

次世代二次電池としての マグネシウム-硫黄電池の可能性に迫る

YAMAGUCHI UNIVERSITY

2019年12月3日(火)
山口大学大学院創成科学研究科
化学系専攻
講師 山吹一大

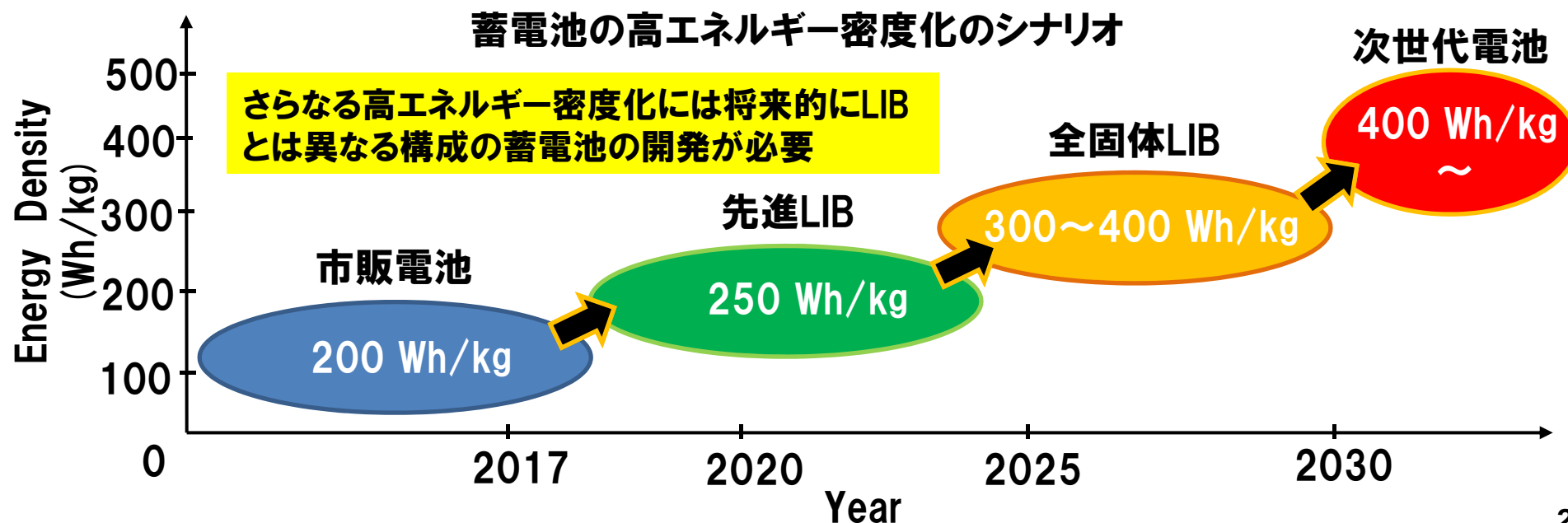
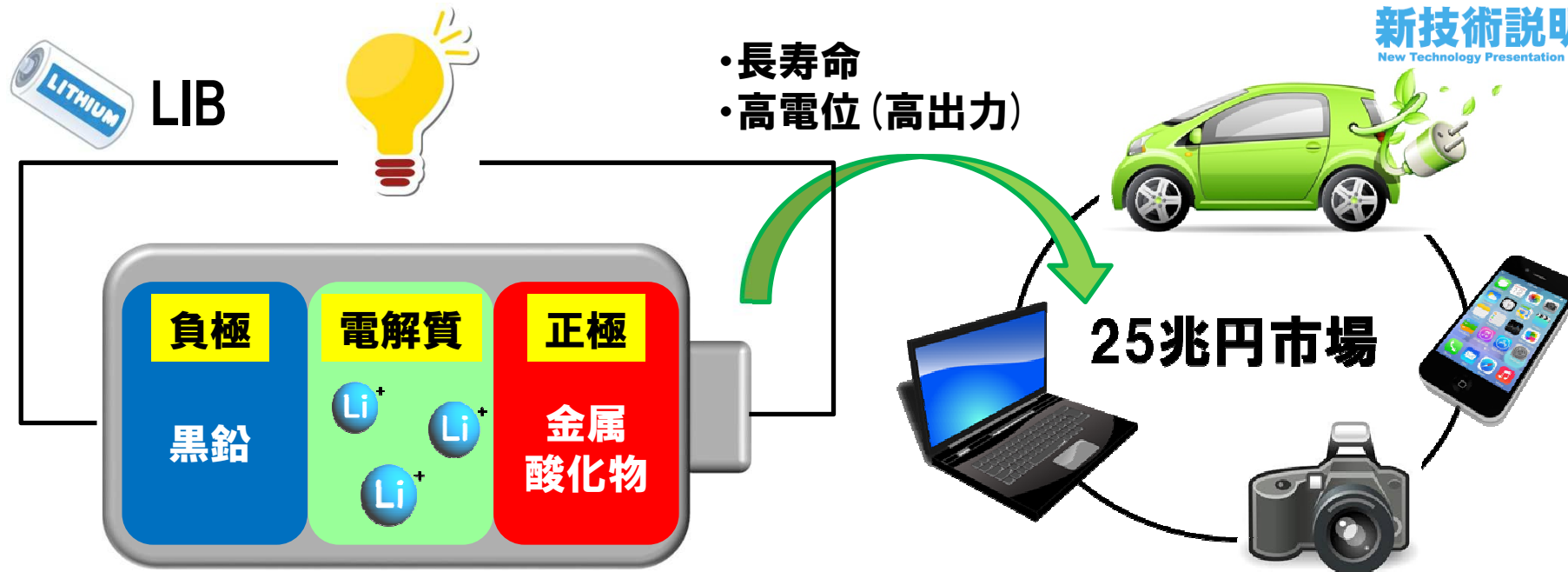
先端的
低炭素化技術開発



リチウムイオン二次電池 (LIB) と高エネルギー密度化



新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!



日本の国家プロジェクト(ALCA) ⇒ 次世代電池の開発

ALCA
Change the game with technologies!

先端的低炭素化技術開発

ALCA-SPRING
参画研究機関一覧

- …全固体電池チーム
- …正極不溶型リチウム-硫黄電池チーム
- …次々世代電池チーム
- …実用化加速推進チーム
- …蓄電池基盤プラットフォーム
- ★はチームリーダー所属機関

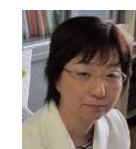
先端的低炭素化技術開発

(Advanced Low Carbon Technology Research and Development Program ; ALCA)

- 全固体電池
- リチウム- 硫黄電池
- 空気-金属電池
- マグネシウム電池



山吹一大



吉本信子

山口大学も次世代電池の開発
に参入

山口大学のオリジナル電池の材料開発

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!

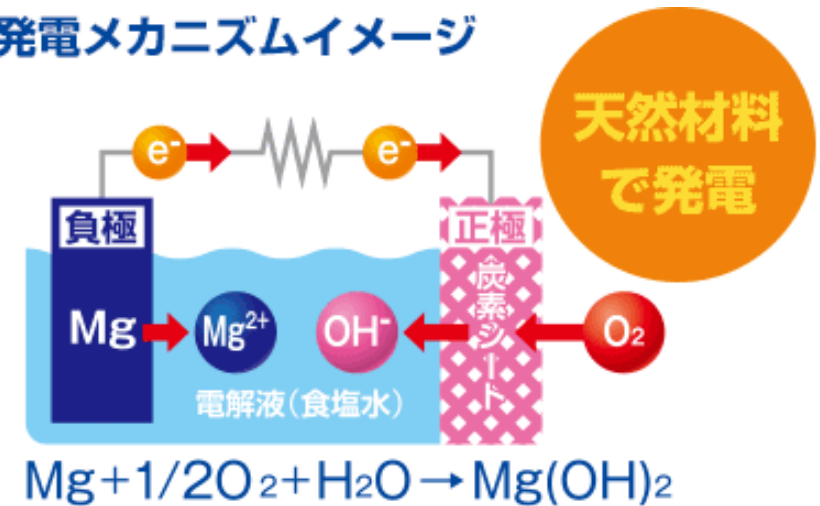


山口大学では高エネルギー密度化が可能な
「有機硫黄系正極」を独自に開発し、マグ
ネシウム-硫黄二次電池(Mg-S電池)の研究
を展開中

Mg 古河電池株式会社～マグネシウム空気電池(一次電池)



