

電解液に水溶液を採用してより安全性を高めた水系リチウムイオン二次電池

High-Safety Aqueous Lithium-Ion Rechargeable Battery with Incombustible Aqueous Electrolyte Solvent

関 隼人 SEKI Hayato 松野 真輔 MATSUNO Shinsuke 高見 則雄 TAKAMI Norio

蓄電池には、高いエネルギー密度のほか、長期運用や高信頼性が要求されるインフラ系の用途では、高い安全性が求められる。東芝は、こうしたニーズに応じて、負極に黒鉛ではなく燃えにくいリチウムチタン酸化物 (LTO) を採用したリチウムイオン二次電池 SCiB™ を提供している。

更に、外部要因で火災が起きた際の安全性にも配慮し、電解液を可燃性の有機溶媒から不燃性の水溶液に置き換えることで、より安全性を高めた水系リチウムイオン二次電池 (以下、水系電池と略記) の開発を進めている。これまでの水系電池には、水溶液の電気分解反応が進行するため、充放電反応が進まないという課題がある。そこで今回、固体電解質セパレーターを用いた独自の電池構造により、試作セルを用いて水溶液の電気分解抑制が可能なことを確認した。より安全性を向上させるだけでなく、製造設備の簡略化による低コスト化も期待できる。

Lithium-ion rechargeable batteries used in fields of infrastructure requiring long-term operation and high reliability, such as electric power systems, industrial equipment, and automobiles, must provide high safety in addition to high energy density.

In this context, Toshiba Corporation has been developing and launching various products in its lineup of SCiB™ lithium-ion rechargeable batteries using lithium titanate oxide (LTO) anodes instead of the commonly used graphite-based anodes. In order to enhance the safety of batteries by reducing the risk of fire accidents caused by extrinsic factors, we have been promoting the development of an aqueous lithium-ion rechargeable battery in which the conventional combustible organic electrolyte solvent is replaced by an incombustible aqueous electrolyte solvent, together with the use of our proprietary solid electrolyte separator to suppress electrolysis of water so as to prevent charging and discharging reactions with generated hydrogen and oxygen gases. Experiments on a prototype aqueous battery cell with the solid electrolyte separator have shown that it is effective in suppressing electrolysis of water. In addition to enhancing safety, this battery has the potential to decrease production costs through simplification of the manufacturing equipment.

1. まえがき

再生可能エネルギー (以下、再エネと略記) を利用した発電システムは、温室効果ガスを排出せず、枯渇しないエネルギーとして注目され、近年導入が進んでいる。再エネによる発電は、時間帯や気候条件による出力変動が化石燃料と比較して大きいので、この変動を調整するために、エネルギー密度に優れたリチウムイオン二次電池 (LIB) の活用が期待されている。LIBには、3.7 V以上の高い電池電圧を実現するために、通常、広い電位窓を有する可燃性の EC (Ethylene Carbonate) や DMC (Dimethyl Carbonate) などの有機溶媒が、電解液として使用されている⁽¹⁾。そのため、長期運用や高信頼性が求められる定置型、大型の蓄電池においては、様々な安全性向上技術が提案されている^{(2), (3)}。

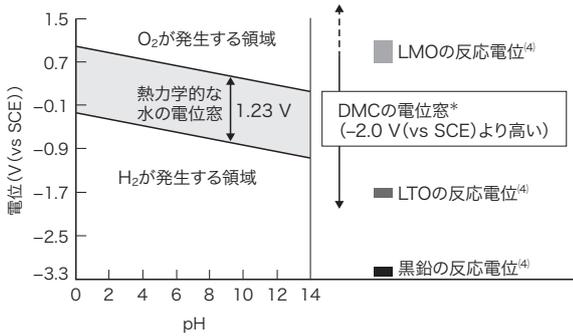
一方、東芝は、こうしたニーズに応え、SCiB™ を提供している。SCiB™ は、負極の主要材料として、それ自体が燃える

