

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年6月8日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14098

研究課題名(和文) 全固体マグネシウム金属二次電池を可能にする高分子電解質型新材料

研究課題名(英文) Novel polymer electrolytes for all-solid-state magnesium metal secondary batteries

研究代表者

富永 洋一 (Tominaga, Yoichi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30323786

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年のモバイルエレクトロニクスの著しい発展に伴い、より高エネルギー密度で長時間動作できる電池に対するニーズは高まる一方である。このような背景から、マグネシウム(Mg)イオンをキャリアとする蓄電デバイスが、現在主流のリチウムイオン二次電池(LIB)に代わる多価金属系の次世代電池の一つとして注目されている。本研究では、CO<sub>2</sub>/エポキシド共重合体の優れたLiイオン伝導特性(高イオン伝導度・Li<sup>+</sup>輸率)を利用した。全固体Mg電池を可能にするMgイオン伝導性高分子電解質の創製に関する基礎知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：With the remarkable development of mobile electronics in recent years, there are increasing needs for batteries capable of operating at a higher energy density for a long time. Against this background, electricity storage devices using magnesium (Mg) ions as carriers are attracting attention as one of multivalent metal-based next generation batteries that replaces the current mainstream lithium-ion secondary batteries (LIB). In this study, the CO<sub>2</sub>/epoxide copolymer was used as a novel polymer matrix, which can show excellent Li-ion conductive characteristics such as high ionic conductivity and Li ion transference number. The basic knowledge on the creation of Mg-ion conductive polymer electrolytes that enable all-solid-state Mg batteries has been obtained.

研究分野：高分子機能材料、イオン伝導材料、固体電解質、電池

キーワード：固体高分子電解質 イオン伝導性高分子 マグネシウム電池 二酸化炭素/エポキシド共重合体 ポリエチレンカーボネート イオン伝導度

### 1. 研究開始当初の背景

近年のモバイルエレクトロニクスの著しい発展に伴い、より高エネルギー密度で長時間動作できる電池に対するニーズは高まる一方である。このような背景から、マグネシウム(Mg)イオンをキャリアとする蓄電デバイスが、現在主流のリチウムイオン二次電池(LIB)に代わる多価金属系の次世代電池の一つとして注目されている。Mg金属を負極とする二次電池用電解質の研究は、Grignard試薬の有機溶媒(THFなど)中におけるMgイオンの可逆的な析出溶解に関する二つの報告(Liebenow, *J. Appl. Electrochem.* 1997, Aurbach *et al.*, *Nature* 2000)に端を発している。近年では、低分子量のポリエチレングリコール(Saito *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 2003など)やグライム(内本ら, 電気化学会第80回大会要旨集 2013など)のようなエーテル系液体のほか、イオン液体(Morita *et al.*, *J. Power Sources* 2010など)を用いたMg電解液の研究も始まっている。しかし、複数回の充放電サイクルは一度も達成されておらず、研究例が少ないことも影響して、最適な電解質は未だに見出されていない。一方で申請者は、電池の安全性向上や高機能化に貢献する「電解質の固体化」に以前から着目している。Mg系固体電解質では、無機系よりも高分子系が先行しているが、図1(a)に示すポリエチレンオキシドと単純なMg塩からなる固体高分子電解質(SPE)の研究(Reddy *et al.*, *J. Power Sources* 2002)など僅か数例に止まる。

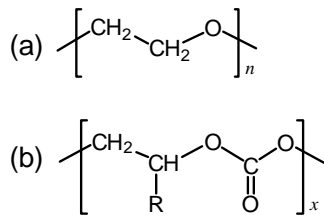


図1: (a)従来型のポリエーテル、(b)本研究で用いるポリカーボネートの構造

### 2. 研究の目的

本研究では、図1(b)に示すCO<sub>2</sub>/エポキシド共重合体(Tominaga *et al.*, *Chem. Commun.* 2014など)の優れたLiイオン伝導特性(高イオン伝導度・Li<sup>+</sup>輸率)を利用し、全固体Mg電池を可能にするMgイオン伝導性SPEを創製することを目的としている。本研究は、報告例がほとんど無いMg系固体電解質の創製に、従来型ではなく最近見出されたポリカーボネート型SPEを利用する点で学術的には新規性が高い。本研究の遂行によって、少なくとも10<sup>-4</sup> S/cm以上のイオン伝導度は達成可能であると予想している。既存の電解液と組み合わせることでMg電池の実用化が進展する可能性もあり、本研究は社会的にも意義がある。