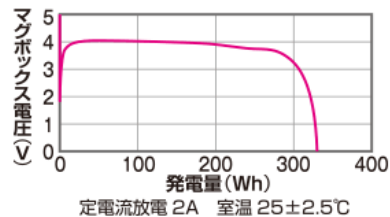
発電メカニズムイメージ



<http://www.furukawadenchi.co.jp/mgbox/>

マグボックスの放電特性グラフ

電池モジュール単体 (USBなど接続せず)

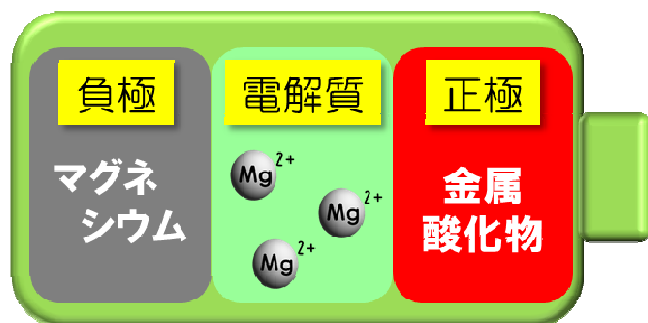


電池仕様

発電時間	最大5日間
最大電気量	300Wh
寸法	233 × 226 × 226mm
質量	約1.6kg (注水前) 約3.6kg (注水後)

- 1個でスマートフォン 30台分の電気を補充
- 充電不可

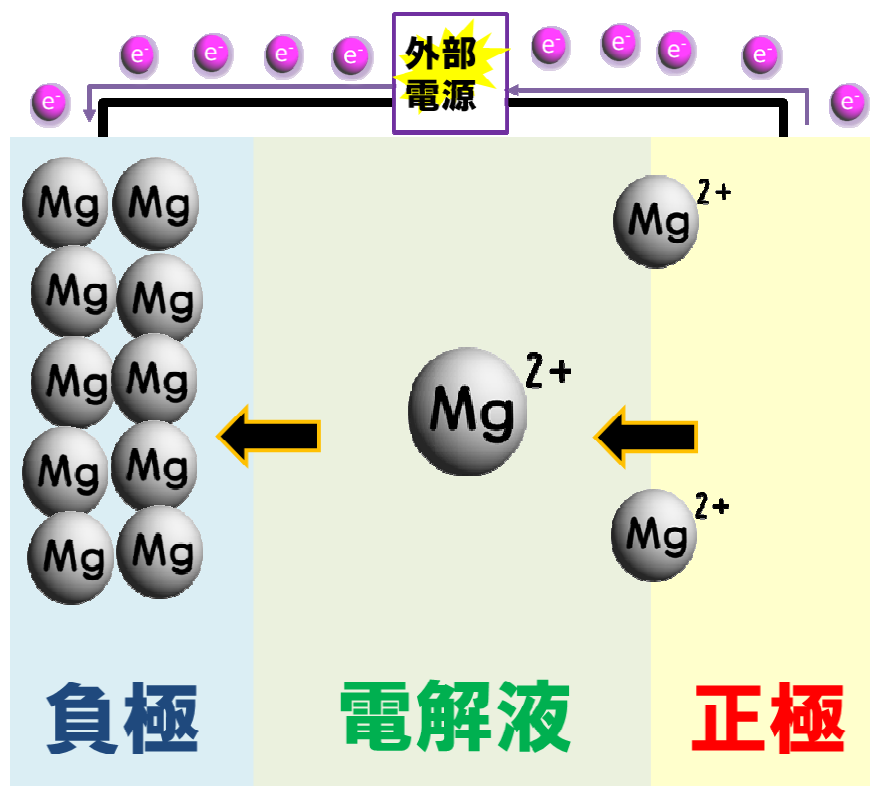
マグネシウム二次電池とは？



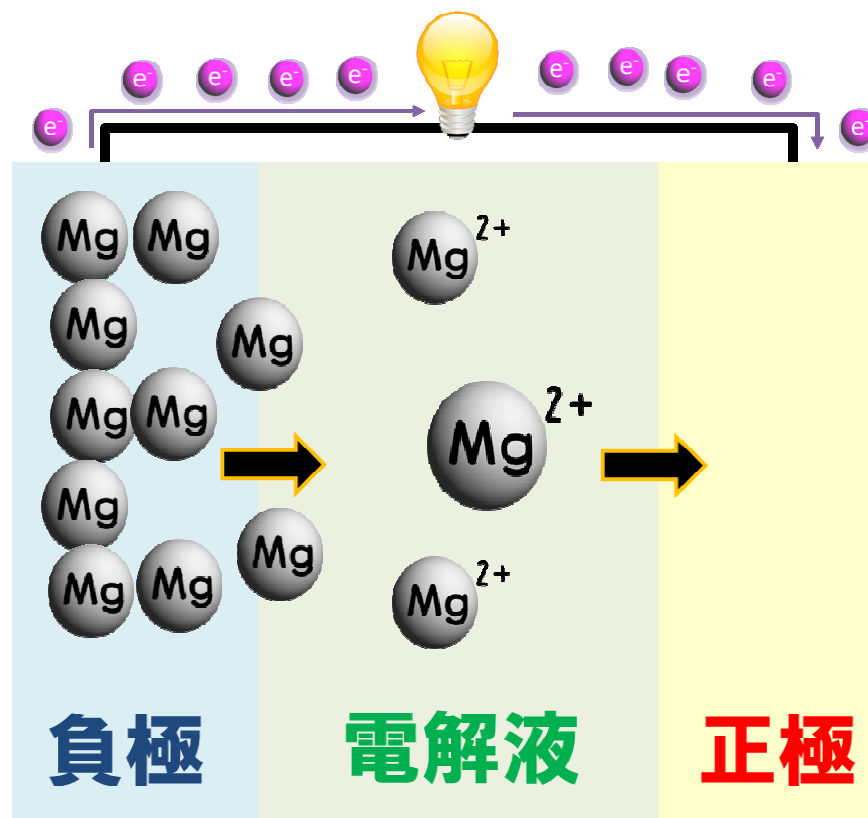
これまでの電池(リチウムイオン二次電池)との違い

- ① 安い電池(価格1/10以下)
- ② 同じ大きさでも2倍エネルギーを溜めこめる

充電過程 (エネルギーを貯める)



放電過程 (エネルギーを出す)



マグネシウム二次電池が実用化されれば・・・



① 安全な電池になる

⇒ 溶けにくい、燃えにくい



② 安い電池になる

⇒ リチウムの1/10以下の価格



③ 1回の充電で長時間使える ⇒ 現在の2倍以上



リチウムイオン
電池

300km

300km

マグネシウム
電池



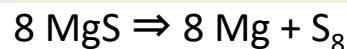
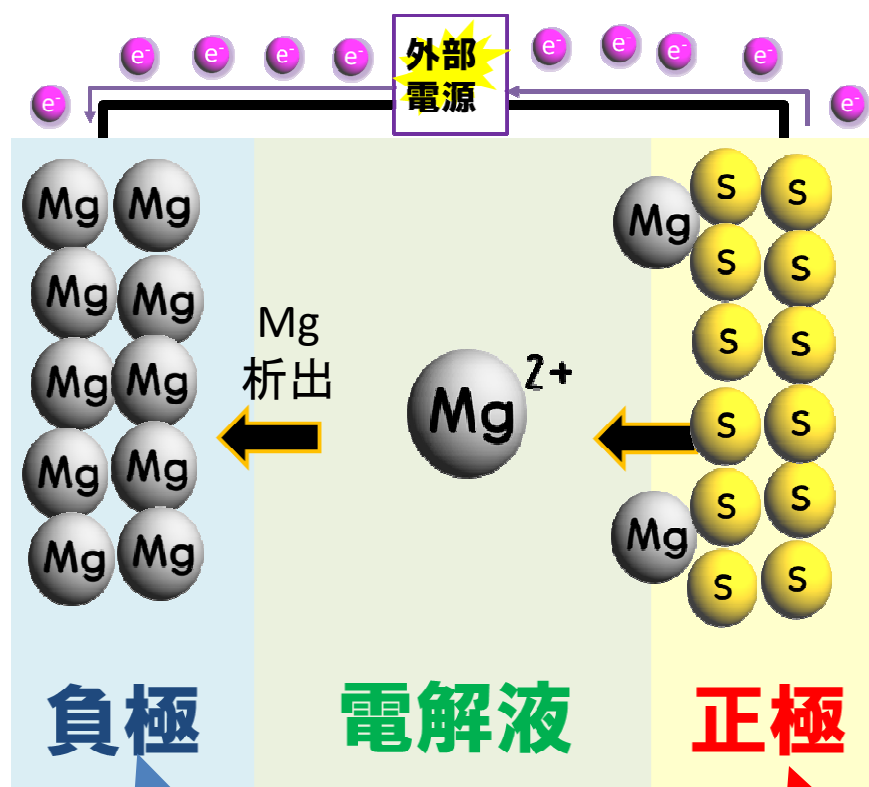
Li および Mg の比較

