

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、マグネシウムイオン導電性新規電解質、マグネシウムイオン二次電池正極材料、リチウム金属／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 22 年度は、これまで報告されているアルキルマグネシウムあるいはハロゲン化アルキルマグネシウム(グリニャール試薬)のような反応性の高いマグネシウム化合物を電解質塩とせず、反応性の低い臭化マグネシウムを用いた安全なマグネシウムイオン導電性電解液を見出し、マグネシウム析出のクーロン効率 90 % 以上の可逆的析出溶解を達成した。さらに、ルイス酸を添加してアニオンと相互作用させることにより、マグネシウムイオン導電率の向上に成功した。また、マグネシウム電池正極では、シェブレル化合物をナノ化することにより出力密度が向上すること、二酸化マンガナンシート正極を用いることにより、可逆的にマグネシウムイオンの吸着脱離が可能であることなど、正極の材料設計に関する知見を得た。全固体リチウム二次電池の開発に関しては、リチウムアノードの析出溶解反応が可能な複合固体電解質シートを作製し、析出溶解反応の安定性向上と低抵抗化に効果的な界面制御法を見出すとともに、その析出溶解形態変化を動的観察する手法を開発した。光学顕微鏡を用いてリチウム金属の析出形態をその場観察し、電解質の種類と溶解析出挙動、電極表面状態の相関関係を得た。その結果、析出形態は電解質の動的特性に必ずしも依存するわけではなく、電極表面の化学組成等に大きく影響を受けることが示唆された。さらに、カソード／固体電解質界面におけるサイクル特性が、NbO₂ 中間層導入により劇的に向上すること、その理由が充電に伴う電極／固体電解質界面での格子変化が小さくリチウムイオン移動が抑制されないことを深さ分解 X 線吸収分光法により明らかにした。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 (京都大学大学院人間・環境学研究科、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・大学院理工学研究科、教授)

③ 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

② 研究分担グループ長: 入山 恭寿 (静岡大学工学部物質工学科、准教授)

③ 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ユビキタスエネルギー研究部門、主任研究員)

② 研究項目

・s-ブロック金属負極の dendrite 析出制御と表面観察

§3. 研究実施内容

1) マグネシウム電池反応解析

金属マグネシウムの可逆的析出溶解を可能とする化学安定性に優れた電解質の探索を行った。これまで報告されているアルキルマグネシウムあるいはハロゲン化アルキルマグネシウム(グリニャール試薬)のような反応性の高いマグネシウム化合物を電解質塩とせず、反応性の低い臭化マグネシウムを用いた。電解質溶媒には種々の有機溶媒を検討した。電解液の含水状態が電気化学挙動に大きく影響するため、ガス循環装置(本年度購入)によりグローブボックス内を清浄な状態に保つようにした。

まず有機溶媒にリチウム電池系でよく用いられている炭酸プロピレン(PC)を用いた $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{TFSI})_2/\text{PC}$ 電解液を調製し、白金を作用極、マグネシウム金属を対極、参照極として構成した三極式セルを用いてサイクリックボルタンメトリー測定を行った結果、1サイクル目に大きな還元電流が認められた。2サイクル目以降は還元電流値も大幅に減少した。これは1サイクル目に電解液の還元分解が進行し、その結果、白金表面が不働態化されたことを示唆している。すなわち、PC のようなエステル系溶媒を用いた電解液中ではマグネシウム金属の析出はできなかった。同様のサイクリックボルタンメトリー測定を $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$ を用いて行った結果を図 1 に示す。図中の走査型電子顕微鏡(SEM)写真は定電位析出後の表面形状である。この図から一対の還元酸化ピークが認められ、サイクルを繰り返した際の不働態化挙動も見られなかった。SEM 像からは樹枝状の析出物が見られ、X線回折測定およびエネルギー分散型X線分光測定から、マグネシウム金属が析出していることが分かった。この電解液ではクーロン効率は 70 %程度であったが、サイクル毎の析出溶解挙動が不安定であり、安定な析出溶解反応が進行していないことが示唆された。そこで MgBr_2 の濃度依存性について検討した。

$3.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$ の濃厚溶液を用いた場合には図 2 に示すように可逆な析出溶解挙動が認められた。挿入した SEM 写真からは先ほどの樹枝状ではなく粒子状の析出物が得られ、析出挙動が変化したことが分かった。濃厚溶液ではクーロン効率は 40 %程度と減少したもののサイクル安定性は向上することが分かった。そこで、さらなる効率的な析出溶解反応を達成するために、前年度にカルシウム金属の析出溶解に効果のあったアルコキッドに注目した。 0.5 mol

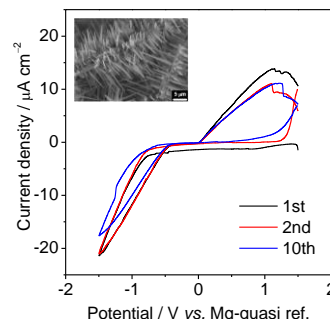


図 1 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$ 溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム

