

「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」
平成 20 年度採択研究代表者

内本 喜晴

京都大学大学院人間・環境学研究科・教授

低炭素社会のための s-ブロック金属電池

1. 研究実施の概要

風力発電・太陽電池など自然エネルギーの安定供給をはかるためには、ポストリチウムイオン電池を指向した長寿命かつエネルギー密度の高い新しい電池の創出が必要である。そこで本研究ではs-ブロック金属を負極とした電池の構築を目標とする。すなわち、マグネシウムなどの多価金属を負極とした新しい電池の開発と全固体リチウム二次電池の開発を行う。これらの開発のために、新規電解質、ナノサイズ化した正極材料、界面の安定化について基礎的知見を得ることを目指す。平成 20 年度は高マグネシウムイオン導電性電解質の設計指針として、ルイス酸添加効果、イオン液体中でのマグネシウム塩や有機 Mg 錯体の解離状態、マグネシウムの析出溶解挙動についての知見を得た。また、全固体リチウム二次電池の開発に関して重要なポイントとなる Li 金属負極に関して、Li 金属に対して安定な固体電解質を Li イオン伝導性に優れる固体電解質に被覆した複合固体電解質シートを作製し、その Li 析出溶解反応を調べ、界面に大きな抵抗が生じることを明らかにし、この界面を修飾すると抵抗を低減できることを見いだした。Li 析出挙動に関して、イオン液体電解質を用い、表面形態に有機系添加剤の影響やリチウム析出条件（基板・電流密度）が及ぼす影響を調べた。今後は、多価金属を負極とした電池、全固体リチウム二次電池の開発に向けて、電解質、電極、界面に関してより詳細な検討を行う。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

1) マグネシウムイオン導電性電解質

高マグネシウムイオン導電性電解質はいまだに十分な特性のものは得られておらず、その導電性向上のための設計指針を明らかにする必要がある。まず、エーテル系のマグネシウムイオン導電性電解液へルイス酸を添加することでルイス酸がマグネシウムイオンの導電挙動に与える影響を調べた。マグネシウムイオン導電性電解液として 0.5 mol dm^{-3} の $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/2\text{-MeTHF}$ を用いた。ルイス酸として $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{C} = \text{B}, \text{Ga}$) を用いた。図 1 にルイス酸添加量と導電率の関係を示す。ルイス酸として $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を添加すると少量の添加でも導電率が大きく向上した。一方、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ では導電率は向上せず、粘性の増

加により添加量が少ないときは逆に低下し、添加量を増やすと増加が見られた。輸率測定の結果、ルイス酸として $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を添加すると未添加と比べて輸率が增大した。これらのことから、ルイス酸中心である Ga がアニオンである ClO_4^- を静電的相互作用で引きつけ、可動マグネシウムイオン量を増大させることが分かった。また、Gaussian98 を用いて理論計算を行った結果、ルイス酸性は $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 > \text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、分子の硬さは $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 > \text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ であった。このことからマグネシウムイオン導電性の向上にはルイス酸性の強いルイス酸添加が有効であることが示唆された。

次に Mg 負極の表面に生成する不動態被膜制御のための電解液設計を得るために還元安定性に優れたイオン液体であるジエチルメチル(2-メトキシエチル)アンモニウムビス-トリフルオロメタンスルホニルイミド (DEMETFSI) に溶解したマグネシウム (Mg) 塩のイオン構造を分光学的手法等により調査し、マグネシウムの電気化学的な酸化 (溶解) / 還元 (析出) 挙動との相関を明らかにした。その結果、DEMETFSI 中では Mg 塩は溶解はしているものの、ほとんど解離していない会合状態であることが推定された。しかしながら、Li 塩を共存させることで、Mg 塩の解離が促進されることがわかり、マグネシウムの電気化学的析出は単独では困難であるが、リチウムとの共析は可能であることが明らかとなった。