	原子量	クラーク数	密度/kg dm ⁻³	融点/ °C	標準電極電位/ V vs. NHE	比電気容量*/ Ah kg ⁻¹	比電気容量*/ Ah dm ⁻³
Li	6.94	0.006	0.534	186	-3.045	3860	2060
Mg	24.32	1.93	1.74	650	-2.363	2200	3830

マグネシウム(Mg) × 硫黄(S) = Mg-S二次電池

モチベーション： 容量の大きな負極と正極を用いることでよりコンパクトで高エネルギー密度な二次電池が可能(しかも安価)

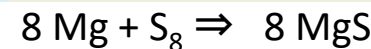
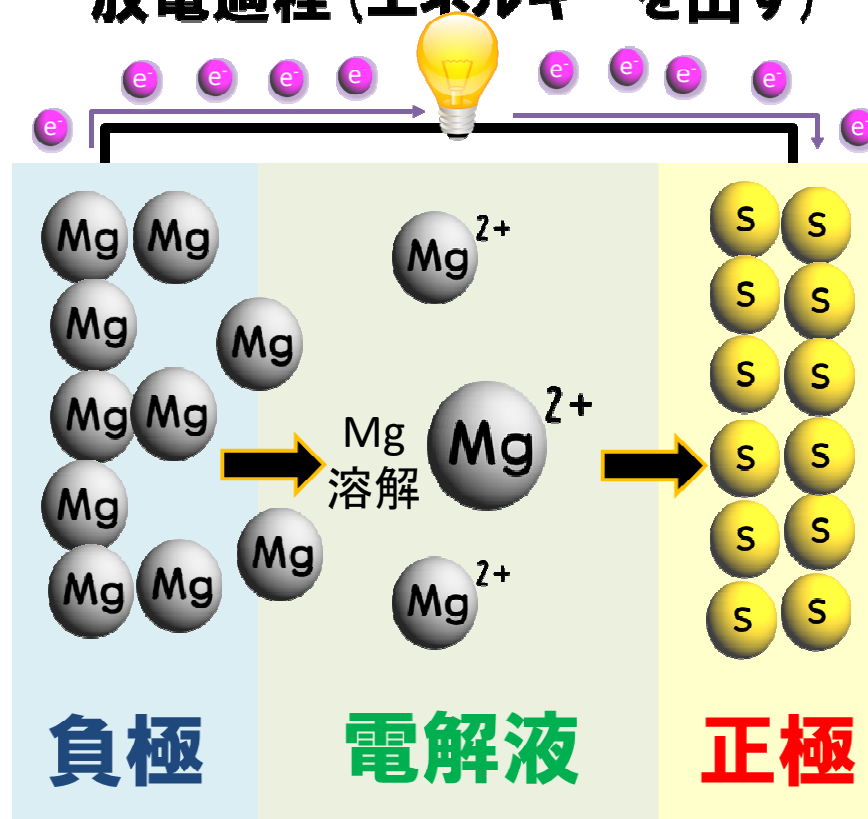
充電過程 (エネルギーを貯める)



2290
Ah/kg
(3830Ah/L)

1675
Ah/kg

放電過程 (エネルギーを出す)



550 Wh/kgのエネルギー密度が期待

最大の強み；自給自足の資源

硫黄 表. 硫黄(S)の生産量Best 10

国名	2014年生産量 (単位…万トン)	順位
中国	1,200	1
アメリカ	977	2
ロシア	730	3
カナダ	600	4
サウジアラビア	400	5
ドイツ	390	6
日本	330	7
カザフスタン	285	8
インド	243	9
UAE	200	10

マグネシウム 表. 資源埋蔵量Best 10

順位	元素	資源量(100%)
1	酸素 O	49.5
2	ケイ素 Si	25.8
3	アルミ Al	7.56
4	鉄 Fe	4.70
5	カルシウム Ca	3.39
6	ナトリウム Na	2.63
7	カリウム K	2.40
8	マグネシウム Mg	1.93
9	水素 H	0.83
10	チタン Ti	0.46

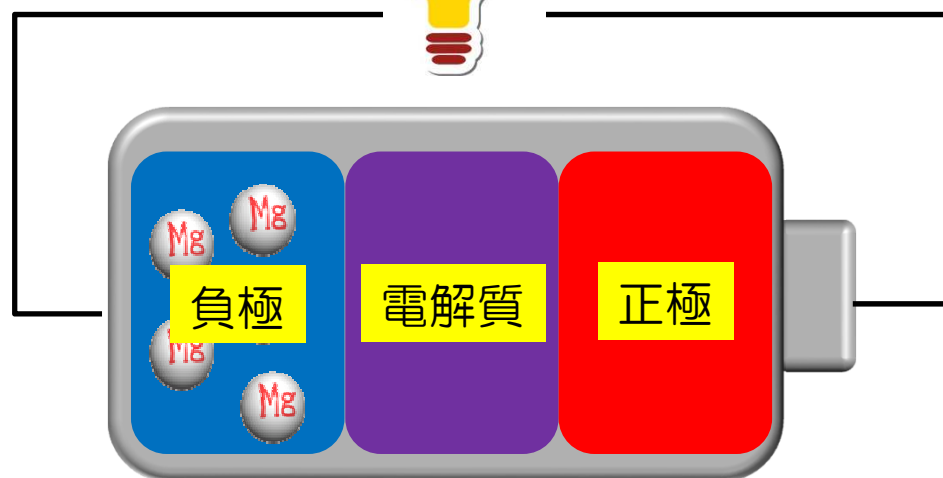
(出典) USGS「Mineral Commodity Summaries(鉱物商品概要)」