ことのない熱的に安定な酸化物の LTO を使用しており、一般の LIB に用いられている黒鉛とは異なり、安全性が高い。更に当社は、外部要因で火災が起きた際にも有機溶媒に引火することがないように、電解液として水溶液を使用した水系電池を開発している。水系電池は、安全性が高いだけでなく、LIB 製造の際に必要とされるドライ環境や、モジュールにした際の安全システム・消火設備などを簡略化でき、低コスト化が期待できる。

ここでは、開発した水系電池の特徴と、試作セルによる性能評価結果について述べる。

2. 水系電池の特徴と課題

電解液には種類ごとに電位窓があり、電池を構成する場合は、正極と負極の反応電位が電位窓の範囲内にあることが望ましい。電解液として水溶液を用いると、水の電位窓が狭いため、有機溶媒を用いた LIB のような高い起電力を持つ電池を実現することが難しい。



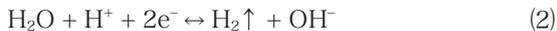
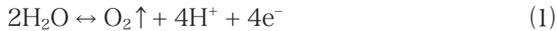
* LiClO₄(過塩素酸リチウム)の0.1 mol/L水溶液のAu(金), Pt(白金)に対する電位窓

図1. 水の電位-pH図

水は、LIBに電解液として用いられているDMCなどの有機溶媒に比べて、電位窓が狭い。

Potential-pH diagram of water

図1に、水のpH(水素イオン指数)と電位の関係を示す。この図から、pHと電位による熱力学的に安定な水の状態を推定できる。水系電解液は、高い電位では酸化(式(1))によりO₂(酸素分子)が、低い電位では還元(式(2))によりH₂(水素分子)が、それぞれ発生して分解する。つまり、水系電解液が電気分解せずに安定に存在できる領域は、図1に示した電位窓の範囲内である。



ここで、H₂Oは水分子、H⁺は水素イオン、e⁻は電子、OH⁻は水酸化物イオンである。

この電位窓の電位下限値は、pH14において約-1.1 V (vs SCE)^(注1)であり、反応電位が約-3.2 V (vs SCE)の黒鉛を水系電池の負極に用いると、水の電気分解の反応が進行して負極でH₂が発生するため、充電時に黒鉛内へリチウム(Li)イオンが入る充電反応が進行しない。これに対して、LTOの反応電位は約-1.7 V (vs SCE)と電位窓の電位下限値に近く、水の電気分解反応の速度が抑制されるので、LTOへの充電反応を進行させることができる。一方、水系電解液の電位窓は、pHに依存せず一定の1.23 Vであるため、H₂発生を抑制できる塩基性における電位窓は、その電位上限値がpH14で約0.2 V (vs SCE)である。この場合、正極にマンガン酸リチウム(LMO)を用いると、水の電気分解反応が進行して、正極でのO₂発生が問題になる。そのため、負極におけるH₂発生と正極におけるO₂発生の両方

(注1) SCE (Saturated Calomel Electrode : 飽和カロメル電極)を基準電極(電極電位の測定時に電位の基準点を与える電極)としたときの電位。