### 3. 研究の方法

本研究では、図1(b)に示すようなCO<sub>2</sub>/エポ

キシド共重合体からなるポリカーボネート型SPEの特異的なLiイオン伝導挙動(基礎研究B(課題番号: 25288095)による成果)をMg系固体電解質に利用する。1) 様々な構造の共重合体の合成、2) イオン溶存状態の解析、3) 基礎物性測定・電気化学評価 を実行し、Mg系SPEとしての挙動を明らかにするとともに、最適な組成を決定する。最終的には、試作セルの充放電試験を行い、Mg電池実現のための基礎知見を得る。

### 4. 研究成果

初年度は、様々なCO<sub>2</sub>/エポキシド共重合体およびMg塩を選定し、SPEとして最適な組み合わせを決定することを試みた。共重合体には市販のポリエチレンカーボネート(PEC)を用い、Mg塩にはエーテル系電解液で報告例のある市販のMgTFSAl<sub>2</sub>(マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド)を用いた。共重合体に加える各Mg塩の量は、低濃度から90 wt%程度まで幅広く検討した。イオン伝導度は、既設のインピーダンスアナライザーおよびグローブボックスを用いた複素インピーダンス法によって測定した。ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、既設の示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した。T<sub>g</sub>は、イオン伝導度を左右する重要な物性であり、金属塩の種類や濃度によって大きな影響を受ける。Mg塩濃度の増加によってT<sub>g</sub>が大幅に変化する共重合体に特有の現象を詳細に捉えるため、幅広い温度範囲での測定を試みた。さらに、DSCに併設の熱重量/示差熱量計(TG/DTA)を用いて5%重量減少温度(T<sub>d5</sub>)を測定した。T<sub>d5</sub>は、SPEの実用化に際して耐熱性に関わる重要なデータとなるため、T<sub>g</sub>の測定と並行して実行する。本年度は、次年度に行う計画であった電気化学測定を前倒しで行った。具体的には、既設の電気化学測定装置を用い、サイクリックボルタモグラム法による電位窓の測定やMgイオンの析出・溶解挙動の観察を行った。

PECにMgTFSI<sub>2</sub>を5~50 mol%添加したSPEのイオン伝導度は、室温で10<sup>-7</sup> S/cmと低く、50 mol%以上の塩添加は試料が固くなり、物性測定ができなかった。これまでのポリエーテル系電解質と同様に、Mgイオンとポリマー間で

形成するイオン-双極子相互作用が強固であり、T<sub>g</sub>の大幅な上昇に伴うイオン移動度の低

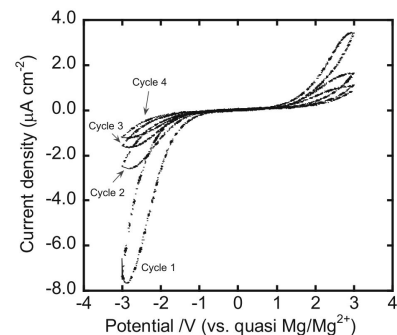


図2: PEC-MgTFSI<sub>2</sub>(40 mol%)のサイクリックボルタモグラム(80)

下のためであると考察された。Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を用いた SPE の作製および物性評価も行ったが同様の結果となった。ところが、DSC 測定の結果からは、室温付近にある PEC 単体の T<sub>g</sub> よりも SPE では低下し、50 mol% では -20 近くを示した。これは、塩濃度の増加とともに T<sub>g</sub> が低下する Li 系電解質と同様の挙動であるが、その低下幅は小さいものであった。TG/DTA 測定からは、Mg 塩の添加に伴う T<sub>d5</sub> の低下が見られたが、MgTFSI<sub>2</sub> 電解質では 30 mol% 以上の濃度では再び上昇することも分かった。サイクリックボルタモグラム (CV) 測定の結果 (図 2) からは、80 における Mg の析出溶解挙動を CV 測定により調査した結果、MgTFSI<sub>2</sub> を 40 mol% 含む固体電解質が 4 サイクル程度でわずかに Mg の酸化還元に基づくと思われるピークを発現した。1 回目サイクルのときに Mg の析出/溶解に伴う還元/酸化ピークが見られたが、その電流値は非常に小さく、2 回目サイクルでは消失した。イオン伝導度 10<sup>-4</sup> S/cm の達成および安定的な Mg レドックスの発現は困難であると考えられた。