日本国内で安定供給可能で、安くて高性能な電池になり得る

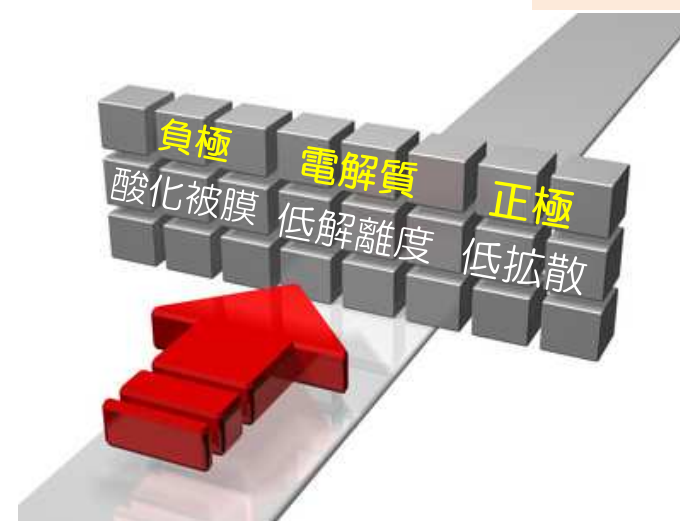
Mg マグネシウム二次電池の実用化への壁



実用化



マグネシウム電池



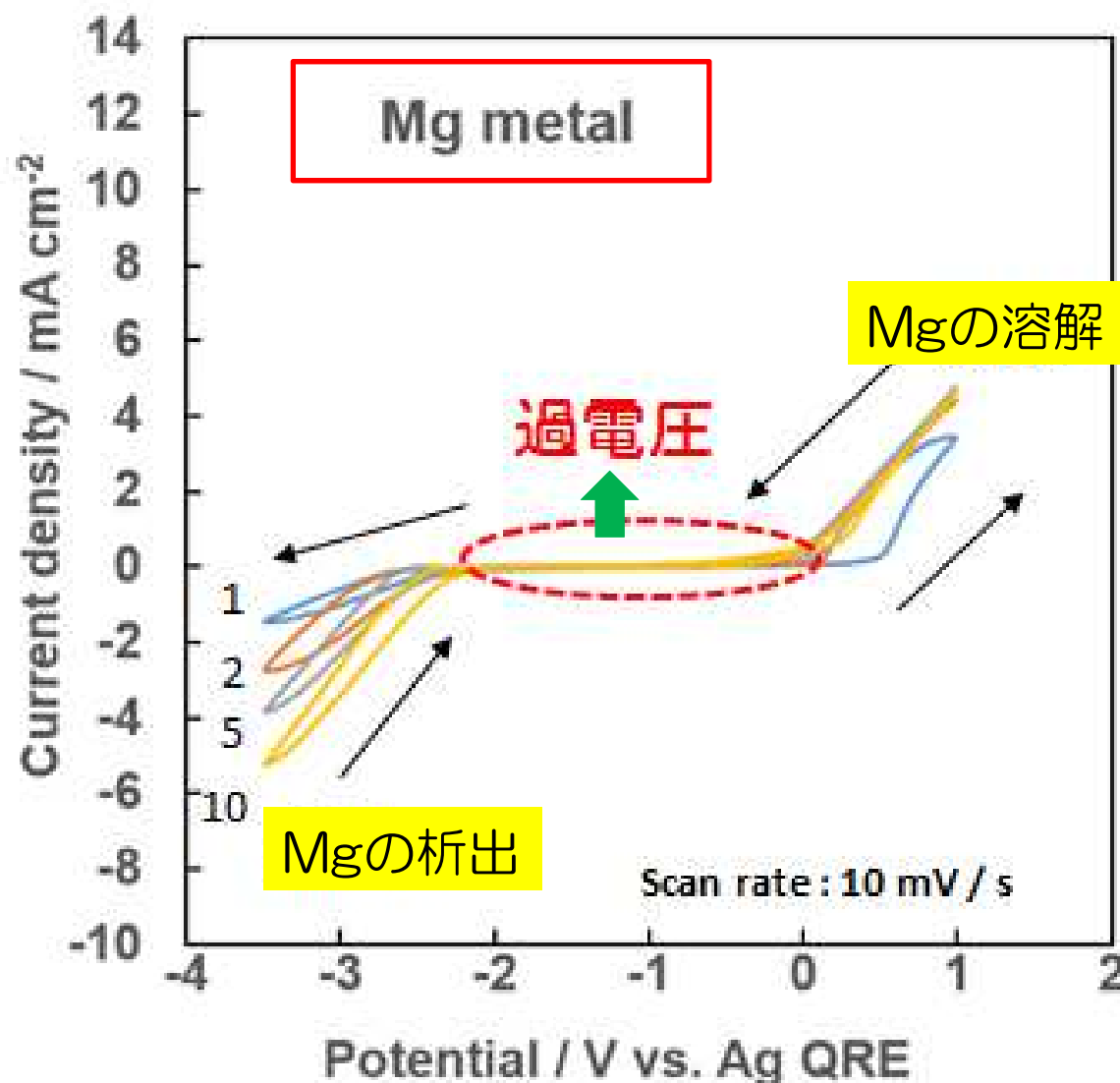
負極： 不動態皮膜(酸化被膜)の形成による過電圧の増大

電解質： 多価イオンの低拡散速度、低解離度による出力密度の低下、液漏れの危険性

正極： マグネシウムイオンの低拡散による挿入・脱離が起きにくく、電気容量低下

負極： 不動態皮膜(酸化被膜)の形成による過電圧の増大

0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ / G3 中でのサイクリックボルタンメトリー(CV)



マグネシウム負極において、酸化-還元反応としてMgの溶解-析出が起きるが、一般的にはマグネシウム表面に形成されている酸化被膜により、酸化-還元のパラメータが大幅に広がる。

一般的な課題として・・・

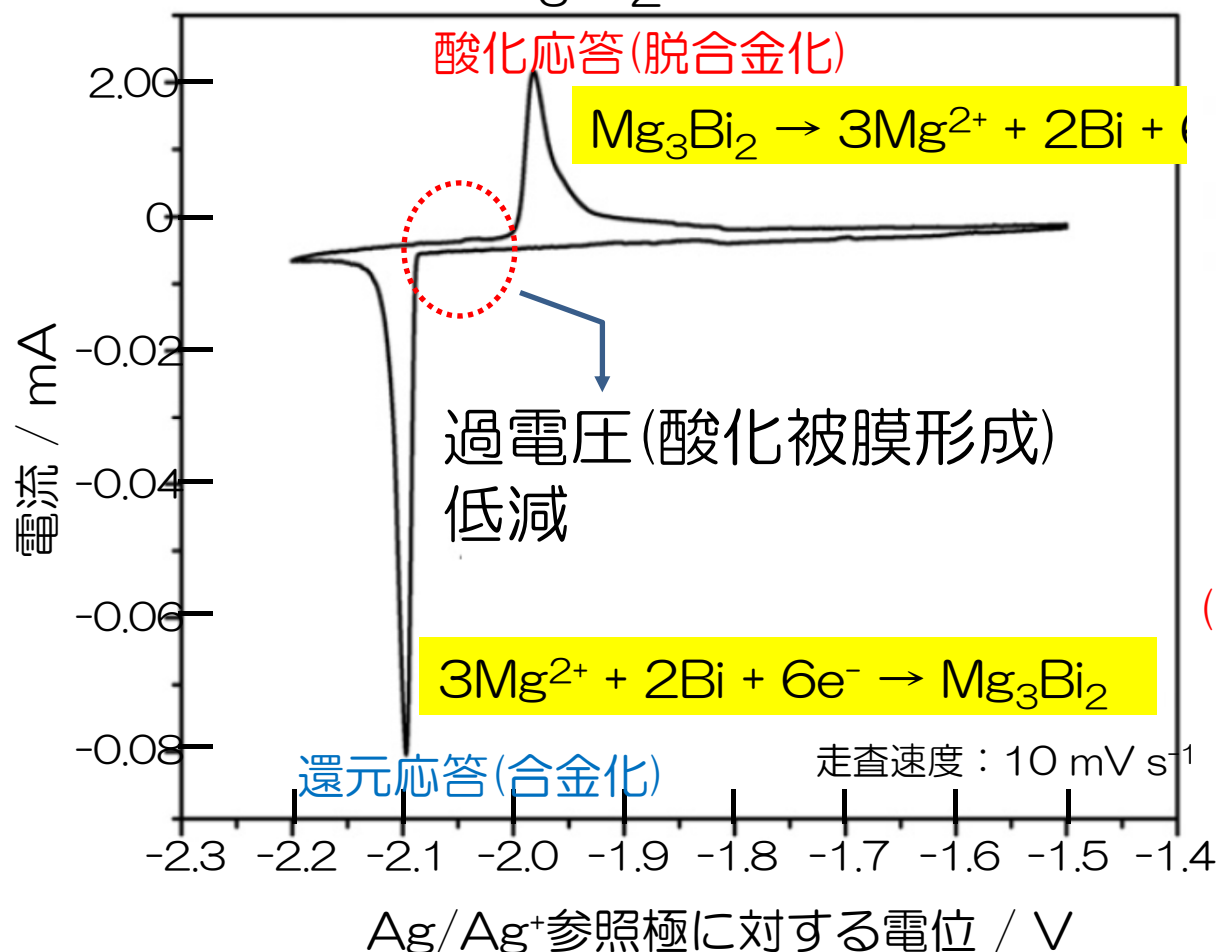
- 充放電時において大幅な電圧のロス
- 電流が流れにくくなるため充放電速度も低下



