

グライム系電解液からの室温金属電析

京都大学大学院工学研究科

北田 敦

現行のLiイオン二次電池に替わる高エネルギー密度電池としてAl負極やMg負極を用いる多価カチオン二次電池が注目されている。我々の専門は金属電析であり、その一環として電池用電解液に「なりうる」室温Mg/Al電析浴を探索している。また、Alは電気めっき用途の可能性も秘めている。本稿では、難揮発性の高沸点エーテル類であるグライム類を用いたデンドライトフリーな室温Mg/Al電析について、活性化学種やアノード溶解性を中心に述べる。

1. はじめに

金属の電析プロセスは多岐にわたる要素技術であり、湿式製錬や電気めっきのほかに、広い意味で金属電池の充放電反応もカバーする。蓄電池市場では、発展のめざましい電気自動車やモバイル電子機器に搭載する電池の高エネルギー密度化が要求されている。負極材料では、現行のリチウム二次電池のグラファイト負極より理論容量が1桁大きい単体金属すなわちリチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)が候補である(Table 1)。

Table 1. Li, Mg, Alおよびグラファイトの負極特性

材料	標準電極電位 (V vs. SHE)	理論容量	
		(mAh g ⁻¹)	(mAh cm ⁻³)
Li	-3.05	3860	2060
Mg	-2.36	2200	3839
Al	-1.68	2979	8042
graphite	-2.71	372	833

MgやAlは、体積当たり理論容量がLiに比べてMgは約2倍、Alは約4倍である。Liはbcc構造のため密度が低いのに対し、Mgはhcp構造を、Alはfcc構造をもち密度が高いこともその一因といえる。また、金属Li負極は、充電時のデンドライト形成によるセパレータ破損やデッドリチウムの問題が指摘されている。MgやAlは、Liに比べて安全性が高い金属であり、価格が数十分の一であることもメリットである。

なお、Liと比較してMgやAlは資源として豊富であり、偏在性が少ないとよく主張されるが、事実上

※ 2017年10月25日(水)の電気鍍金研究会(於 大阪鍍金会館)の研究発表資料

Liは無尽蔵である¹⁾。したがって、MgやAlを電池負極に用いる理由として、資源量をもちだすのにはいささか無理がある。Li、Mg、Alの資源的側面の現状を結論のあとに付記した^{2,3)}。

2. AlおよびMg二次電池用電解液に関する最近の動向

最近のAl電池およびMg電池に関してMuldoonらのレビューがある⁴⁾。Mg二次電池のプロトタイプは2000年にAurbachが提案している⁵⁾。Aurbachが用いたGrignard試薬と呼ばれるハロゲン化アルキルMgのエーテル(テトラヒドロフラン)電解液は、溶質が水と激しく反応すること、溶媒の揮発性が高いこと、そして酸化側の電位窓が十分でないことの3点から実用的でない。

代替電解液の研究は、おそらく日本国内ではGrignard試薬-イオン液体混合系を契機に急激に広がっている⁶⁾。室温電解液の溶媒として2012年あたりから注目されているのがグライム類(Fig.1)と呼ばれる、沸点が150℃以上で難揮発性の直鎖ポリエーテルである。グライム類とMg(Tf₂N)₂(Tf = CF₃SO₂; Mg(TFSI)₂やMg(TFSA)₂とも呼称)やMgCl₂+AlCl₃を用いた室温電解液が提案されている^{7,8)}。前者ではMgのアノード溶解が困難であり、後者ではハロゲン化物イオンの腐食性が課題である。

