

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. 研究実施体制

(1) 内本グループ

①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)

②研究項目

- ・s-ブロック金属電池の二次電池化
- ・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

(2) 入山グループ

①主たる共同研究者: 入山 恭寿(静岡大学工学部物質工学科、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

(3) 栄部グループ

①主たる共同研究者: 栄部 比夏里((独)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

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

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、リチウムイオン電池に代わる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、Mg 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、Mg イオン導電性新規電解質、Mg 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 23 年度は、マグネシウム電解質の改良を行うとともに、レアメタルフリーなマグネシウム二次電池用正極材料としてキノン誘導体とポリアニオン正極の検討を行い、材料設計に関する知見を得た。

1) Mg 二次電池用の電解質の開発

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有機マグネシウム化合物を電解質塩とせずに、反応性の低い種々のエーテル溶媒を用いた新規電解液についてさらなる検討を行った。

テトラヒドロフラン(THF)、3-メチルテトラヒドロフラン(3-MeTHF)、n-ブチルメチルエーテル(n-BME)を選択した。これらを溶媒として用いた場合、n-BME 中でのみ金属マグネシウムの析出溶解反応が進

行した。サイクリックボルタモグラムを図 1 に示す。図からこれまで見いだしている $\text{MgBr}_2/2\text{-MeTHF}$ および $\text{MgBr}_2/2\text{-MeTHF}+\text{Mg}(\text{OEt})_2$ と比べて飛躍的に電流値が増大し、さらにクーロン効率およびサイクル効率が向上したことが分かった。これはイオン導電率が 2-MeTHF で 0.29 mS cm^{-1} 、n-BME で 0.64 mS cm^{-1} であり、数倍の差であることから、イオン導電率の違いで現れた差であるとは考えにくく、さらに金属マグネシウムの析出に対応する電位も n-BME ではほぼマグネシウム金属基準で 0 V であるのに対し、2-MeTHF では -0.8 V 程度であり、n-BME では析出過電圧が非常に小さく高速な電荷移動反応が起こっていることが示唆された。

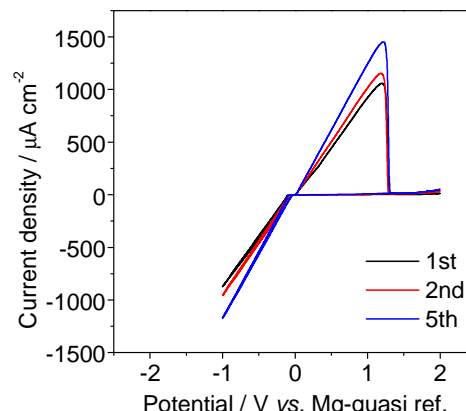


図 1 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgBr}_2/\text{n-BME}$ 溶液中での白金電極のサイクリックボルタモグラム

2) Mg 二次電池用の有機系正極材料の開発

有望な正極材料として、キノン系の有機正極に着目し、Li 電池系で 2 電子反応により理論容量 319 mAh g^{-1} と大きい特徴のある 2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノ (DMBQ) が、Mg 電池系でも Mg イオンの挿入・脱離により充放電反応が進行し、理論容量の 8 割の実効容量を示すことがわかり(図 2)、負極・正極ともにサイクル可能な電解質の開発により Mg 電池の構築の可能性が示唆された。

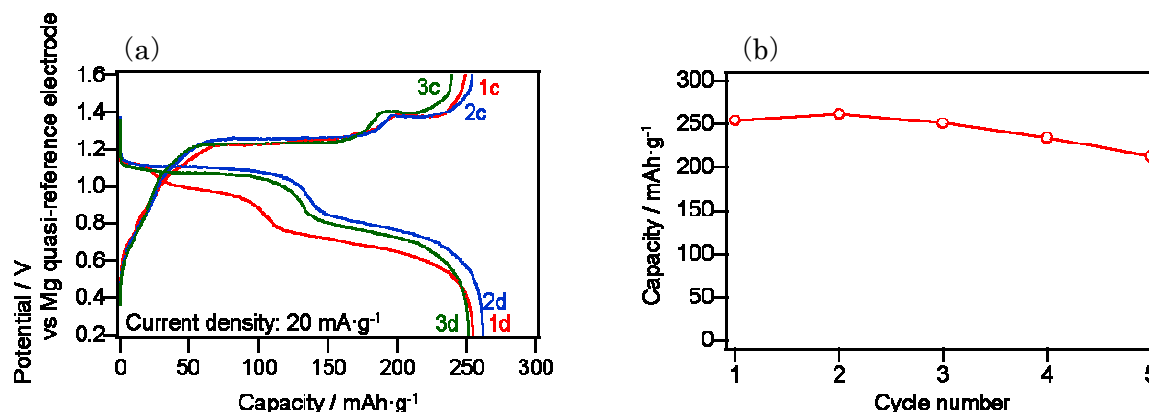


図 2 DMBQ の 1-3 サイクル目までの充放電特性(a)と初期のサイクル特性(b); 対極: Mg リボン、参照極: Mg ワイヤ、電解液: $0.5 \text{ mol dm}^{-1} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2 / \gamma\text{-ブチロラクトン}$ 、放電終止電圧: 0.2 V 、充電終止電圧: 1.6 V 、周囲温度: 室温