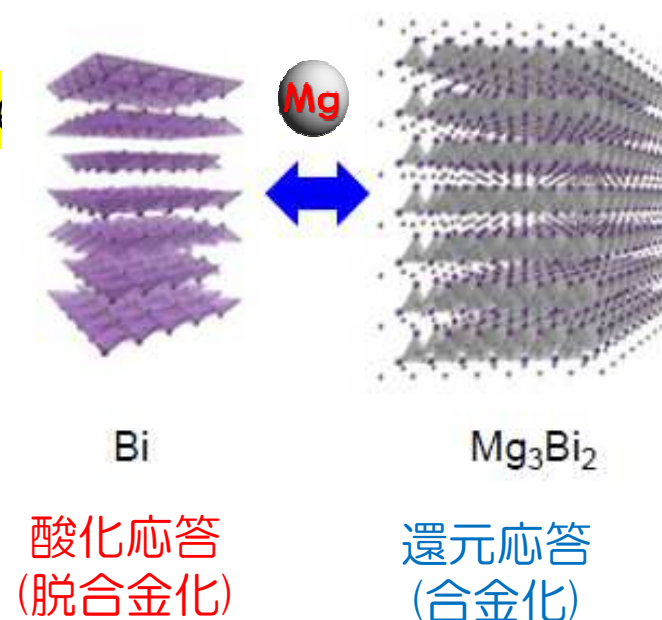
負極の不働態皮膜抑制に対する従来技術



Mg₃Bi₂金属間を利用した負極開発



Mg[CF₃SO₂)₂N]₂/アセトニトリル中でのBi電極(負極)のサイクリックボルタモグラム(CV)



Mgの溶解-析出反応ではなく、Mgの合金-脱合金を利用(酸化被膜が形成されない)



Mg₃Bi₂金属間化合物の負極における課題



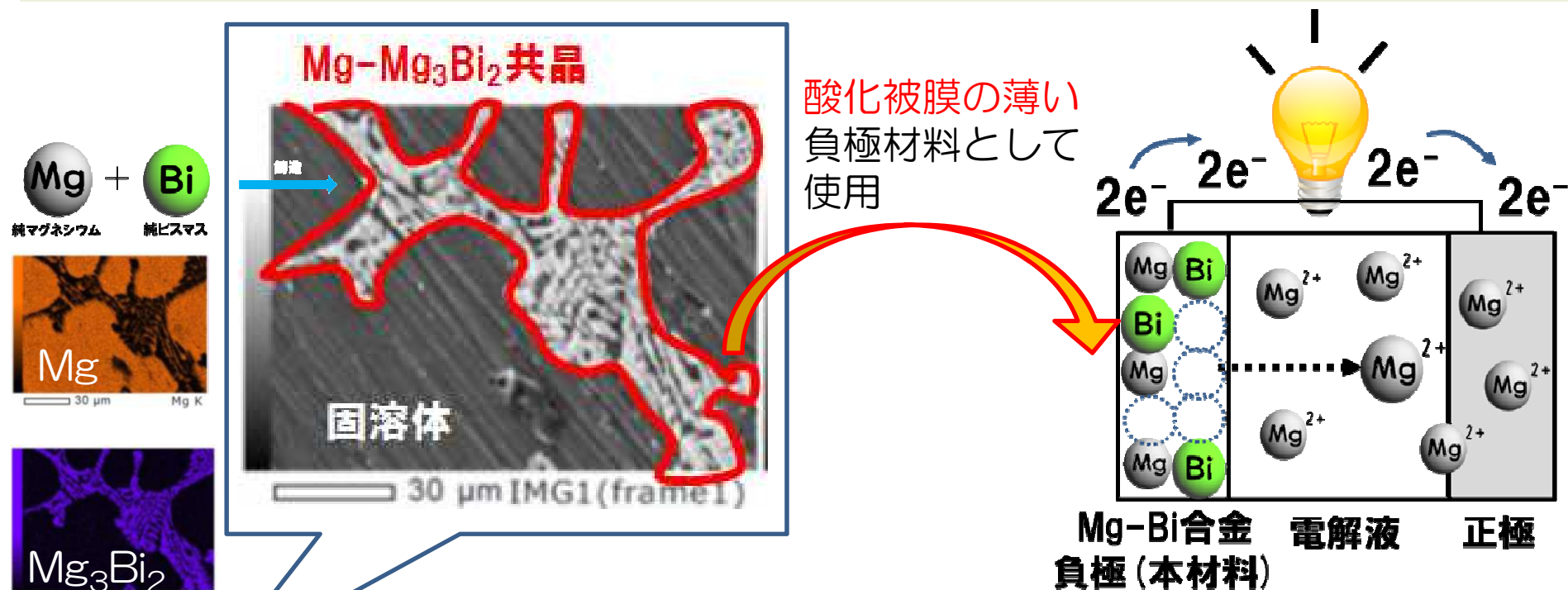
- 負極材としての容量が低い(Mg15wt%)
⇒ 384 mAh/g
- 大気中での保管・扱いが難しい
⇒ 加水分解しやすい
- ビスマス(Bi)の価格が高い
⇒ Mgの3倍(2018年)

本技術の概要

Mg₃Bi₂金属間化合物よりもマグネシウムの含有量が多いMg-Bi合金負極材料を開発

Mg-Mg₃Bi₂共晶と固溶体Mg合金との混合系

板状として電極を作製可能 / 大気中でも安定 / 高容量(1156 mAh/g)*Bi50wt%使用時

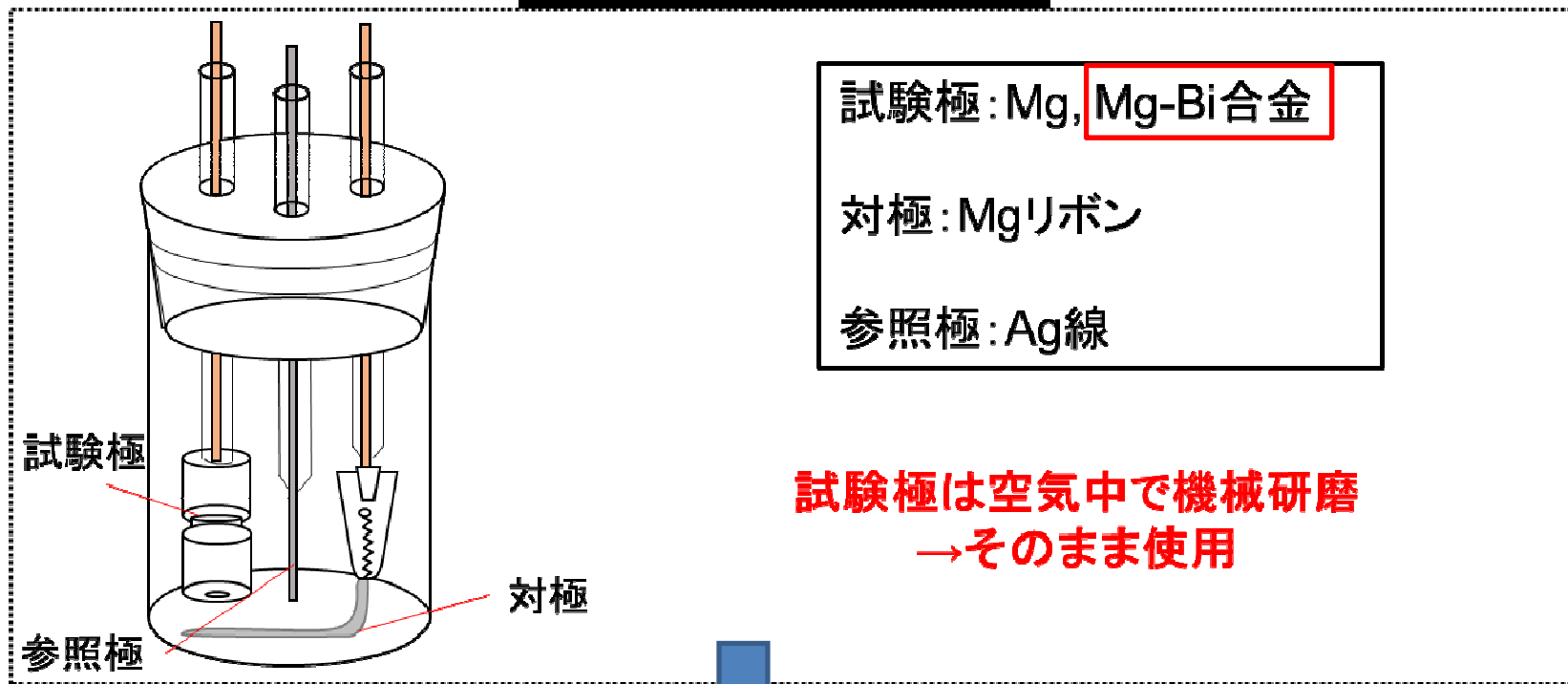


Mg₃Bi₂金属間化合物をMg中に部分的に局在化させた合金を開発することで酸化被膜形成を抑制しつつ、電極自体の安定性・容量を大幅に改善することに成功

Mg-Bi合金 (50:50 wt%)

