

「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ーブロック金属電池

## § 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ー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、マグネシウムイオン挿入脱離正極材料、多価金属／電解質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 21 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、ルイス酸添加によるマグネシウム塩の解離状態、有機マグネシウム錯体とイオン液体との混合溶液の最適化についての知見を得た。また、正極材料としてシェブレル化合物に注目し、マグネシウムイオンの挿入時における電子構造をX線吸収分光法で調べた。さらにマグネシウム、カルシウムの析出溶解挙動についての検討を行った。また、全固体リチウム二次電池の開発に関して析出溶解反応の反応効率と安定性を集電体／LiPON 界面、及び異種固体電解質界面を制御して向上する指針を得た。リチウム金属析出形態を種々の添加剤、セパレータを用いて調べることでその相関を得た。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伝導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) 栄部グループ

① 研究分担グループ長: 栄部 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

### § 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

#### 1) マグネシウムイオン導電性電解質の開発

高マグネシウムイオン導電性電解質開発の設計指針を得るためにルイス酸添加効果と物性に関してその相関を調べた。マグネシウムイオン導電性電解液として  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/2\text{-MeTHF}$  を用いた。ルイス酸として  $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  を用いた。ルイス酸添加によるマグネシウムイオン導電率の変化を図1に示す。導電率は添加比 0.5 で極小となり、その後増加した。この挙動は温度が上がるにつれて顕著であった。一方、ルイス酸添加により電解液の粘度はほとんど変化しなかった。ラマン分光測定によりアニオンの状態を調べることでマグネシウム塩の解離状態を調べた。その結果、添加比 0.5 まではフリーアニオンの増加は見られず、それ以上の添加でフリーアニオンが増加した。すなわち、ルイス酸添加効果が現れるには本系では 0.5 以上の添加が必要であることが分かった。粘度がほとんど変化しなかったことから、フリーなマグネシウムイオンのルイス酸添加による増大挙動を得ることかでき

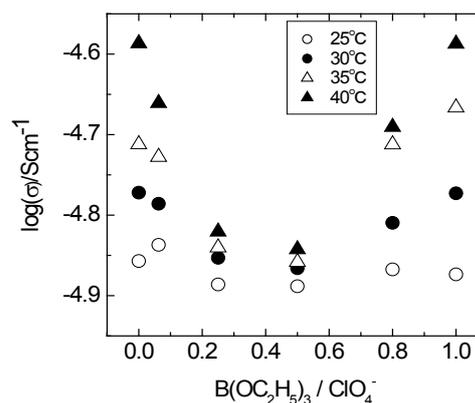


図1 種々のルイス酸添加量におけるマグネシウムイオン導電率。

た。

次に多価 s-ブロック金属イオン伝導マトリクスとしてのイオン液体の最適構造の探索を行った。イミダゾリウムカチオンをモデル化合物として種々の置換基を導入し、マグネシウムイオン伝導体としての最適な構造の探索を行った(図2)。これまでの検討では、イミダゾリウムカチオンの 2 位に保護基としてのメチル基を修飾しない系では、有機 Mg 錯体と強い反応性を示し、酸化還元活性が失われることが示された。さらに 1 位、あるいは 3 位に Allyl 基を導入することで系の運動性を向上させることができ、電流密度を増加させ、イオン伝導度の向上もできた。また、置換基にエーテル構造を導入することで、イオン液体の還元安定性を向上させることができた。