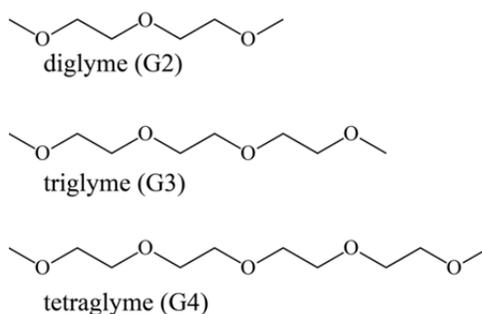


Fig 1. グライム類の構造式

Al電池用電解液としてArcherはイミダゾリウム系クロロアルミネートイオン液体を用いた⁹⁾。イオン液体はAl電析浴としてもよく知られ、析出溶解が可逆的であり、不揮発性である点で有望だが、ハロゲン化物イオンの腐食性や材料コストにやや問題がある。このほかに揮発性の高いエーテル系やスルホン系のものがAl電析浴として報告されており、スルホン系電池電解液も提案されているが^{10,11)}、これまで難揮発性のグライム類を用いたAl電析の報告はなかった。近年我々は、金属Mgおよび金属Alを室温で電析できる難揮発性グライム電解液を検討してきた¹²⁻¹⁵⁾。

3. アミド塩を含むグライム-イオン液体混合電解液からの室温Mg電析

我々は溶質としてMg(Tf₂N)₂を、溶媒としてグライム類を、さらに支持電解質としてアミド系イオン液体(PP13-Tf₂N)を選択することで揮発性や導電率の改善を試みた^{12,13)}。電解液の揮発性には電解液中の「フリーグライム(電解質イオンに配位していないグライム溶媒分子)」が大きく関わっている。そこで、モル比をMg(Tf₂N)₂:PP13-Tf₂N:グライム=1:7:8とし、カチオン種の合計物質質量と、グライムの

物質質量を等しくした混合電解液を作製した¹³⁾。なお参照極としてMg棒をGrignard電解液に浸漬したものを使用し、バイコールガラスで液絡した¹²⁾。これはアミド塩を含む電解液に直接Mg棒を浸漬した場合、何らかの皮膜形成によって電極電位が安定しないためである。

Fig. 2のように1:7:8混合電解液において mA cm^{-2} オーダーのカソード電流が観測された。しかしG3を用いた電解液は特異的に、建浴後1日で酸化還元電流が1桁低下した。G3混合電解液では建浴後1週間で浴が黄変したことから、微量分解物が電析を阻害したと思われる。G4を用いた電解液からは定電流電析で平滑で光沢をもつ金属Mgの単相が得られた (Fig. 3)。また、アノード溶解電流の立ち上がり電位は先行研究と同様に $+0.6 \text{ V vs. Mg}$ 程度であった⁷⁾。電析Mg表面での何らかの皮膜形成によってアノード溶解が抑制されたと考えられる。

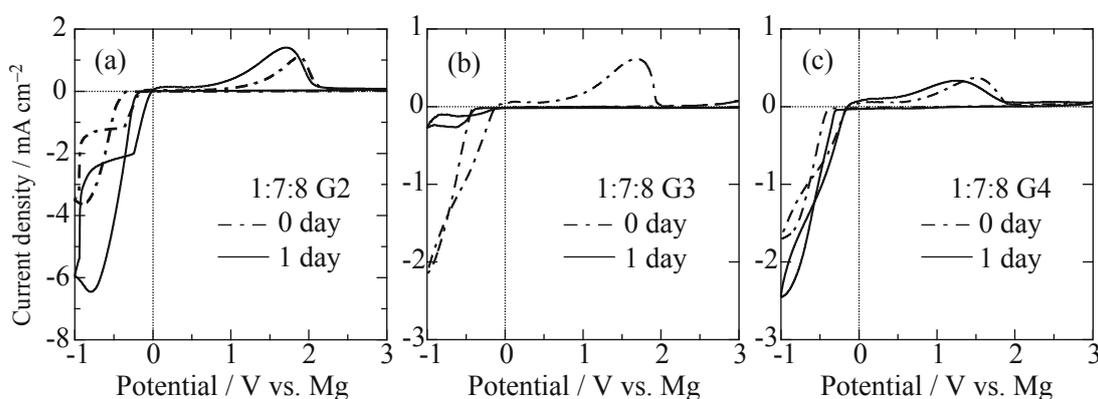


Fig. 2 建浴後1時間以内および1日経過した1:7:8混合電解液のサイクリックボルタモグラム (a) G2, (b) G3 (c) G4 : 挿引速度 20 mV s^{-1}