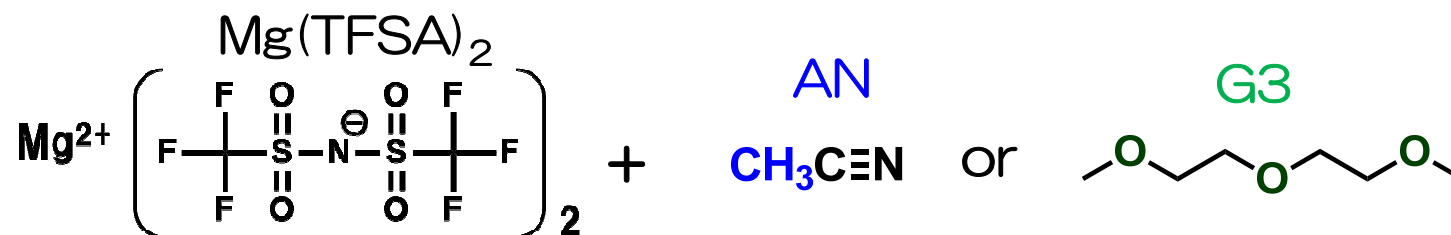
本技術の発明効果

三極式セルでCV評価

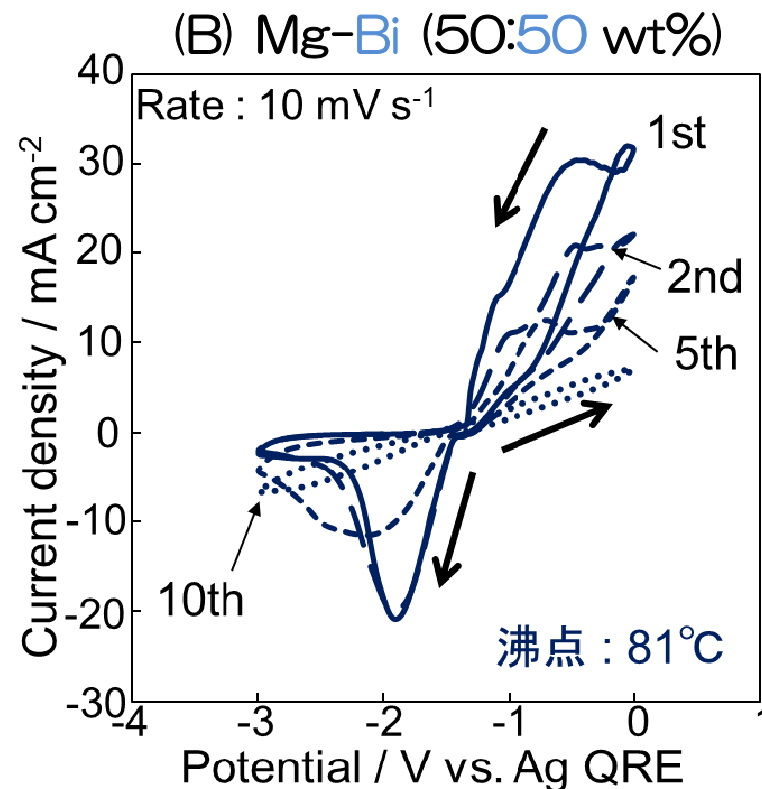
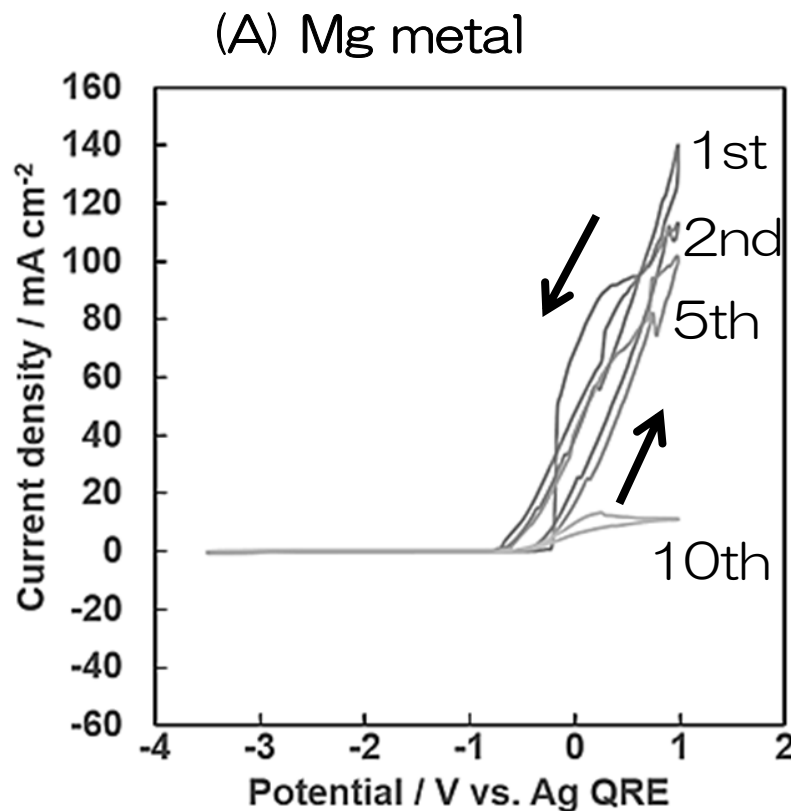


0.5 M Mg(TFSA)₂ / AN中および0.5 M Mg(TFSA)₂ / G3中において、Mg-Bi合金の負極性能の評価電気化学挙動を調査

電解液

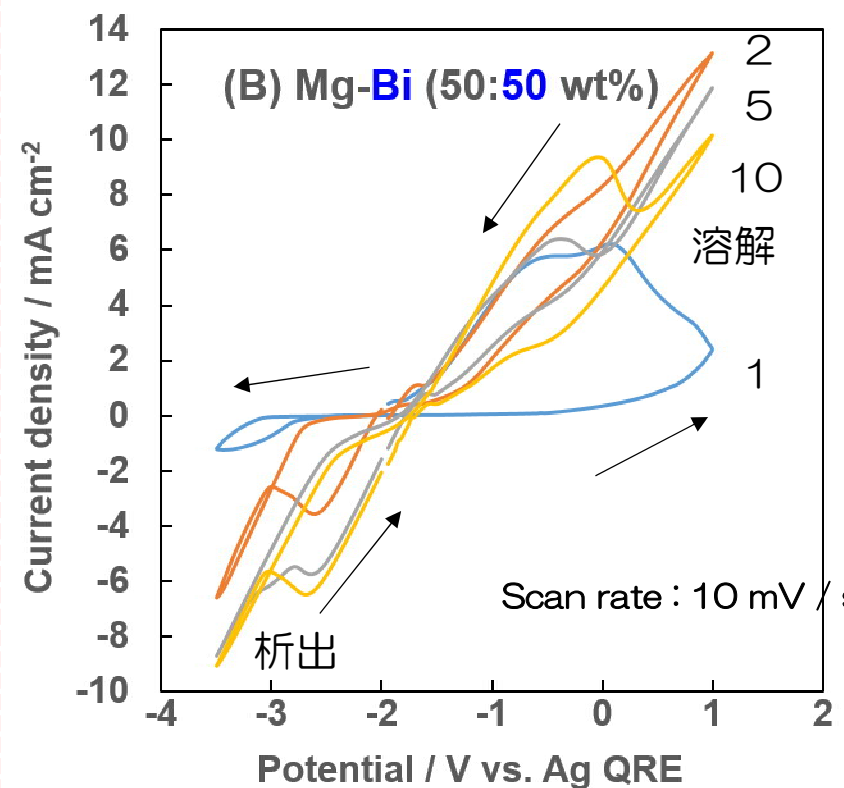
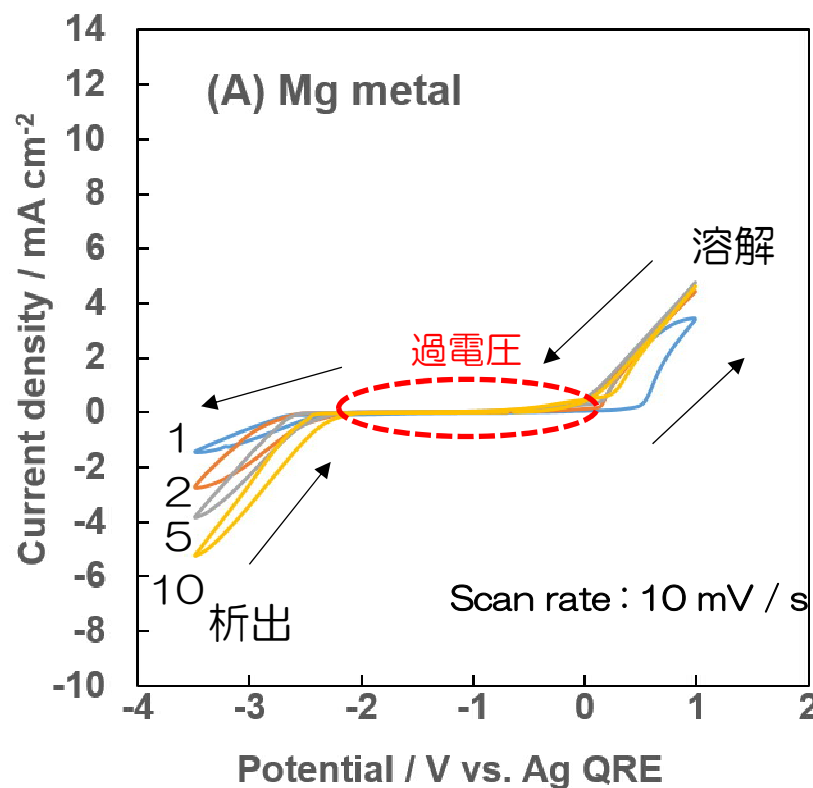