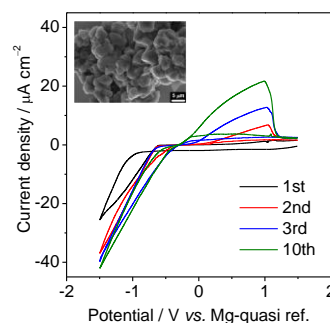


図 2 $3.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$ 溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム

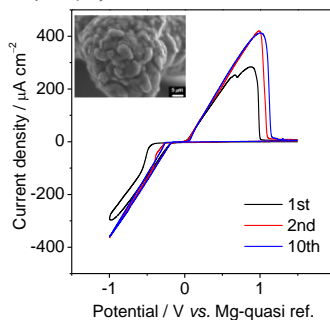


図 3 マグネシウムエトキッドを添加した $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$ 溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム

$\text{dm}^{-3} \text{MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$ に 0.1 mol dm^{-3} となるように Mg(OEt)_2 を加えた電解液を調整した。図 3 にサイクリックボルタモグラムの示す。図 1 と同じ MgBr_2 濃度であるが、アルコキシド添加により還元酸化電流が大幅に増大することが分かった。また、析出形態も図 2 のような粒子状であることが分かった。クーロン効率は 90 % 以上となり、サイクル安定性も向上した。なお、 Mg(OEt)_2 は単独では 2-MeTHF にほとんど溶解せず、マグネシウムの析出が起こらない。このような析出可能な電解液がどのようなエーテル系溶媒でも可能なのかを調べるために、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランに同様に MgBr_2 を溶解した電解液を調製した。その結果、いずれのエーテルを用いてもマグネシウムの可逆的な析出溶解反応は進行しなかった。したがって、マグネシウム金属が析出するためには MgBr_2 と溶媒との配位状態が重要であると考えられる。このような配位状態を分光学的手法により明らかにするために、ラマン分光測定による配位状態解析を行うためのセットアップを行った。

正極として、前年度に引き続きシェブレル化合物 Mo_6S_8 を検討した。100~300nm のナノ粒子を作製し、その充放電特性を測定した結果、5 C の高速充放電においても容量維持率が 80% という高レート特性を示した。さらに、二酸化マンガンナノシート正極を用い、X 線吸収により、Mn の可逆な酸化還元に伴い、可逆的にマグネシウムイオンの吸着脱離が可能であることなど、正極の材料設計に関する知見を得た。このように、マグネシウム電池に関し、安定な電解液の開発に成功するとともに、正極についても、ナノ化による特性向上などの設計指針を得ることに成功した。

2) リチウム金属負極反応解析

前年度に環状 4 級アンモニウム-アミド系イオン液体にカーボネート系添加剤を使用した場合の析出形態改善効果を確認したが、セパレータの種類に左右されまた解体時にサンプルの流出などにより観察の妨害があった。そこで光学顕微鏡を用いて析出形態をその場観察し、電解質の種類と溶解析出挙動、電極表面状態の相関関係の調査を行った¹⁻²⁾。前年度にビニレンカーボネート (VC) の添加効果を見出したが、必ずしもすべてのイオン液体で改善効果が見られなかった。そこで、本年度は還元安定性の高い N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide に 3wt% の VC を添加した場合に球状析出を確認した。この場合のみ Li 析出後の交流インピーダンス測定などから、表面は電荷移動抵抗の大きな複雑な組成の皮膜に覆われていた。また低粘度・高導電率の電解質では dendrite 成長しやすい傾向がみられたが、必ずしも析出形態は電解質の動的特性に依存せず、電極表面の化学組成等に大きく影響を受けると考えられる。今後さらに電解質のベースとなるイオン液体の種類を増やし、マグネシウムの場合とあわせて析出形態制御の指針を確立する。

$\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.22}$ を Li イオン伝導性が高い固体電解質 (LATP: $[\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12}] \cdot \text{AlPO}_4$) に被覆した複合固体電解質シートを作製し、集電膜 (Cu、Pt-Cu 積層体 (Pt が固体電解質上に形成)、Li) 上への Li 析出溶解反応を行った (以下、それぞれ、Cu セル、Pt-Cu セル、Li セルと記載)³⁻⁴⁾。反応の過電圧は $\text{Li} < \text{Pt-Cu} < \text{Cu}$ 、安定性は $\text{Li} > \text{Pt-Cu} > \text{Cu}$ の序列となり、集電体依存性が認められた (図 4(a-c))。反応前後の形態観察 (図 4(d-h)) と組成分析、電気化学的挙動の結果

