

「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

| |
|----------------|
| H24 年度 実績報告 |
|----------------|

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(名古屋大学工学部、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(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している。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24年度は、高安定性かつ高電位耐性を有するマグネシウム電解質の開発を行うとともに、レアメタルフリーなマグネシウム2次電池用正極材料としてキノコ誘導体とポリアニオン正極の開発を行った。さらに、高出力用マグネシウム2次電池負極として、可逆な充放電挙動を示すマグネシウム合金負極を開発した。

マグネシウム2次電池正極材料の開発

前年度までに、ポリアニオン化合物のマグネシウムイオン二次電池正極材料への応用を目的として、オリビン型構造を有する MgMnSiO_4 の特性評価を行い、マンガン系ポリアニオン化合物のMgイオン二次電池新規正極材料としての可能性を見出した。この材料はマグネシウムイオンの1次元拡散経路をもつために、その経路にある遷移金属イオンはマグネシウムイオン拡散を阻害する。そこで本研究では、二次元拡散経路を有する MgFeSiO_4 の形成を試みた。 MgFeSiO_4 は二次元のMg拡散パスを有している結晶

構造であるために、Mgイオンの拡散が有利である。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を母体材料として、LiとMgのイオン交換を行い、 MgFeSiO_4 の合成、その充放電特性を検討した。まず、リチウム塩を含む電解液を用いてリチウムイオンを完全に脱離させ FeSiO_4 を合成した。その後、マグネシウム電池系の電池構成によりMgイオンを挿入させ、 MgFeSiO_4 を合成し、その後充放電サイクル試験を行った。このときの充放電曲線を図1に示す。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の理論容量は 334mAh/g であり、電気化学的に2リチウムの脱離が進行した。ほぼ可逆な充放電曲線が得られており、高サイクル特性を有する活物質系であることが明らかとなった。電池構造変化や構造変化の解析より、この材料は鉄のレドックスに伴うマグネシウムイオンのトポケミカルな挿入脱離が進行していることが明らかとなった。これは、従来の材料系に比して、エネルギー密度で約8倍以上、希少金属を全く用いない画期的材料である。

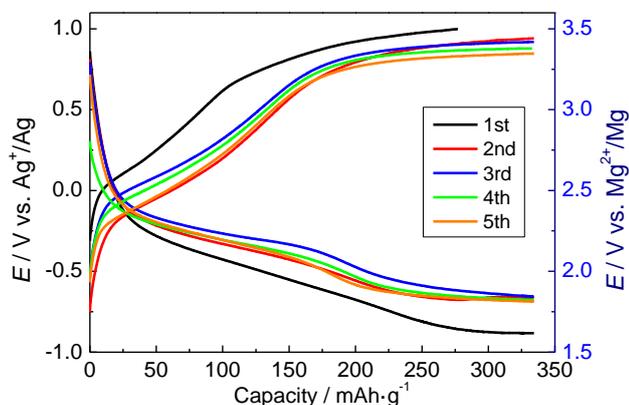


図1 イオン交換により得られた MgFeSiO_4 の充放電曲線

構造であるために、Mgイオンの拡散が有利である。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ を母体材料として、LiとMgのイオン交換を行い、 MgFeSiO_4 の合成、その充放電特性を検討した。まず、リチウム塩を含む電解液を用いてリチウムイオンを完全に脱離させ FeSiO_4 を合成した。その後、マグネシウム電池系の電池構成によりMgイオンを挿入させ、 MgFeSiO_4 を合成し、その後充放電サイクル試験を行った。このときの充放電曲線を図1に示す。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の理論容量は 334mAh/g であり、電気化学的に2リチウムの脱離が進行した。ほぼ可逆な充放電曲線が得られており、高サイクル特性を有する活物質系であることが明らかとなった。電池構造変化や構造変化の解析より、この材料は鉄のレドックスに伴うマグネシウムイオンのトポケミカルな挿入脱離が進行していることが明らかとなった。これは、従来の材料系に比して、エネルギー密度で約8倍以上、希少金属を全く用いない画期的材料である。

マグネシウム金属電池向けの有望な正極材料として注目しているキノ系有機正極である 2,5-ジメキシ-1,4-ベンゾキノ (DMBQ) について、2 電子反応とした場合の理論容量 (319 mAh/g) の 80% 程度の実効容量を昨年度までに確認したが、充放電中の元素構成比と X 線回折パターンとの分析により Mg イオンの電極への挿入・脱離により充放電反応が進行し、この際に挿入・脱離により構造が結晶質-低結晶性と周期的に変化することを確認した (図 2)。精密な解析が困難であったため DMBQ の固体中での Mg の位置を特定するべく X 線吸収分析等による分析を行い解析を進めている。これらの情報に基づき特性改善の指針を最終年度に案出し、蓄電デバイスとしての可能性を明らかにする予定である。