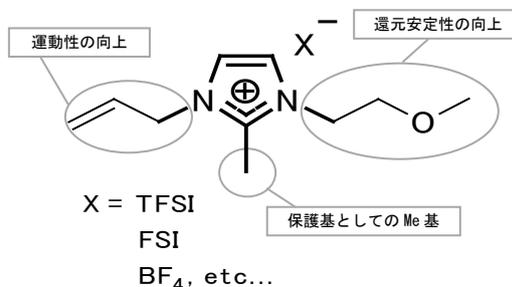


図2 役割を分担した構造を有する低分子イオン液体。

## 2)マグネシウムイオン挿入正極材料の合成

マグネシウムイオン挿入正極材料としてシェブレル化合物に注目した。シェブレル化合物として CuMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> を用いた。この材料からは銅イオンを引き抜くことでマグネシウムイオン挿入脱離可能なサイトが得られるため、この銅イオンの引き抜き手法を検討して挿入構造の最適化を行った。大気開放下、あるいは酸素バブリング下での塩酸中での攪拌により銅イオンを除去した。酸素バブリングでは大気開放下と比べて短時間での銅イオンの引き抜きが可能であった。また、X線回折測定、走査型電子顕微鏡観察からこの銅イオン引き抜き反応が進行する際にシェブレル化合物が溶解-再析出を起こしていることが分かった。この材料を用いてマグネシウムイオンの挿入脱離挙動を調べた。作用極にシェブレル化合物を用いた合材電極、対極と参照極にマグネシウム金属、電解液には(PhMgCl)<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>/THF 溶液を用いた。図3にサイクリックボルタモグラムを示す。酸素バブリングの1日間では引き抜きを行っていない材料と同じ酸化還元ピークが見られたことから銅イオンの引き抜きが不十分であることが分かる。一方、酸素バブリングで3日間銅イオンを引き抜くことで可逆なマグネシウムイオンの挿入脱離が見られた。また、大気開放下の26日間の引き抜きと比べてピーク電位差が小さく、マグネシウムイオンの挿入脱離が進行しやすいことが分かった。これより酸素バブリングで3日間銅イオンを引き抜いた試料が優れた材料であることが分かった。

上記シェブレル化合物に種々の量のマグネシウムを挿入し、X線吸収分光測定を行った。Mo-L<sub>III</sub> edge の結果からマグネシウムイオンが挿入されるにつれてピークが低エネルギー側にシフトし、Mo

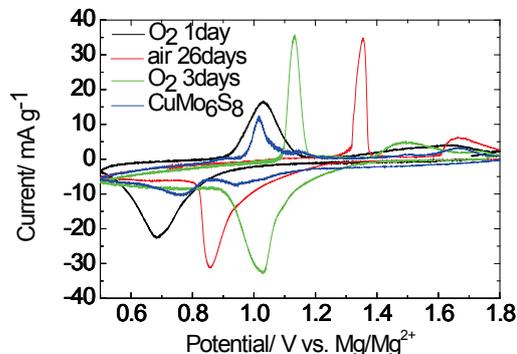


図3 種々の条件で銅イオンを引き抜いたシェブレル化合物のサイクリックボルタモグラム。

が酸化還元することでマグネシウムイオン挿入における電荷補償を担うことが示唆された。また S-K edge の結果からはマグネシウムイオンが 1 ヶ挿入する過程で電子構造が大きく変化し、それ以上の挿入では変化が小さかった。このことからマグネシウムイオンが 1 ヶ挿入する過程では挿入されたマグネシウムイオンと S の距離が近く、S の電子構造が影響を受けていると考えられる。

### 3) 多価金属負極反応解析

カルシウム金属表面の不動態被膜を制御するために様々な有機溶媒、イオン液体、ポリマーゲル電解質を用い、カルシウムの析出溶解について電気化学的に検討した。その結果、どの溶媒を用いても電解質の分解が生じるのみであり、析出溶解反応を検出することができなかった。しかし、カルシウムアルコキシドを添加することでカルシウムの析出溶解反応が進行することを見出した。図 4 に白金電極を用いた場合のサイクリックボルタモグラムを示す。図のように鋭い還元ピークと対応する酸化ピークが生じていることがわかる。このことからカルシウムアルコキシドがカルシウム金属表面に生成している不動態被膜を除去し、カルシウムの析出溶解反応が進行したと考えている。また、第2サイクル以降もわずかではあるが析出溶解反応が生じることが分かった。