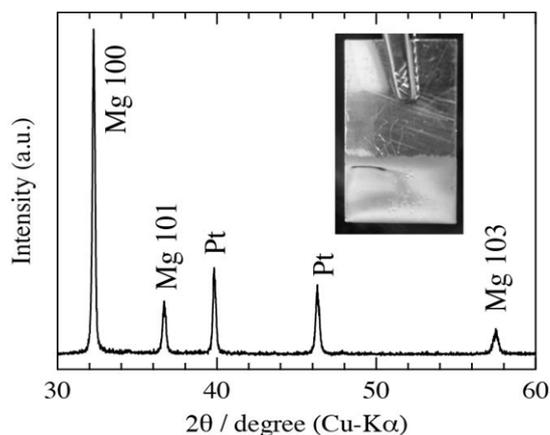


Fig. 3 1:7:8 G4混合電解液を用いて電流 1.5 mA cm^{-2} での定電流電析によって得た電析物のXRDパターンおよび外観写真

Fig. 4は、G4に関するRaman分光測定の結果である。Li⁺イオンにグライムが配位すると $870-890 \text{ cm}^{-1}$ にピークを示す¹⁶⁾。よってFig. 4(a)の1:7:8混合電解液およびFig. 4(b)のイオン液体を含まないグライム浴において観測された 891 cm^{-1} 付近のピークは、 $[\text{Mg}(\text{glyme})_n]^{2+}$ の錯体形成を示唆しており、このカチオン錯体種が活性種であると考えられる。混合電解液においてもフリーグライムに起因する

852 cm^{-1} 付近に強度が見られたため、グライム類とイオン液体のカチオンの間には、 Mg^{2+} との間のような強い相互作用は存在しない。しかし、混合電解液の酸化側の電位窓は、G2で+3.7 V、G3で+3.95 V、特にG4は+4 V以上であり、これはフリーグライムを多く含む電解液の+3.4 V vs. Mg QREに比較して0.3 Vから0.5 V程度高い⁷⁾。イオン液体カチオンとグライムの間には何らかの弱い相互作用があり、これにより酸化耐性が向上したと考えられる。

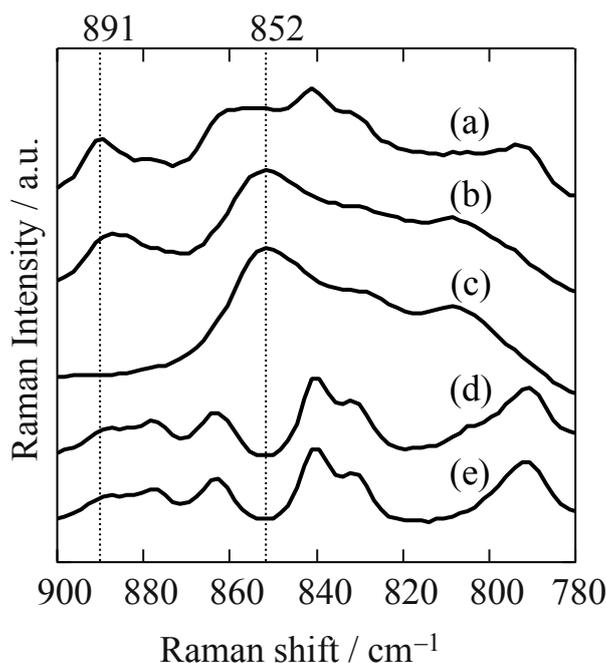


Fig. 4 (a) 1:7:8 G4 混合電解液 (b) $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$:G4 = 1:8 溶液, (c) pure G4, (d) $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2 / \text{PP13-Tf}_2\text{N}$ 溶液および (e) pure PP13-Tf₂Nのラマンスペクトル