Mg 0.5 M Mg(TFSA)₂ / **AN** 中での電気化学挙動 **Bi**



B i を加えることで酸化-還元電流を確認(過電圧も低減)
⇒ マグネシウムの析出-溶解(合金-脱合金)

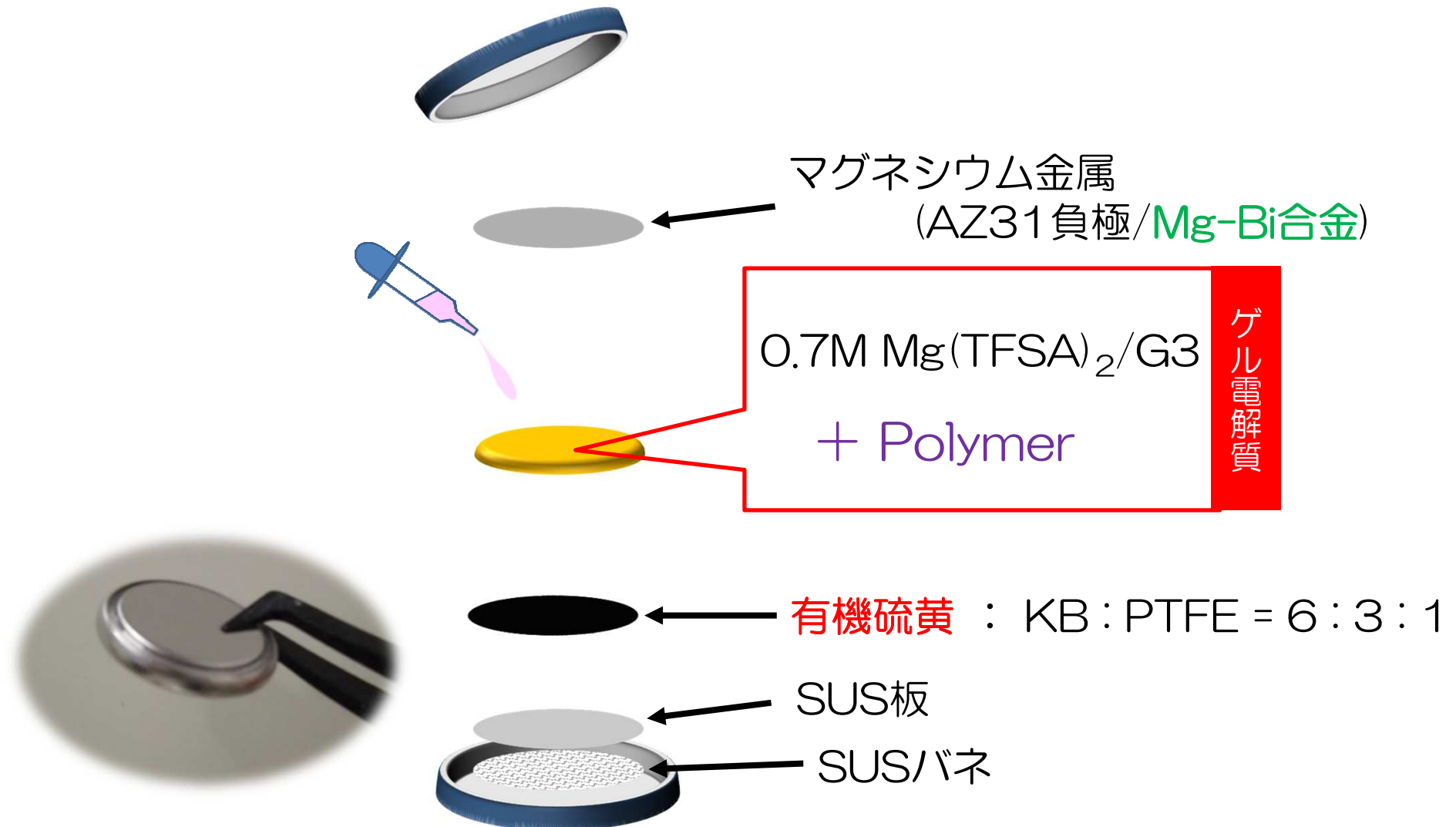
Mg 0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ / **G3**中での電気化学挙動 (-3.5 ~ 1V) **Bi**