マグネシウムイオンの移動が可能な高分子 (ポリマー) ベースのイオン導電体の開発を目的とし、Mg の電気化学的な酸化還元 (溶解/析出) が可能な系として提案されている、エーテル溶媒を用いた有機 Mg 錯体 (グリニヤール試薬) をイオン液体 (DEMETFSI) に溶解した電解液の電気化学挙動をサイクリックボルタンメトリーにより調査した。図 2 にグリニヤール試薬とイオン液体を体積比 3:1 で混合した電解液中での金試験極のサイクリックボルタモグラムを示す。Mg の析出/溶解に対応する可逆的な還元/酸化電流応答が観察された。またサイクルによる電流値の低下も見られなかった。図 2 の結果と、この系での分光学的測定結果を併せて考察した結果、グリニヤール試薬を溶解した DEMETFSI 電解液中では、イオン液体はグリニヤール試薬 (有機 Mg 錯体) と反応することなくフリーな状態で存在し、溶媒兼支持電解質として機能しているものと考えられる。従って、グリ

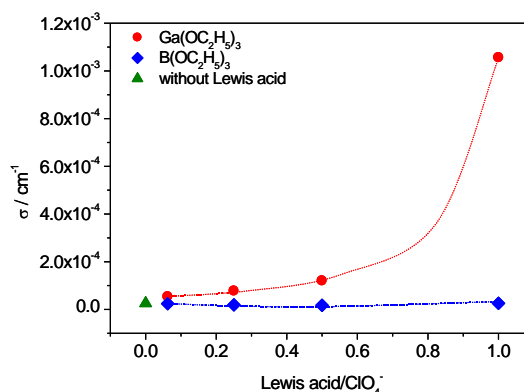


図 1 ルイス酸添加による導電率の変化

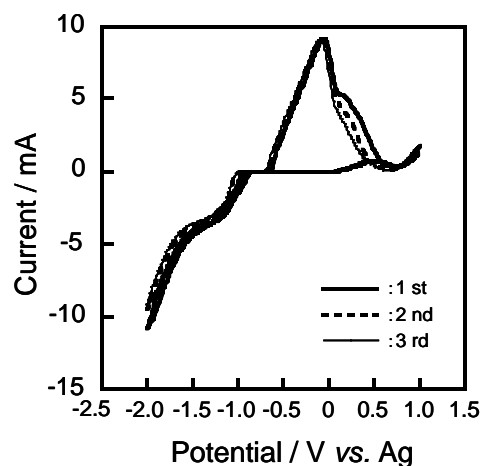


図 2 グリニヤール試薬を含む DEMETFSI 中での金試験極のサイクリックボルタモグラム。走査速度 10mVs^{-1}

ニヤール試薬を溶解した DEMETFSI 電解液は多価 s-ブロック金属イオン導電性固体電解質の液相として使用可能であることがわかった。

2)リチウム金属負極

Li 金属に対して安定な固体電解質(LiPON:Li_{3.3}PO_{3.8}N_{0.22})を Li イオン伝導性が高い固体電解質 (L ATP : [Li_{1.4}Ti₂Si_{0.4}P_{2.6}O₁₂]-AlPO₄) に被覆した複合固体電解質シートを作製し(図 3)、その Li 析出溶解反応を調べた。L ATP シートは 2.3V(vs. Li/Li⁺)より卑な電位で還元分解するが、LiPON で被覆することで電位窓を還元側に 0V(Li/Li⁺)まで広くできることを見いだした。