4. AlCl_3 -グライム電解液からの室温Al電析

電解液はモル比が AlCl_3 :グライム類 = 1:5となるように調製した。この電解液に直接Al板を浸漬したものを擬似参照極として使用した。

Fig. 5のように、G2電解液から金属Alの析出溶解に対応する酸化還元電流を確認した。クーロン効率は95% (10th cycle)であった。酸化側の電位窓は約+2.2 Vであった。Mg電析浴の場合と同様に、イオン液体成分の添加などによって電位窓を改善できれば面白い。

AlCl_3 -G2電析浴を用いた電位-1.0 V vs. Al QREにおける室温電析の結果、Cu作用極上に单相Alが得られた (Fig. 6)。析出物の表面SEM像は多孔質形状をしているが、断面SEM像では表面以外に空隙は見え、緻密な電析物である (Fig. 7)。電析物の厚みは130-140 μm であり、電流効率100%としてAlが平滑に電析した場合の計算値 (126 μm)とよく一致した。よってデンドライト析出はしていないと考えられる¹⁴⁾。

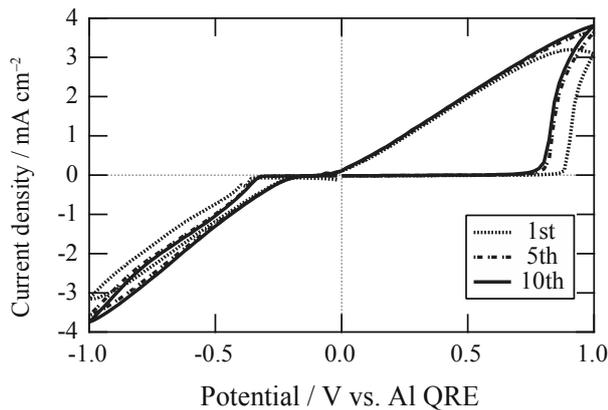


Fig. 5 AlCl₃-G2電解液のサイクリックボルタモグラム

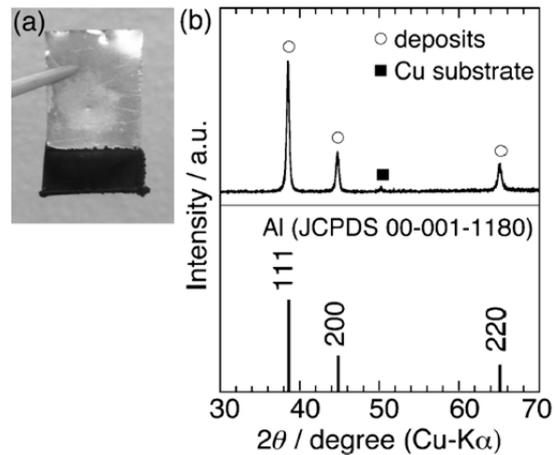


Fig. 6 電位 -1.0 V vs. Alでの定電位電析によって得たAl電析物の
(a) 外観写真および
(b) XRD プロファイル

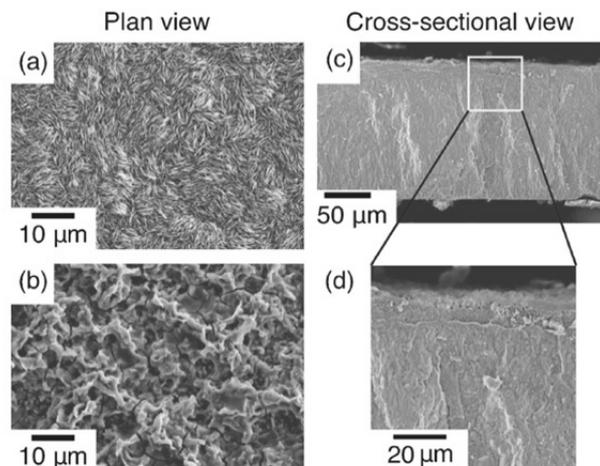


Fig. 7 電位 -1.0 V vs. Alでの定電位電析によって得たAl電析物のSEM像
(a,b) top view and (c,d) cross-sectional view