から、Li 膜上には Li 析出サイトが無数に存在することで反応の活性点が増大し、抵抗低減と安定化が達成されると考えられる。一方、Cu 膜を用いると極めて不均一且つ粗大な Li 析出が起こる(図 4(g))が、Pt を介在させると Li が微粒子状に比較的均質に析出した(図 4(h))。Pt-Li の合金上で起こる Li 析出反応に起因して Li が集電膜上に極薄く形成され、これが Li 析出サイトを増大させて過電圧の低下、安定性の向上をもたらすと考えられる。このように、固体電解質を用いると Li は固体電解質と“反対側”に析出するようであるが、反応を繰り返すと Li 金属の粒成長が認められ(図 4(e))、電流密度を増大させると顕著な形態変化が起こり、平滑な形態が保たれなくなる。電気自動車用途の電池を想定する場合、高速に多量の Li 金属を析出溶解する必要があるため、今後、Li を平滑に析出するための手法を検討する必要がある。

また、複合固体電解質シート上に LiCoO_2 薄膜(正極)を形成して、Li/複合固体電解質/ LiCoO_2 の s-ブロック金属二次電池を試作し、充放電反応を確認した。 LiCoO_2 /固体電解質の界面抵抗値は Li/固体電解質界面よりも大きく、この抵抗を低減することが Li 金属二次電池の入出力特性の向上に重要である。電極/電解質界面の制御を目的として、種々の中間層を検討した結果、 NbO_2 中間層を導入した試料では、導電率の低いヘテロ層の介入にも関わらず電荷移動抵抗が約 1/3 程度に減少すること、サイクル特性が向上することが明らかになった。深さ分解 X 線吸収分光法により、中間層導入前では、充電後において Co イオンの還元に伴い Co-O 原子間距離が大きく減少している。一方、 NbO_2 中間層を導入すると、電極/固体電解質界面での充電に伴い Co-O 原子間距離があまり変化していないこと、局所歪も小さくなっていることが明らかになった。このことから、 NbO_2 中間層を導入した試料では、充電に伴う電極/固体電解質界面での格子変化が小さくリチウムイオン移動が抑制されず、このことが電荷移動抵抗の増大に繋がったと考えられる。

このように、全固体リチウム電池においては、電極(アノード、カソード)/電解質界面の設計指針を得ることが出来た。これを基に性能最適化を行う。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Hajime Matsumoto, “Observation of Electrodeposited

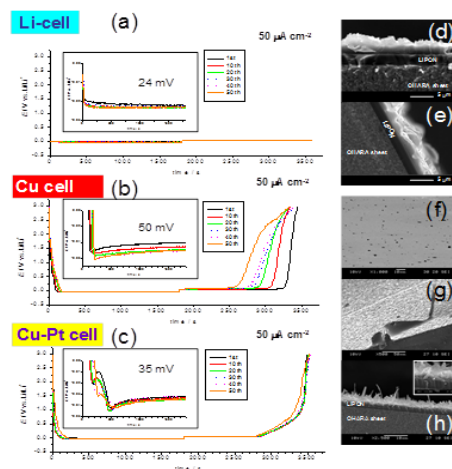


図 4 異なる集電体を備えた複合固体電解質上への 50 回の定電流 Li 析出溶解反応曲線 (a)Li セル、(b)Pt-Cu セル、(c)Cu セル) 及び、反応前後での集電体の走査型電子顕微鏡像;Li セル(d)反応前と(e)反応後、(f)Pt-Cu 及び Cu セルの反応前、(g)Cu セル反応後、(h)Pt-Cu セル反応後(内挿図は拡大図)。

Lithium by Optical Microscope in Room Temperature Ionic Liquid-Based Electrolyte”, *Journal of Power Sources*. (in press)

2. Yukihiro Yoshida, Kazuya Kai, Hiroshi Kageyama, and Gunzi Saito, “Viscoelastic Nanocomposite Compound of Manganese Oxide Nanosheets”, *Journal of Materials Chemistry* (in press)(DOI:10.1039/C1JM10594A)

3. Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Hajime Matsumoto, “Effect of Organic Additives on Electrochemical Properties of Li anode in Room Temperature Ionic Liquid”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol 158, pp. A316-A321, 2011 (DOI: 10.1149/1.3532054)

4. Yuya Shimada, Kengo Okita, Yuki Okuno, and Yasutoshi Iriyama, “Electrochemical Lithium Deposition-dissolution Reaction of a Ti Modified Multi-layered Solid Electrolyte Sheet”, *Electrochemistry*, vol. 78, pp.427-430, 2010 (ISSN: 1344-3542).

5. Kengo Okita, Ken-ichi Ikeda, Hikaru Sano, Yasutoshi Iriyama, and Hikari Sakaebe, “Stabilizing lithium plating-stripping reaction between a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte and copper thin film by platinum insertion”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp.2135-2142, 2011 (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.014).