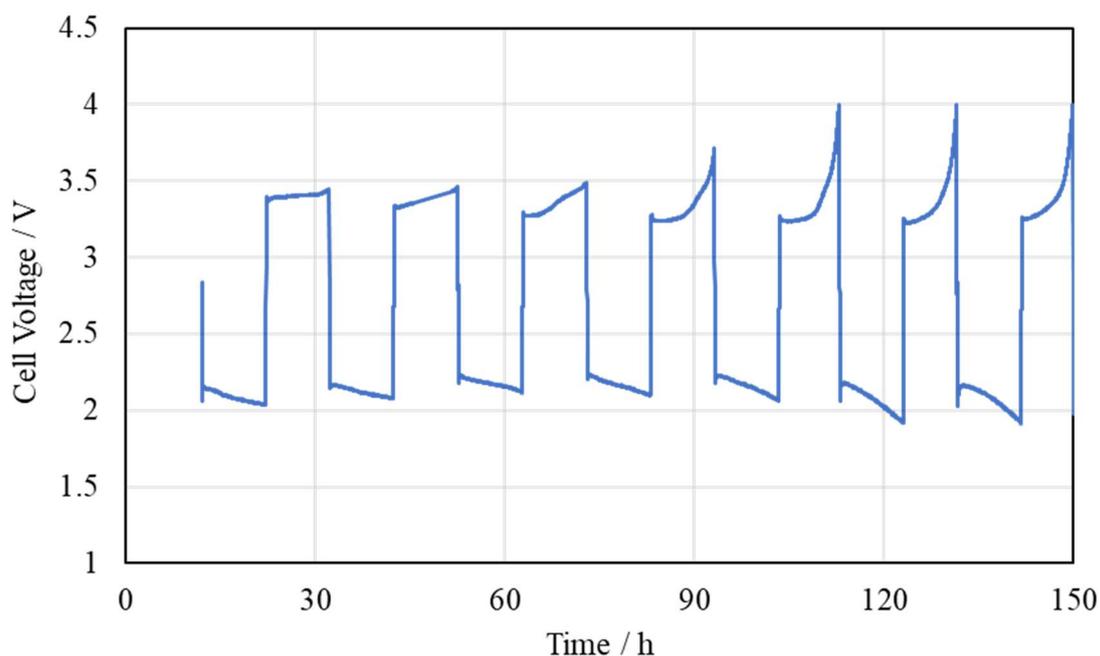


図 3-4 (c) ニッケルイオンを 90%利用した充放電サイクル試験

正極電解液 200 μL 中に含まれるニッケルイオンの量から計算される容量は 20.09 mAh である。また、面積当たり容量に換算すると約 10.0 mAh cm^{-2} で比較的高い面積当たり容量が得られ、実用化規模のサイズのセルでも当電池は動作が可能であることが示唆された。なお、4 サイクル以降での過電圧の上昇はリチウム極側に起因すると予想される。ここでのリチウム基準での電流密度は 1.7 mA cm^{-2} と高く副反応による高抵抗生成物によると考えられるので、その抑制の対策が今後必要であろう。また、このセルでリチウム極を 3 次元化する KW セパレーターは使用していないので KW の使用も対策のひとつである。

第四章 総括

総括

本研究は、現在主に利用されているリチウムイオン電池よりも高エネルギー密度でかつ高出力である電池の実現への研究が目的である。高エネルギー密度でかつ高出力である電池として、溶解度も高く安価である塩化ニッケルを正極活物質として用いた電池で、重量エネルギー密度 500 Wh kg^{-1} を目標に面積当たり容量 25 mAh cm^{-2} での安定した電池作動を目指した。

まず、当電池はセル全体の抵抗に占める固体電解質抵抗の割合が大きいため、固体電解質の導電率向上が最優先の課題であった。そのため、直近の研究により、室温でより高いリチウムイオン導電性を示し水に安定な NASICON 型の固体電解質 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3 - 10\text{wt}\% \text{ TiO}_2 - 3\text{wt}\% \text{ LiCl-epoxy(LAGTP-T)}$ が開発されたのでこの固体電解質を用いた水系 Li/NiCl_2 電池の開発を進めた。その結果、 10 mA cm^{-2} とリチウムイオン電池を凌駕する高い電流密度でも作動が可能であることを確認した。また、セルのインピーダンス測定に結果においても、これまでの電解質に比べ小さくなっていることが判明した。