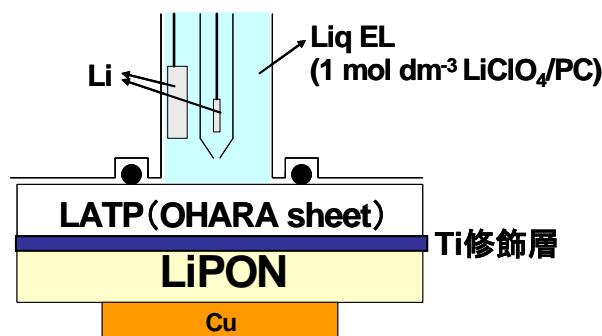


図 3 複合固体電解質シートを用いた Li 析出溶解反応の電気化学セルの模式図

上記複合体中で起こる Li イオン移動を解析した結果、L ATP/LiPON 界面での Li イオン移動抵抗が大きいことがわかった。LiPON を Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ へ接合した薄膜電池で界面抵抗が小さくなること、L ATP に Ti が含まれていることを考慮して、L ATP/LiPON 界面を Ti でナノスケール修飾した。その結果、Li 析出溶解の反応性が向上し、Li 析出溶解反応の過電圧低下と反応安定化に寄与することを見いだした。界面修飾により界面で Li イオンの移動できるサイト数が増大し、集電体表面で反応が均質に起こるようになったためと推察される。また、全固体リチウム二次電池構築の指針を得るために自己組織界面形成法¹⁾による界面制御法や、酸化物電極/電解質界面でのイオン吸着²⁾による界面での Li イオン移動に関する知見を得た。

Li 金属のデンドライト抑制手法について、過去の報告を整理し今後の方針について検討を行った。2000 年以前は電解液に添加剤を加えるか、またはフッ酸等で表面処理を行ってリチウム表面皮膜の組成を制御し、デンドライト状析出抑制やサイクル特性向上を図っていた。2000 年以降に目立った傾向はポリマーなどを用いた表面コーティングとイオン液体の利用である。過去にも無機或いは高分子の固体電解質を用いてリチウム表面を圧迫すればデンドライトが成長しにくいことが報告されていたが、例えばゲル電解質に用いられるポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン (+架橋剤) コーティングではほとんど加圧せず液体の電解質を複合化するにもかかわらず効果が現れる場合があった。今後の方針のひとつとしてこのような高分子等を利用したコーティング手法を検討する予定である。イオン液体の利用については、デンドライトが条件により生成し難いことが報告されていたが、表面の状態などを含めて今後リチウム金属極の挙動を明らかにする必要があると考えられる。次にイオン液体電解質を用い、表面形態に有機系添加剤の影響やリチウム析出条件(基板・電流密度)が及ぼす影響の調査を開始した。印加できる電流密度はイオン液体の導伝率に依存し、また炭素負極の充放電特性改善に効果が知られているビニレンカーボネートを添加した場合はリチウムの析出電流密度を低下させた。また基板については

Ni と Li で作動可能な析出電流密度に差が生じた。Li 析出可能であった作用極を走査型電子顕微鏡で観察したが、今回の実験条件で明らかにデンドライトが生成していた条件はなく、さらにデンドライト抑制条件の解明のため引き続き電気化学測定と表面分析を継続する。

3. 研究実施体制

(1) 内本グループ

① 研究分担グループ長: 内本 喜晴 (京都大学、教授)

② 研究項目

s-ブロック金属電池の二次電池化

(2) 森田グループ

① 研究分担グループ長: 森田 昌行 (山口大学、教授)

② 研究項目

多価 s-ブロック金属イオン導電性ポリマー電解質の開発とその二次電池への応用

(3) 入山グループ

① 研究分担グループ長: 入山 恭寿 (静岡大学、准教授)

② 研究項目

高安定性 Li/無機固体電解質の実現に向けた界面制御法の開発

(4) 柴部グループ

① 研究分担グループ長: 柴部 比夏里 (産業技術総合研究所、主任研究員)

② 研究項目

s-ブロック金属負極のデンドライト析出制御と表面観察

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. C. Yada, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "A novel all-solid-state thin-film-type lithium-ion battery with in situ prepared positive and negative electrode materials," *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 413-416.
2. N. Nakayama, I. Yamada, Y. Huang, T. Nozawa, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Effects of specific adsorption of copper (II) ion on charge transfer reaction at the thin film LiMn_2O_4 electrode/aqueous electrolyte interface", *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 3428-3432.