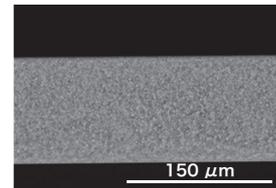
を解決する技術が求められている。

3. 水の電気分解を抑制する技術

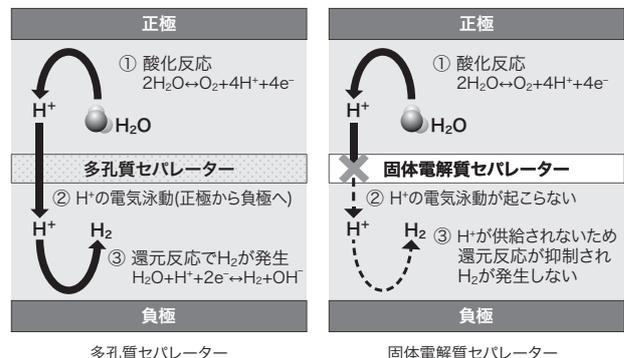
3.1 H⁺の電気泳動を防ぐセパレーター技術

ここでは、負極におけるH₂発生の抑制を検討する。H₂発生には電解液中のH⁺が必要であり、電離したH⁺又は正極からのH⁺が、電気泳動により負極表面に供給される。そのため、H⁺が電気泳動で通過しないセパレーターを用いれば、継続的な水の電気分解を抑制することが期待できる。そこで、電解液が浸透する従来の多孔質セパレーターを、電解液は通さないがLiイオン伝導性を持つLi-Al(アルミニウム)-Ti(チタン)-P(リン)-O(酸素)酸化物(25℃で電子伝導率1×10⁻⁴S/m)を用いたセパレーター(以下、固体電解質セパレーターと呼ぶ)に置き換えた。固体電解質セパレーターの断面のSEM(走査型電子顕微鏡)像を図2(a)に示す。固体電解質セパレーターは緻密なセラミックスであり、電解液が浸透することはなく、プロトン伝導性を示さないため、正極から負極表面へのH⁺の電気泳動を防ぐと推定される(図2(b))。

固体電解質セパレーターによるH₂発生の抑制効果を確認するために、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。CV測定は、作用電極を所定の電位範囲で掃引するこ



(a) 固体電解質セパレーターの断面SEM像



(b) H₂発生が抑制される仕組み

図2. 固体電解質セパレーターとその作用

固体電解質セパレーターは、空隙がなく緻密な焼結体である。プロトン伝導性がないので、正極から負極へのH⁺の供給を防ぐことができる。

Cross-sectional scanning electron microscope (SEM) image of solid electrolyte separator and outline of its function

とで、酸化・還元反応に伴う電流を測定できる。

ここでは、塩化リチウム(LiCl)の12 mol/L水溶液(pH7)を電解液として使用し、H₂発生反応について調べた。測定セルは3極式セルとして、作用電極に負極活物質のLTO、参照電極にSCE、カウンター電極に白金(Pt)をそれぞれ用いた。カウンター電極と作用電極の間に、固体電解質セパレーター、又は比較用に従来のLIBを模擬した多孔質セパレーター(ガラスフィルター)を配置し、CV測定を実施した。その結果を、**図3**に示す。

多孔質セパレーターを用いた場合には、-1.5 V (vs SCE)付近に還元電流のピークだけが現れた。酸化電流のピークがなかったため、LTOへの可逆的な充放電反応を観測できなかった。

一方、固体電解質セパレーターを用いた場合には、-1.5 V (vs SCE)付近に還元電流のピーク、-1.3 V (vs SCE)付近に酸化電流のピークが見られた。この酸化・還元反応はLTOへのLiイオンの脱離・挿入反応であると考えられる。-1.5 V (vs SCE)付近では、LTOへのLiイオン挿入反応と、H₂発生反応の競争反応が進む。作用電極へのH⁺の電気泳動が固体電解質セパレーターにより妨げられ、その結果、作用電極近傍でのH⁺濃度が低下(塩基性化)し、H₂発生を抑制できたことで、LTOへのLiイオン挿入反応が進行しやすくなったと考えられる。

これらの結果から、固体電解質セパレーターを用いることでH₂の発生を抑制し、負極LTOへの充放電反応を有利に進められることを確認した。

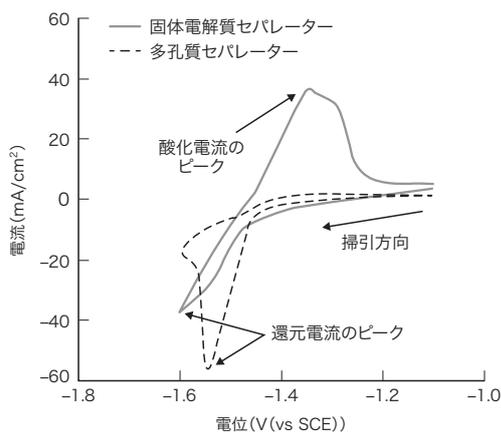


図3. 固体電解質セパレーターと多孔質セパレーターのCV測定結果の比較

固体電解質セパレーターでは、還元電流だけでなく酸化電流にもピークが見られ、可逆的な充放電反応が、副反応(H₂発生)に阻害されることなく進んでいることが確認できた。