- Biを加えることで室温において過電圧のない析出・溶解挙動を確認
- 析出-溶解時の電流値が大幅に増加

ある程度の金属間化合物があればMg負極の過電圧を低下させることが可能

二極式セル(コインセル)を作製し充放電評価を実施



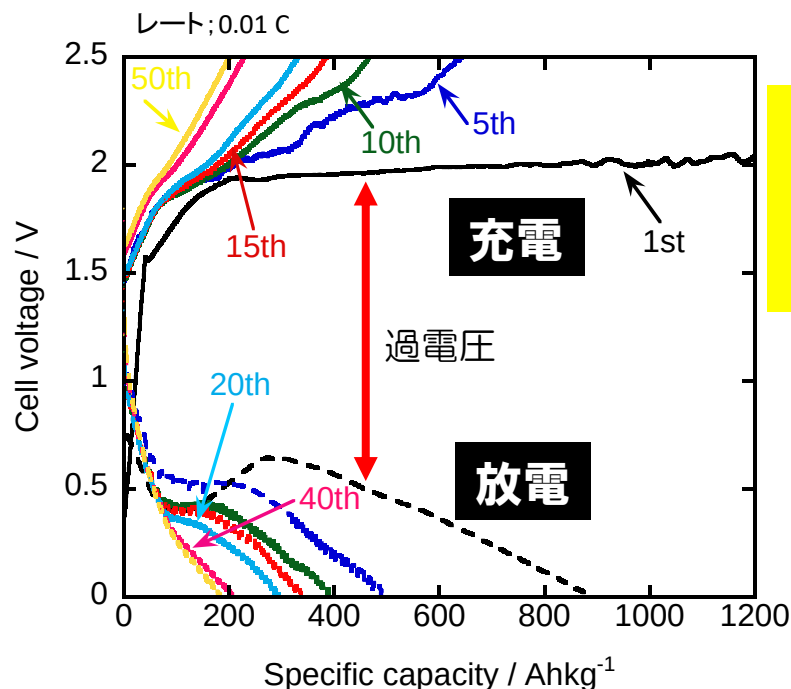


有機硫黄正極を用いたMg-S電池の充放電測定



負極：AZ31を使用した場合

レート： 0.01 C, 測定温度： 25°C, カットオフ電位： 0-2.5 V



• 50サイクル
程度の充放電

• 高容量

ただし、Mgの
酸化被膜形成に
より大幅な電
圧・レート低下
+硫黄の溶出に
よる過充電

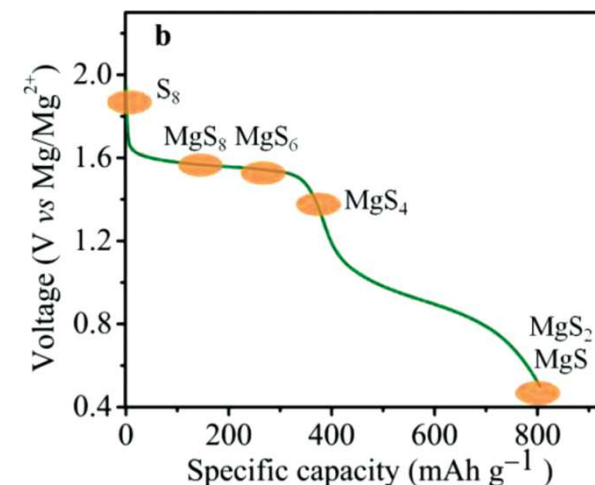
室温での動作確認！

1 cycle ⇒ 891 mAh/g

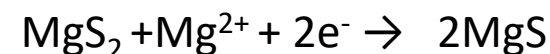
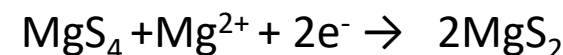
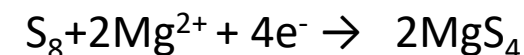
After 5 cycles ⇒ 495 mAh/g (-44 %)

After 50 cycles ⇒ 184 mAh/g (-79 %)

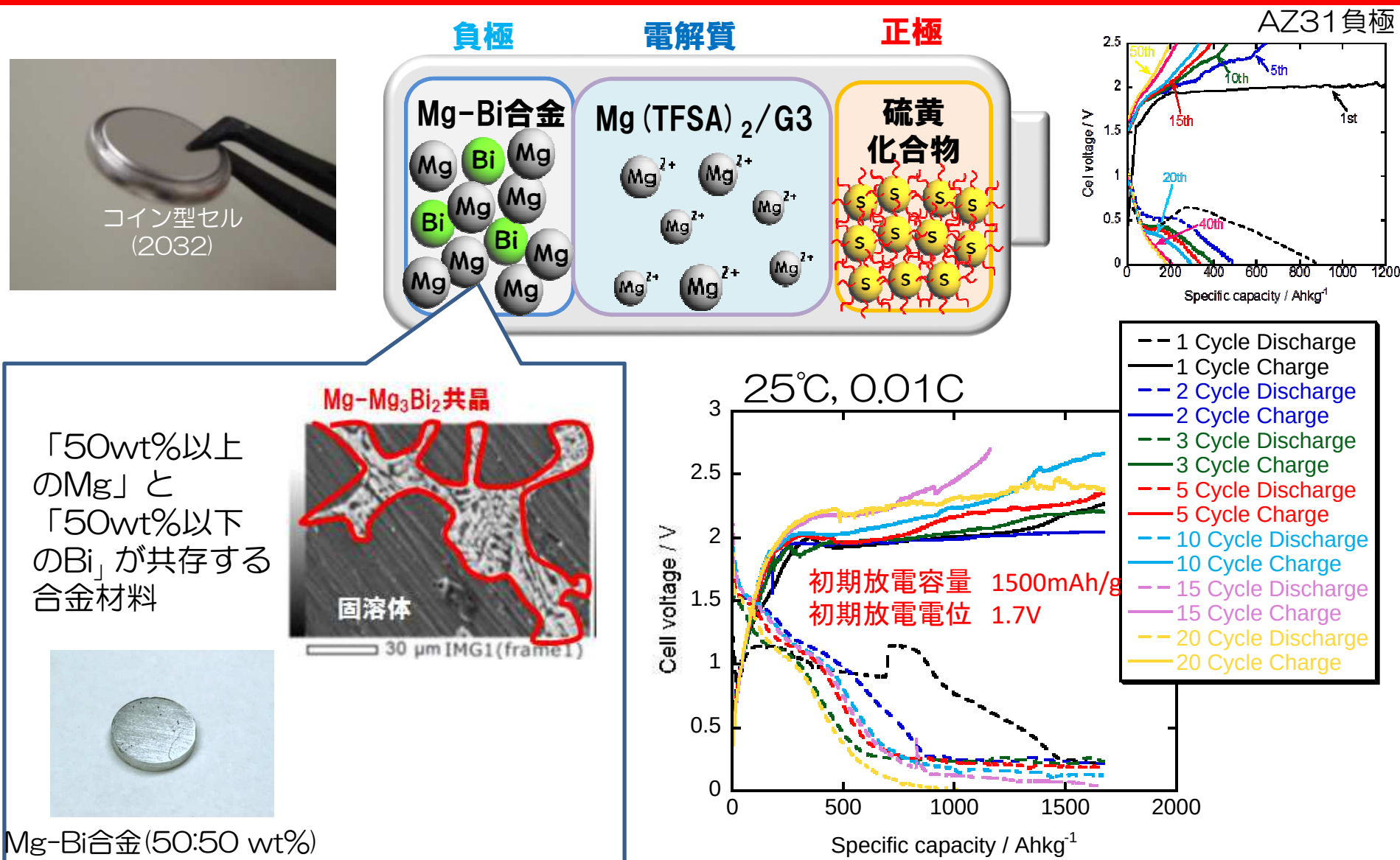
The proposed discharge profile of Mg/S cell



Zhirong Zhao-Karger et al., Adv. Energy Mater. 1401155 (2014)



Mg-Bi合金を負極とした高容量型Mg二次電池



従来技術(Mg_3Bi_2 金属間化合物)との比較

- ✓ 負極材としての容量が低い(Mg 15wt%) $\Rightarrow$ 384 mAh/g

Mg の含有量50wt%に増大 $\Rightarrow$ 容量1120 mAh/g

- ✓ 大気中での保管・扱いが難しい $\Rightarrow$ 加水分解しやすい

合金表面に薄い酸化被膜を形成 $\Rightarrow$ 大気中で安定

- ✓ ビスマス(Bi)の価格が高い $\Rightarrow$ Mg の3倍(2018年)

価格も従来技術よりも26%カット $\Rightarrow$ 大量生産可能



Mg-S電池の事業展開(想定される用途)

電池市場は電気自動車の普及により確実に拡大することを前提に・・・

提供する商品(①小型電子機器用電池、②定置用電池、③電気自動車用電池)



商品の新規性(まとめ)

- ① 長時間作動 (マグネシウムと硫黄の材料の特性；高い蓄電容量)
- ② 省スペース化 (マグネシウムの材料の特性；高い体積当たりの蓄電容量)
- ③ 低価格 (マグネシウムと硫黄の材料の特性；豊富な資源量、自国生産)

- ☐ 硫黄正極から電解液への硫黄溶出抑制(サイクル特性の改善)
- ☐ 高速充電(1C)
- ☒ 室温作動(25℃)
- ☐ 負極の薄膜化(利用効率の向上)
- ☐ 電池のスケールアップ(ラミネートセル)
- ☐ Mg含有量のさらなる増加(Mg含有量70~90 wt%)

- 電池作製技術を持つ企業との共同研究を希望したい。
- リチウムイオン二次電池以外の電池に関心ある企業と連携したい。
- 未解決の硫黄溶出抑制については、電解質の固体化や正極のコーティングの技術により解決できると考える。
- マグネシウム塩や有機溶媒などの新規材料開発は電解液の安定性向上や負極の酸化被膜の抑制に繋がる可能性がある。
- 長期的なビジョンで次世代電池の開発に取り組んでいきたい。



本技術に関する知的財産権

発 明 名 称 : マグネシウムとビスマスの合金層を備える
電極及びマグネシウム二次電池

出 願 番 号 : 2019-506260

出 願 日 : 2018年3月15日

出 願 人 : 国立大学法人山口大学
株式会社戸畑製作所

発 明 者 : 吉本 信子、山吹 一大、板岡 加成恵
藤井 健太郎、松本 敏治



お問い合わせ先

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!



山口大学

大学研究推進機構

TEL : 0836-85-9961

FAX : 0836-85-9962

e-mail : yuic@yamaguchi-u.ac.jp

担当コーディネータ：松崎 徳雄、野田 祐史