さらに、新規マグネシウム二次電池正極材料の材料探索を行い、ポリアニオン化合物の中でも、図 3 に示すようなオリビン構造を有する MgMSiO_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) が潜在的にその能力を有していることが判明した。 MgMSiO_4 系は 1 モル分の Mg を充放電反応に利用できれば、既存のリチウムイオン二次電池正極材料に比べ、約 2 倍の容量が実現可能となる。この化合物は、一次元の Mg イオン拡散パスを有しており、Mg イオンと遷移金属イオンがサイト交換した場合、その拡散経路が阻害され、理想的な充放電反応を実現できないことが推測される。サイト交換と充放電容量の関係について検討した結果、焼成温度ごとの MgMnSiO_4 のリートベルト解析の結果、合成時の焼成温度とサイト交換率に強い依存性があることが判明し、焼成温度を低下させることにより、Mg サイトへ Mn イオンが入り込む割合が低くなった。これら試料の充放電特性を測定した結果、当初に推測したとおり、サイト交換率を抑えた低温合成試料ほど容量が増加し、 55°C 下では 100 mAh/g を超える充放電容量が得られた(図 4)。

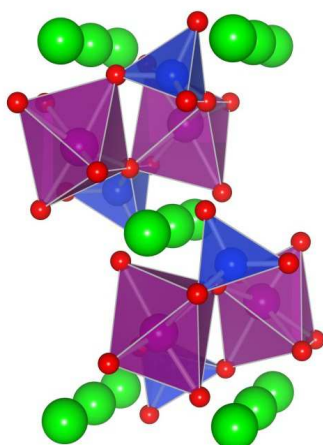


図3 オリビン構造を有する
MgMSiO₄ (M=Mn,Fe,Co,Ni)
の結晶構造

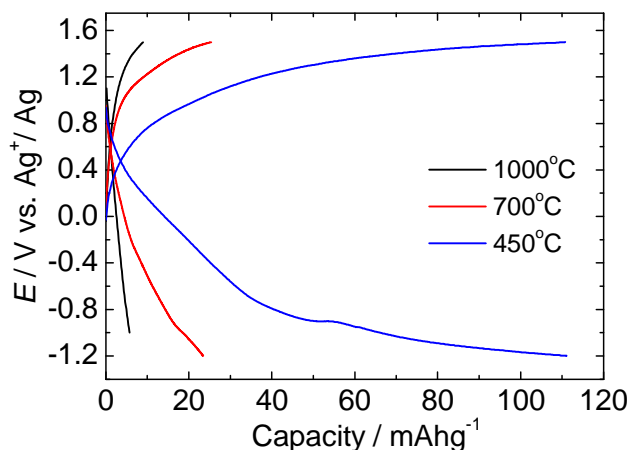


図4 MgMnSiO₄の充放電曲線

3) 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

前年度までに環状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、さらに表面分析等を行いこの場合のデンドライト抑制メカニズムの考察を行った¹⁾。またイオン液体電解質を変更し、還元安定性と物性との相関を調べたところ、これまで効果の見られたN-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethane sulfonyl)amide (PP13[TFSA])以外にもビニレンカーボネート(VC)の添加により球状の析出が可能な4級アンモニウム-アミド系の電解質材料系を見出した。これよりデンドライトの抑制には還元安定性が高いことが必須と考えられ、さらにLi表面皮膜の界面抵抗も重要な要素であることが判明した。Li金属極系で得たこれらの知見がマグネシウム金属極に適用可能かを確認するため、マグネシウム金属負極のその場観察に用いる目的で、従来のセルの改良を行いMg析出過程の観察が可能であることを確認し、実験を開始した。

Li金属に安定な固体電解質(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(LATP:[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、LiPON上にCu薄膜(厚み40nm)を蒸着して、そのLi析出形態の電流密度依存性を評価した。その結果、高電流密度でLiを析出させると析出するLiのサイズが小さくなり、それが広範囲に現れることがわかった。電荷移動測定、in-situ光学顕微鏡観察、及びin-situ SEM観察の結果から、一旦析出したLiサイトで後続のLi析出反応が優先的に起こることがわかった。この知見をもとに、複合固体電解質上にLi析出サイトを多数形成した試料を高電流密度を用いて“その場形成”し、この試料のLi析出溶解特性を調べた。その結果、20 mA cm⁻²以上の高電流密度でLi析出溶解が可能となることがわかった。一方、Li析出溶解量を増やすと溶解過程で過電圧の上昇が認められた。試料に適度な圧力を加えることで改善されたことから、Li/LiPON界面近傍のLi膜の形態変化に起因すると考えられる。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Hajime Matsumoto, “Observation of Electrodeposited Lithium by Optical Microscope in Room Temperature Ionic Liquid-Based Electrolyte”, *J. Power Sources*, **196-16**, 6663-6669 (2011). (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.023)
2. T. Okumura, T. Nakatsutsumi, T. Ina, Y. Orikasa, H. Arai, T. Fukutsuka, Y. Iriyama, T. Uruga, H. Tanida, Y Uchimoto and Z Ogumi, “Depth-resolved X-ray absorption spectroscopic study on nanoscale observation of the electrode–solid electrolyte interface for all solid state lithium ion batteries”, *J. Mater. Chem*, 2011, **21**, 10051 – 10060