Results of cyclic voltammetry measurements of porous separator and LTO electrode with solid electrolyte separator

3.2 電位窓拡張のための電解液分離技術

負極表面でのH₂発生を更に抑制するためには、塩基性の電解液を用いる必要があるが、水系電解液の電位窓はpHに依存せず一定の1.23 Vである(図1)ため、塩基性の電解液にすると正極でのO₂発生が問題になる。

そこで、電解液を、正極側では水の酸化反応を抑える酸性に、負極側では水の還元反応を抑える塩基性にできれば、水系電解液の電位窓が拡張し、負極でのH₂発生と正極でのO₂発生を同時に抑制できると期待される。一般のLIBに用いられるセパレーターとは異なり、ここで用いた固体電解質セパレーターは、H⁺だけでなくほかのイオンの電気泳動も防ぐ性質を持つ。これを利用することで、正極側と負極側の電解液の分離が可能になると考えた。

固体電解質セパレーターを用いた電解液分離の可能性を調べた。**図4(a)**に示すように、純水と12 mol/LのLiCl水溶液を固体電解質セパレーターで隔て、純水の電子伝導率の時間変化を測定した。2液が混合し、純水にイオンが移動すると、純水の電子伝導率が増加すると予想されるが、72時間後も電子伝導率の変化は観測されなかった(図4(b))。このことから、固体電解質セパレーターで電解液を分離できることが分かった。

4. 水系電池の試作

3章で述べた水の電気分解抑制技術を取り入れて試作した水系電池の模式図を、**図5**に示す。正極活物質にはLMO、負極活物質にはLTOを用い、正極集電箔(はく)にはTi、負極集電箔には亜鉛、セパレーターには固体電解

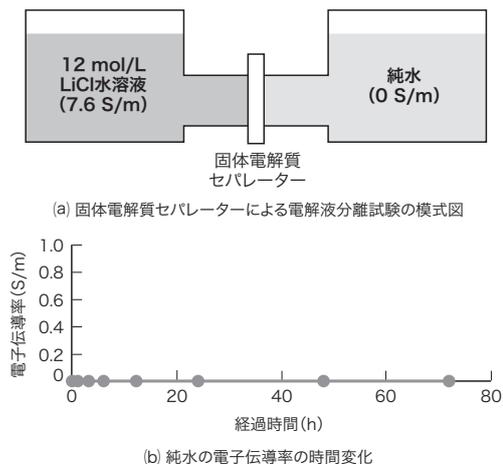


図4. 固体電解質セパレーターによる電解液分離試験

純水の電子伝導率に時間経過による変化が見られないことから、固体電解質セパレーターで2液を分離できることが確認された。

Results of electrolyte separation test of solid electrolyte separator

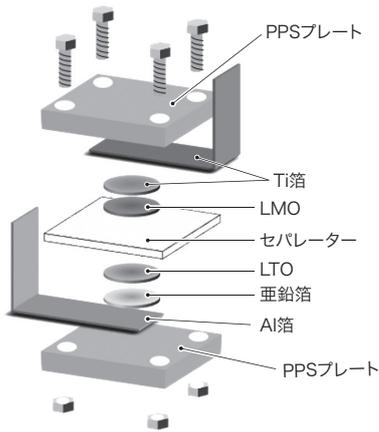


図5. 水系電池試作セルの概要

正極のLMO、セパレーター、及び負極のLTOを、ポリフェニレンサルファイド(PPS)プレートで挟み、ねじで固定してセルを作製した。

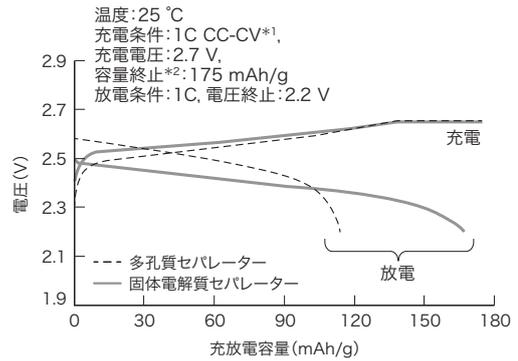
Structure of prototype aqueous battery cell