しかし、放電の際に開回路電圧が 2.8V であるのに対し、放電電位が 5 mA cm^{-2} で 2.1 V と高い過電圧が観測され、エネルギー密度の損失に影響を及ぼすため、解決を試みた。この原因の一つとして Ni の不動態相形成によるものがあると考えられ、集電体である Ni にあらかじめ S をコーティングしておくことで不動態相の形成を抑制しようと考えた。結果、 5 mA cm^{-2} で 200 mV ほどの過電圧の抑制に成功し、より高エネルギー密度電池が可能であると判明した。

次に、集電体に Ni-S を用いてフルセルを作製しサイクル特性評価を行った。電流密度 1 mA/cm^2 と 2 mA cm^{-2} では、初めの 1st サイクルと 100 サイクルにおいても、過電圧の変化はほとんど見られず安定したサイクル特性を示した。しかし、高電流密度 5 mA cm^{-2} でのサイクルでは、サイクルを重ねるごとに過電圧が大きくなってしまった。この原因は、負極側の電解液による劣化が原因であると判断したため、三次元的リチウム極を形成するキムワイプ紙をセパレータに用いることを検討した。その結果、 5 mA cm^{-2} で 1 時間の充放電で 150 サイクルほどまで安定にサイクル可能となり、また、実用電池として十分な 5 mA cm^{-2} で 5 時間 (25 mAh cm^{-2}) で安定な作動が可能であることが判明した。

また、より実用化に近い状態(充放電深度)である Pouch – type cell を用いた Li/NiCl_2 電池では放電効率、ニッケルイオンの利用率を 90%としたサイクル性試験を行った。放電効率は 91.4%で高効率であり高エネルギー密度が見込まれる結果であった。そしてニッケルイオン利用率 90%でのサイクルを測定したところ、正極電解液 $200 \mu\text{L}$ 中に含まれるニッケルイオンの量から計算される容量は 20.09 mAh という結果が得られた。また、面積当たり容量に換算すると約 10.0 mAh cm^{-2} で比較的高い面積当たり容量が得られ、実用化規模のサイズのセルでも当電池は動作が可能であることが判明した。

以上の結果より、Li/NiCl₂電池は高エネルギー密度かつ高出力である電池として実現可能であることが判明した。

第 5 章 参考文献

参考文献

- [1] NEDO 技術開発機構 燃料電池・水素技術開発部 蓄電技術開発室, NEDO 次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ 2008, p. 10-11.
- [2] P.G. Bruce, S. F. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **11** (2012) 19-29
- [3] Y. Liu, J.B. Goodenough and Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5756 (2011)
- [4] Y. Zhao, L. Wang and H.R. Byon, *Nat. Commun.*, **4**, 1896 (2013)
- [5] H. Kim, J. Hong, K.-Y. Park, H. Kim, S.-W. Kim, and K. Kang, *Chem. Rev.*, **114** 11788 (2014)
- [6] Y. Morita, S. Watanabe, P. Zhang, H. Wang, D. Mori, Y. Matsuda, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, *Journal of The Electrochemical Society*, **164**, A1958-A1964 (2017)
- [7] Y. Morita, S. Watanabe, D. Mori, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *ACS Omega*, **3**, 5558-5562 (2018)
- [8] Rongrong Miao, June Yang, Zhixin Xu, Jiulin Wang, Yanna Nuli, Limine Sun *X Sci. Rep.* **6**, 21771 (2016)
- [9] 渡邊慎也, 三重大学工学研究科修士論文 (2019)
- [10] 森田佳典, 三重大学工学研究科修士論文 (2018)
- [11] P. Zhang, H. Wang, Y.G. Lee, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1265 (2015)
- [12] K. Kamimoto, F. Bai, D. Mori, S. Taminato, Y. Takeda, O. Yamamoto, H. Izumi, H. Minami, N. Imanishi *Journal of Solid State Electrochemistry*, **26** (3) 1349-1357 (2022).
- [13] K. Takahashi, P. Johnson, N. Imanishi, N. Sammes, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1065 (2012).

- [14] Y. Shimonishi, T. Zhang, N. Imanishi, D. Im, D. J. Lee, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, *J. Power Sources.*, **196**, 11, 5128-5132 (2011)
- [15] T. Zhang, N. Imanishi, Y. Shimonishi, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Sammes, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, 2, A214-A218 (2010)
- [16] K.Zhanga, H. Liu, W Xiano, C. Yan, *Materials Lett.* 193 (2017) 77-80
- [17] T.Hasegawa, F Bai, D. Mori, S. Taminato. Y. Yakeda, O. Yamamoto, H. Izumi, H. Minami, N. Imanishi, *ChemElectrochem.* 10 (2023)e202201043
- [18] G.A, DiBari, *Modern Electrochem.* Ed M. Schlesinge and M Paunovic, 2010, Wiley