Fig. 8にAlCl₃-G2電解液におけるRaman分光の結果を示す¹⁵⁾。*で示した、pure G2由来のピークに加えて870 cm⁻¹に新たなピークが出現した。上述のようにLiやMgにG2が配位した化学種は870-890 cm⁻¹にピークをもつ。よって870 cm⁻¹のピークはG2がAlイオンに配位したカチオン種であると考えられる。実際過去のNMR測定においてAlCl₃-G2電解液中のカチオン化学種としては、グライムが配位した8面体6配位の化学種[AlCl₂(G2)₂]⁺のみが報告されている¹⁷⁾。一方AlCl₄⁻に由来する120 cm⁻¹、179 cm⁻¹、347 cm⁻¹のピークは見られるが、Al₂Cl₇⁻に特徴的な310 cm⁻¹の鋭いピークはなく、この波数にはフリーなグライムによるブロードピークのみが観測された。アニオンがAlCl₄⁻のみであるという我々の結果は過去のNMRの報告とも一致している¹⁷⁾。AlCl₄⁻は無機熔融塩の場合を除いて活性種ではないと言われている。よってG2電解液中では[AlCl₂(G2)₂]⁺が活性種であると考えられる。AlCl₃:G2 = 1:5の電解液では多量のフリーG2により870 cm⁻¹のピークが顕著にあらわれないと考えられる。

またG3、G4電解液についてRaman分光および電気化学測定を行った¹⁵⁾。その結果、G3、G4電解液においても $[\text{AlCl}_{3-x}(\text{G}4)_y]^{x+}$ などG2と類似のカチオン化学種の存在が示唆されたが、G2以外の電解液は電気化学的に不活性であった。G2、G3、G4浴は導電率が $1.10\text{--}4.08\text{ mS cm}^{-1}$ 、粘度が $2.71\text{--}6.24\text{ mPa s}$ と同じオーダーであった。過去のNMRの結果においても類似濃度の $\text{AlCl}_3\text{-G3}$ 溶液中の溶存化学種はイオン性の $[\text{AlCl}_{3-x}(\text{glyme})_y]^{x+}$ と AlCl_4^- であると指摘されている¹⁷⁾。導電率の結果から、G2、G3、G4浴では電解液中のイオン性化学種の濃度は同様であると考えられる。にもかかわらず、G2浴のみでしか金属Alが電析しない理由については、今のところ次のように推察している。G3、G4はG2と異なりグライム1分子($y=1$)のみで8面体6配位の錯カチオン $[\text{AlCl}_{3-x}(\text{glyme})_y]^{x+}$ を形成することが可能である。このため溶媒和安定化エネルギーの大きい、脱溶媒和しにくい錯体種が形成されており、G3、G4錯体は電気化学的に活性でないと考えられる¹⁵⁾。