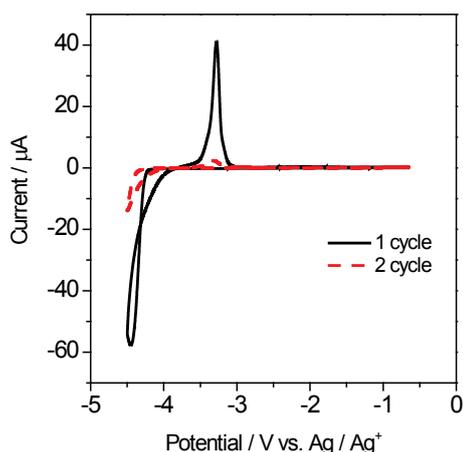


図 4 カルシウムアルコキシドを添加したカルシウム塩を溶解した有機電解液中における白金電極のサイクリックボルタモグラム。

またマグネシウムの析出溶解に関して、還元安定性の高いイオン液体である *N,N*-ジエチル-*N*-メチル-*N*-(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)イミドに有機マグネシウム錯体である Grignard 試薬 (R-MgX) を添加し調べた。その結果、用いた全ての Grignard 試薬において明瞭な析出溶解挙動が確認できた。

### 4) リチウム金属負極反応解析

シリカ微粒子含有ポリオレフィンセパレータを用いてリチウム金属を電気化学的に析出させ、走査型電子顕微鏡に大気暴露せず導入し表面形態観察を行った。50  $\mu\text{A cm}^{-2}$  の電流密度でイオン液体にカーボネート類 (ビニレンカーボネート、VC) と有機硫黄化合物 (エチレンサルファイト、ES) を添加した電解質を用い、Ni 上へのリチウム析出形態を調べたところ、無添加 < ES 添加 < VC 添加 < 汎用有機電解液 (1.0 mol  $\text{dm}^{-3}$  LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC(1:1)) の順に粒径が大きくなることが分かった。また、他のセパレータ使用時と比較して粒径が大きくなりデンドライト様にならなかった。この粒径はシリカの粒径よりはるかに大きいものであり、析出挙動が加圧の影響やセパレータの形態以外に化学的性状に影響されている可能性が高いことが考えられる。

リチウム金属に対して安定な固体電解質 (LiPON: Li<sub>3.3</sub>PO<sub>3.8</sub>N<sub>0.22</sub>) を中間層として用い、これをリチウムイオン伝導性が高い固体電解質 (LATP: [Li<sub>1.4</sub>Ti<sub>2</sub>Si<sub>0.4</sub>P<sub>2.6</sub>O<sub>12</sub>]-AlPO<sub>4</sub>) に被覆した複合固体

電解質シートを作製し、集電体(Cu膜)上へのリチウム析出溶解反応を50回行い、リチウム析出反応の面分布と反応形態の断面構造を調べた。H20年度に見出したTi修飾によるリチウム析出溶解反応抵抗の低減効果を検討した結果、Ti修飾を行うと集電体クラックの形成が抑制され、電氣的接触が保たれることを見出した。Ti修飾で界面でのリチウムイオン移動サイト数が増大し、これに起因してCu膜上での核形成サイトが高分散したためと考えられる。Ti膜厚の最適化も検討し、数nmの厚み制御が重要であることを見出した。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

1. Nobuko Yoshimoto, Mami Matsumoto, Minato Egashira, Masayuki Morita  
“Mixed Electrolyte Consisting of Ethylmagnesiumbromide with Ionic Liquid for Rechargeable Magnesium Batteries”  
*Journal of Power Sources*, **195** (7), 2096 (2009). doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.073
2. Y. Shimada, K. Okita, Y. Okuno, and Y. Iriyama  
“Electrochemical lithium deposition–dissolution reaction of a Ti modified multi-layered solid electrolyte sheet”  
*Electrochemistry*, in press.