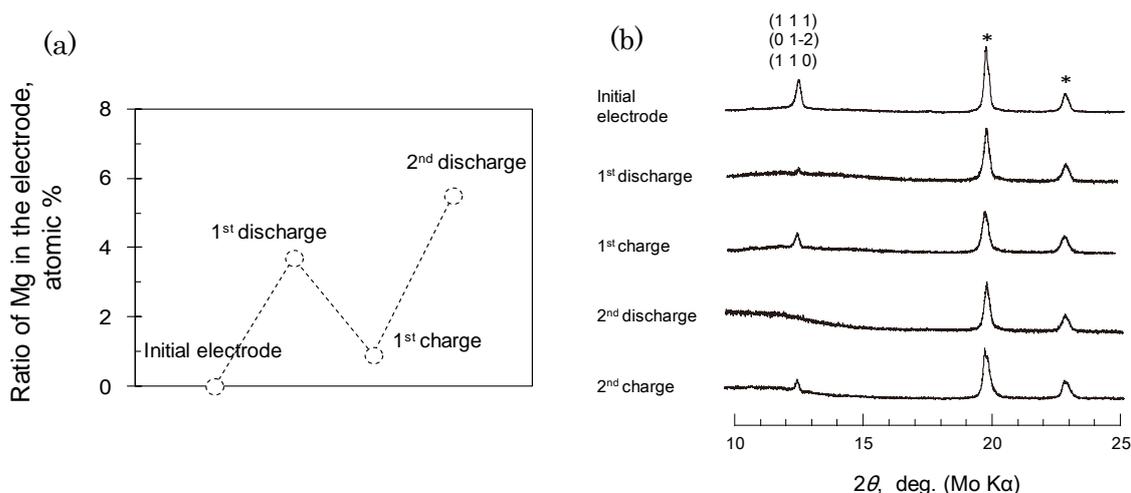


図 2 DMBQ 電極に含まれる Mg 原子比の充放電による変化 (a) と充放電中の X 線回折パターンの変化 (b)

マグネシウム二次電池負極材料の開発

負極材料の候補として、マグネシウムを室温で可逆的に合金化 (充電) / 脱合金化 (放電) することが可能なホスト金属あるいは合金材料を探索した。マグネシウムと大きな相互作用をもちつつも固体内拡散の速いホスト元素として単体 Sn およびその合金 (Cu-Sn, In-Sn, Pb-Sn) に着目した。その結果、Cu-Sn を除く 3 つが電位約 +0.8 V vs. Mg を中心に合金化 / 脱合金化挙動を可逆的に示すことを明らかにした (電解液は Grignard 試薬 / THF)。

また、In-Sn および Pb-Sn 合金では、単体 Sn に比べ、同条件で 10 倍以上の電流が得られた。

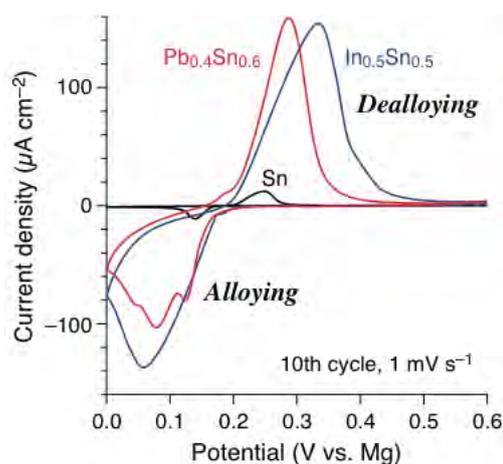


図 3 単体 Sn および合金 (Pb-Sn, In-Sn) に対するマグネシウムの合金化 / 脱合金化

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

Li 負極について前年度までに環状 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調べてきたが、イオン液体電解質を変更し、還元安定性の高い Py14[TFSA] (*N*-methyl-*N*-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethane sulfonyl)amide)、TMHA[TFSA] (trimethyl-*n*-hexylammonium bis(trifluoromethane sulfonyl)amide) にビニレンカーボネート (VC) を添加した電解液中でも球状の析出が可能なことを見出した。さらに電析前処理として適当な電位で定電位電解を行うと、その後添加剤を使用しない電解液に交換しても球状の析出物が得られることが判明した。析出形態は電解電位に依存したため、最適条件を検討中である。Li 金属極系で得たこれらの知見の適用可能性を調べるために Mg 析出過程の観察が可能なその場観察セルにより代表的なグリニヤール試薬を用いて金属 Mg の析出・溶解を確認した。

また、複合固体電解質/集電膜 (Cu) 界面で起こる Li 金属の析出・溶解現象を走査型電子顕微鏡を用いて“その場”観察することに成功した。H23 年度までに検討した結果が反映され、析出過程では核形成が律速であるが、一旦析出が起こると、局所的な Li 析出速度は数 mA/cm² での成長が容易に起こることがわかった。一方、高電流密度で溶解反応を行うと、Li 金属中の Li 拡散に起因する接触不良が生じる。これが、固体電解質上で Li 金属を析出溶解させるときの反応の不安定性に関与していると考えられる。

§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, “In-situ Optical Microscope Morphology Observation of Lithium Electrodeposited in Room Temperature Ionic Liquids Containing Aliphatic Quaternary Ammonium Cation”, *Electrochemistry*, **80**, 777-779 (2012). (DOI: 10.5796/electrochemistry.80.777)
2. Hikaru Sano, Hiroshi Senoh, Masaru Yao, Hikari Sakaebe, Tetsu Kiyobayashi, “Mg²⁺ Storage in Organic Positive-electrode Active Material Based on 2,5-Dimethoxy-1,4-benzoquinone”, *Chemistry Letters*, **41**, 1594-1596 (2012). (DOI: 10.1246/cl.2012.1594)
3. Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Hajime Matsumoto, “In Situ Morphology Observations of Electrodeposited Lithium in Room-Temperature Ionic Liquids by Optical Microscopy”, *Chemistry Letters*, **42**, 77-79 (2012). (DOI: 10.1246/cl.2013.77)
4. Fumihiro Sagane, Ryosuke Shimokawa, Hikaru Sano, Hikari Sakaebe, Yasutoshi Iriyama, “In-situ scanning electron microscopy observations of Li plating and stripping reactions at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/Cu interface”, *Journal of Power Sources* **225** (2013) 245-250. (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.026)
5. Fumihiro Sagane, Ken-ichi Ikeda, Kengo Okita, Hikaru Sano, Hikari Sakaebe and Yasutoshi Iriyama, “Effects of current densities on the lithium plating morphology at a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte (LiPON) / copper thin film interface”, *Journal of Power Sources*, **233** (2013) 34-42. (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.051)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 4 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)