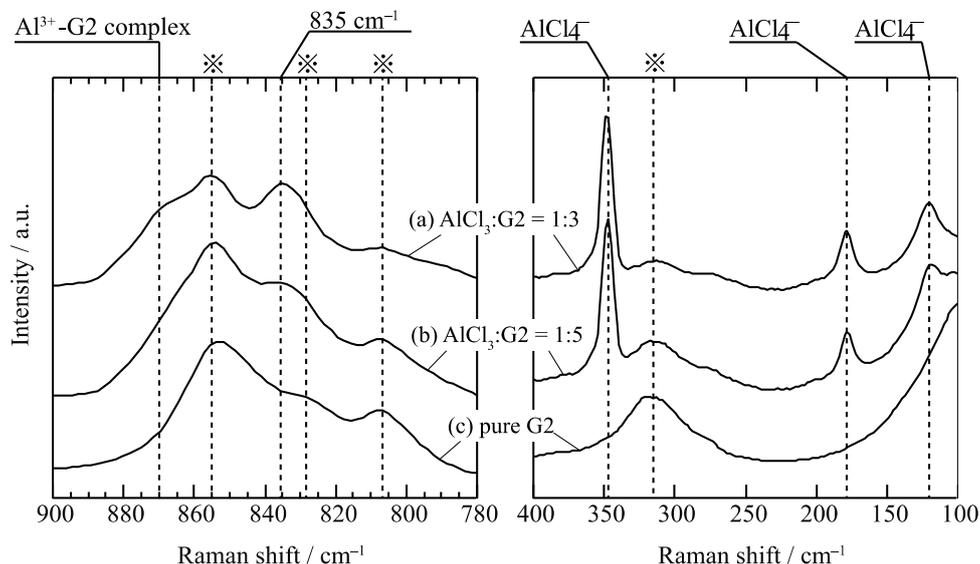


Fig. 8 (a) $\text{AlCl}_3 : \text{G}2 = 1:3$, (b) $\text{AlCl}_3 : \text{G}2 = 1:5$
(c) pure G2のラマンスペクトル

5. 今後の課題

2014年の我々の論文発表¹⁴⁾に次いで、含フッ素アルミニウム塩である $\text{Al}(\text{TfO})_3$ ($\text{TfO} = \text{SO}_3\text{CF}_3$)と高沸点有機溶媒(グライム、アセトアミド)を用いたクロライドフリー電解液が報告された^{18,19)}。しかしいずれも酸化還元電流が我々の電解液より1桁以上小さく、かつMgの場合のような溶解過電圧がある。AlはLiイオン電池の正極集電体であるが、 $\text{Li}(\text{TfO})$ や LiPF_6 などの含フッ素系電解質を用いた場合フッ化物皮膜が形成されることで安定に利用できる。つまり、含フッ素系電解液はAlのアノード溶解を妨げるため、電池負極としてAlを使う場合には都合が悪い。含フッ素系(TfO , Tf_2N)アニオンを含むAlまたはMg電析浴では、電析物表面へのフッ化物皮膜形成によると思われる溶解過電圧がある。一方塩化物イオンや臭化物イオンを含む場合は溶解過電圧がみられない。塩化物または臭化物の添加量を抑え、 Cl^- または Br^- イオンの活量を下げることによって正極分解を抑制する方法が考えられる。また、グライム系

Al電解液における懸念は、我々がMg電析で経験したような、電解液の分解不純物が電極に吸着してAl電析を阻害している可能性である。試薬の純良化によってAl電析の可否を決める因子を見極めることが必要である。

6. 付録：リチウム、マグネシウムおよびアルミニウムの資源的側面^{1,2)}

リチウム 日本はLi資源の全量を輸入している。日本国内における需要は、リチウムイオン電池(LIB)向けの割合が高く約7割に達しており、それ以外はガラス材料などである。自動車用の大型LIBの正極材料であるLiNiO₂の原料は水酸化リチウム(1316t)であり、米国(75%)と中国(23%)が主な輸入先である。自動車向けLIB需要の増加により、水酸化リチウムの国内使用量は伸びる傾向にある。塩湖かん水から生産される炭酸リチウムはモバイル電子機器向け小型LIBの正極材料である三元型Li(Mn,Co,Ni)O₂の原料として579tが、また99.9%以上の高純度のものが電解質の原料として97tが、チリ(87%)、アルゼンチン(9%)などから輸入されている。一次電池用負極材料としての金属Liの国内需要は、大手企業の生産拠点が海外移転したため61tに減少し、輸入価格はkgあたり78ドルである。金属Liの89%を中国、6%を米国、5%をドイツから輸入している。国内におけるLi資源のリサイクルとしては、現在JX金属敦賀において設備が稼働している。