最終年度は、前年度の成果からイオン伝導度に優れる Mg 系 SPE の組成を絞り込み、CV 測定による電位窓の測定や Mg イオンの析出・溶解挙動の観察を行った。Mg/SPE/Mg 対称セルなどのインピーダンス測定を行い、電極/電解質界面に関する様々な情報を得た。Li イオン伝導性に優れるポリカーボネート型電解質を Mg 電解質に利用し、固体状態で Mg の析出溶解が可能な系を検討した。LiFSI をわずかに添加することで、これらのピークが増大し、より明瞭な酸化還元を示すことも分かった。グライムを添加してゲル状にした電解質を新たに作製し、Mg イオン伝導特性および Mg 酸化還元挙動の観察を行った。

PEC  
-MgTF  
SI<sub>2</sub> に  
僅かな  
Li 塩  
(LiFS  
A) の  
添加に  
より、  
イオン  
伝導度  
の向上  
および  
Mg レ  
ドックス

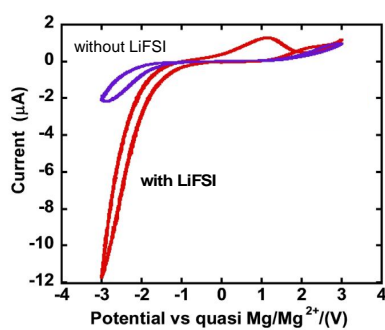


図 3: PEC-MgTFSI<sub>2</sub>+LiFSI のサイクリックボルタモグラム(80 )

スの改善が見られた。僅か 2 wt% の LiFSI の添加によって、PEC-MgTFSI<sub>2</sub> 電解質(40 mol%) のイオン伝導度は約 5 倍向上し、CV 測定の結果から、10 倍以上の還元電流密度とおよび 1V 付近の明瞭な酸化ピークが観察された。この現象は、過去の Mg 電解液に LiCl 等リチウム塩の少量添加による Mg レドックスの向上効果に類似しており、Li の析出/溶解に伴っ

て Mg の析出/溶解も並行して進んでいることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. A. Aziz, Y. Tominaga, Magnesium ion-conductive poly(ethylene carbonate) electrolytes, Ionics (掲載決定) 査読有

〔学会発表〕(計 4 件)

1. Azlini Ab Aziz, Y. Tominaga, Ionic Conduction in Poly(ethylene carbonate) Electrolytes with Magnesium and Lithium salts (Oral), 3<sup>rd</sup> International Conference on Global Sustainability & Chemical Engineering, (Malaysia, Putra Jaya), February 15, 2017.

2. Azlini Ab Aziz, Y. Tominaga, Optimization of magnesium ion conduction in poly (ethylene carbonate)-based solid electrolytes (口頭), 第 66 回高分子討論会, 愛媛大学城北キャンパス (愛媛県松山市), 平成 29 年 9 月 20 日発表

3. Azlini Ab Aziz, Y. Tominaga, Magnesium ion-conductive poly(ethylene carbonate)-based solid electrolytes (ポスター), 平成 29 年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀 (東京都江戸川区), 平成 29 年 6 月 7 日発表

4. Azlini Ab Aziz, Y. Tominaga, Ionic conduction in poly(ethylene carbonate) electrolytes with magnesium and lithium salts (Oral), International Conference on Sustainable Agriculture, Food and Energy (SAFE2017): Global Innovation on Sustainability, (Malaysia, Kuala Lumpur), August 22, 2017.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://web.tuat.ac.jp/~tominaga/kenkyu.html#ichiran>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

富永 洋一 (TOMINAGA, Yoichi)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 30323786

### (2) 研究分担者

( )

### (3) 連携研究者

中村 暢文 (NAKAMURA, Nobufumi)  
東京農工大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：60313293

江頭 港 (EGASHIRA, Minato)  
日本大学・生物資源学部・准教授  
研究者番号：20304842

(4)研究協力者

( )