質セパレーター又は多孔質セパレーターを使用した。固体電解質セパレーターを用いたセルの電解液には、12 mol/LのLiCl水溶液を使用して、正極側はpH7、負極側はLiOH(水酸化リチウム)によりpH13に調整した。一方、多孔質セパレーターを用いたセルの電解液には、正極側負極側ともに12 mol/LのLiCl水溶液を使用し、pH7とした。どちらも、正・負極の電極サイズは、直径10 mm、電池の設計容量は、0.3 mAh(負極活物質の理論容量から計算)とした。

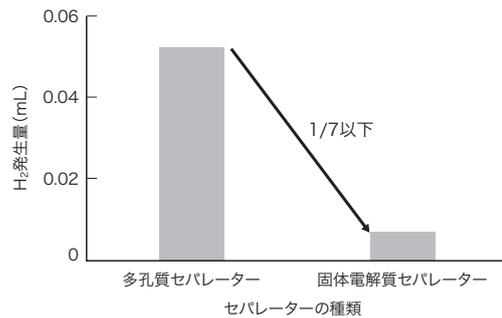
4.1 充放電効率

試作電池の25℃環境下の1C^(注2)における充放電曲線を、図6(a)に示す。固体電解質セパレーターを用いたセルと、多孔質セパレーターを用いたセルの2種類とも、LTO負極活物質に充電される電気量はほぼ同じであった。しかし、放電容量は固体電解質セパレーターを用いたセルの方が大きく、放電容量を充電容量で除した充放電効率は、多孔質セパレーターの66%から95%に向上した。これは、固体電解質セパレーターにより、LTOへのLiイオン挿入反応と同時に起こるH₂発生反応が抑制され、LTOへのLiイオン挿入反応が有利に進んだためと推測した。

水系電池における正極LMOの充放電効率は99%以上であることを別の実験で確認済みなので、電池の充放電効率は、負極の効率が支配的と考えられる。負極における副反応は、H₂発生だけであると仮定して、2種類のセルにおけるH₂発生量を試算した(図6(b))。固体電解質セパレーターを用いたセルでのH₂発生量は、従来の多孔質セパ



(a) LTO, LMOを用いた水系電池の1C充放電曲線



(b) セパレーターによるH₂発生量の比較

- *1 ある電圧までは定電流で充電し、設定電圧に達したら電流を下げて低電圧で充電する方法
- *2 充電を終了する容量値

図6. 試作した水系電池の充放電測定結果

多孔質セパレーターを用いたセルと固体電解質セパレーターを用いたセルの放電容量は、それぞれ114 mAh/g、165 mAh/gであった。多孔質セパレーターを用いたセルで放電容量が低いのは、H₂発生により充電反応が進まなかったためと考えられる。

Comparison of results of charge/discharge tests of prototype aqueous battery cells with porous separator and solid electrolyte separator

ターを用いたセルの1/7以下に抑制されたことが分かった。

4.2 繰り返し寿命

次に、試作した水系電池の繰り返し寿命特性について調べた。繰り返し寿命の測定は、通常長期間にわたるため、電解液の蒸発による液枯れが問題となる。そのためここでは、電池セルを十分な量の電解液(pH7の12 mol/LのLiCl水溶液)に浸漬(しんせき)させて評価した。繰り返し寿命測定では、充放電レートを1Cに固定し、25℃環境下で充放電を繰り返し、放電容量を確認した。

1~20回の繰り返し寿命測定の結果を、図7(a)に示す。多孔質セパレーターを用いたセルでは、繰り返し充放電により放電容量は低下した。一方、固体電解質セパレーターを用いたセルでは、初回から数サイクルは放電容量が低いものの、数サイクル後には設計したセル容量(175 mAh/g)とほぼ同じ放電容量(165 mAh/g)が得られた。固体電解質セパレーターには、電解液が含浸せず、電極内への電解