マグネシウム 現在の主な用途はアルミ合金成分やダイカスト、鉄鋼脱硫剤、触媒やGrignard試薬などの化学品、非鉄金属製錬時の還元剤である。全世界での生産量は97万tである。純Mgは、ピジョン法と呼ばれるドロマイト(CaMg(CO₃)₂)の還元による生産が中国で、MgCl₂の熔融塩電解による生産が米国やイスラエルなどで行われている。純Mgの生産量は世界の82%を中国が占め、特に日本は輸入量のうち98%を中国に依存している。これは価格の安さ(中国はkgあたり234円～300円、Al価格の約1.3～1.5倍に設定)のために他国の生産が淘汰された結果である。リサイクルに関する統計値の報告はないが、合金スクラップがリサイクルされている。

アルミニウム 金属Alは構造材料や輸送機器のほか、熱交換器やヒートシンクとして、酸化物や水酸化物は耐火材やファインセラミックスに利用される。原料のボーキサイトは赤道付近で多量に産出し、製錬事業も一国集中しておらず日本は豪州、ブラジル、ロシア、インドネシア、ニュージーランドなどから輸入している。電気の缶詰とよばれるAlの一次電解製錬(ホール・エルー法を用いた熔融塩電解)は、残念ながら日本では2014年3月に終了したが、新地金の高純度化(二次製錬)事業や、リサイクル事業はエネルギーコストが低い(合金地金の場合一次製錬のわずか3%)ため活発である。リサイクル率は飲料缶では83.8%に達している。

引用文献

- 1) 岡部 徹、まぐね *Magnetics Jpn.* 11(1), 5 (2016).
- 2) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構「鉱物資源マテリアルフロー 2014」
- 3) 西山 孝、“レアメタル・資源－38元素の統計と展望”、丸善株式会社、2009年.
- 4) J. Muldoon, C. B. Bucur and T. Gregory, *Chem. Rev.*, 114, 11683 (2014).
- 5) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich and E. Levi, *Nature*, 407, 724 (2000).
- 6) N. Yoshimoto, M. Matsumoto, M. Egashira and M. Morita, *J. Power Sources*, 195, 2096 (2010).
- 7) T. Fukutsuka, K. Asaka, A. Inoo, R. Yasui, K. Miyazaki, T. Abe, K. Nishio and Y. Uchimoto, *Chem. Lett.*, 43, 1788 (2014).
- 8) R. E. Doe, R. Han, J. Hwang, A. J. Gmitter, I. Shterenberg, H. D. Yoo, N. Pour and D. Aurbach, *Chem. Commun.*, 50, 243 (2014).
- 9) N. Jayaprakash, S. K. Das and L. A. Archer, *Chem. Commun.*, 47, 12610 (2011).
- 10) Y Zhao and T. J. VanderNoot, *Electrochim. Acta*, 42, 3 (1997).
- 11) M. Chiku et al., 224th ECS Meeting Abstract #521, San Francisco, CA (2013).
- 12) A. Kitada, Y. Kang, Y. Uchimoto and K. Murase, *J. Electrochem. Soc.*, 161, D102 (2014).
- 13) A. Kitada, Y. Kang, K. Matsumoto, K. Fukami, R. Hagiwara and K. Murase, *J. Electrochem. Soc.*, 162, D389 (2015).
- 14) A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami and K. Murase, *Electrochemistry*, 82, 946 (2014).
- 15) A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami and K. Murase, *Electrochim. Acta*, 211, 561 (2016).
- 16) J. C. Lassègues, J. Grondin and D. Talaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 5629 (2006).
- 17) H. Nöth, R. Rurländer and P. Wolfgardt, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 37B, 29 (1982).
- 18) T. Mandai and P. Johansson, *J. Mater Chem. A*, 3, 12230 (2015).
- 19) L. D. Reed, A. Arteaga and E. J. Menke, *J. Phys. Chem. B*, 119, 12677 (2015).