(注2) 電池の充放電電流値の相対的な比率を表す単位。電流値(A)/容量(Ah)で算出される。例えば、公称容量が0.3 mAhの電池では、1Cが0.3 mAの充放電電流値を表す。

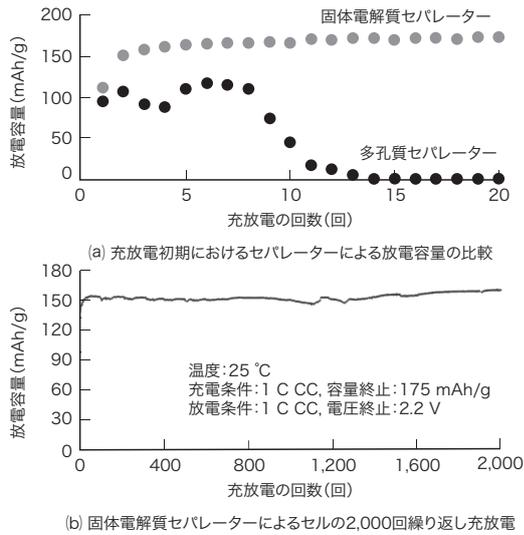


図7. 繰り返し寿命測定の結果

固体電解質セパレーターを用いたセルは、2,000回の繰り返し充放電の後でも、放電容量の大きな減少は見られず、高い繰り返し寿命が得られた。

Results of long-term charge/discharge cycle tests of prototype aqueous battery cell with solid electrolyte separator

液含浸が遅いため、初期の数サイクルの放電容量が低いと推察される。一方で、多孔質セパレーターを用いたセルは、充放電効率が低いため、放電容量が100 mAh/g前後と低く、15回の繰り返し充放電後には放電容量を確認できなかった。

図7(b)に、固体電解質セパレーターを用いたセルの、長期繰り返し寿命測定結果を示す。2,000回の繰り返し充放電の結果、容量低下率は5%以内に抑えられ、高い繰り返し寿命が得られた。水の電気分解によるH₂発生が抑制されたことを反映したものと考えている。

4.1節及び4.2節で述べたように、水系電池の課題である、水の電気分解反応の抑制に取り組んだ。H⁺の正極から負極への電気泳動を防ぐ構造と、正極と負極で異なるpHの電解液を使用できる構造を、固体電解質セパレーターにより実現し、水の電気分解反応を抑制できることを示した。また、試作したセルにおいて、2,000回の高い繰り返し寿命を確認した。

5. あとがき

水系電池の最大の課題である、水の電気分解反応の抑制に対して、固体電解質セパレーターを用いた独自のセル構造を考案し、試作セルで効果を検証した。

今後は、電解液を分離するセル構造を確立するとともに、大型セルでの効果検証を進める。材料自体の安全性の高さ、高い繰り返し寿命、及び製造環境や安全システムの簡

略化による低コスト化のポテンシャルを生かし、長期運用や高信頼性が求められる定置型、大型の蓄電池への展開を進めていく。

文献

- (1) Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.* 2004, **104**, 10, p.4303–4417.
- (2) Zheng, F. et al. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2018, **389**, p.198–213.
- (3) Muench, S. et al. Polymer-based organic batteries. *Chem. Rev.* 2016, **116**, 16, p.9438–9484.
- (4) Nitta, N. et al. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today.* 2015, **18**, 5, p.252–264.



関 隼人 SEKI Hayato, Ph.D.
 研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所
 機能材料ラボラトリー
 博士(理学) 電気化学会会員
 Functional Materials Lab.



松野 真輔 MATSUNO Shinsuke, D.Eng.
 研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所
 機能材料ラボラトリー
 博士(工学) 電気化学会会員
 Functional Materials Lab.



高見 則雄 TAKAMI Norio, Ph.D.
 研究開発センター
 工博
 米国電気化学会・電気化学会会員
 Corporate Research & Development Center