

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630324

研究課題名(和文)新規マグネシウムイオン伝導性固体電解質の探索

研究課題名(英文)Research on Novel Solid Electrolytes with Magnesium Ion Conductivity

研究代表者

林 晃敏(HAYASHI, Akitoshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10364027

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：メカノケミカル法を用いて、MgS-P2S5-MgI2系やMgS-MgBr2系硫化物固体電解質を作製した。どちらの系においても熱処理後において導電率が増加し、特に50MgS・50MgBr2 (mol%)電解質は、200℃で 9×10^{-6} S cm⁻¹の導電率を示した。マグネシウム塩としてMg(TFSA)2を添加したP12TFSA柔粘性結晶やポリエチレンカーボネート(PEC)電解質を作製し、特性評価を行った。どちらの電解質もイオン伝導性を示し、Mg(TFSA)2を50 wt%添加したPEC電解質は、60℃において 2.9×10^{-6} S cm⁻¹の導電率を示した。

研究成果の概要(英文)：Sulfide solid electrolytes in the systems MgS-P2S5-MgI2 and MgS-MgBr2 were prepared by a mechanochemical technique. Their conductivities were increased by heat treatment, and the conductivity of 9×10^{-6} S cm⁻¹ at 200°C was achieved at the composition 50MgS・50MgBr2 (mol%). Solid electrolytes based on P12TFSA plastic crystals or polyethylene carbonate (PEC) were prepared by the addition of Mg(TFSA)2 as a magnesium salt. Both electrolytes showed ion conducting behaviors, and a PEC electrolyte with 50wt% Mg(TFSA)2 exhibited the conductivity of 2.9×10^{-6} S cm⁻¹ at 60°C.

研究分野：無機材料化学

キーワード：固体電解質 マグネシウムイオン伝導体 全固体電池

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム二次電池は、Mg 資源が豊富であり、比較的軽い2価のマグネシウムイオンの2電子反応を利用できる点から、安価、安全で高エネルギー密度な次世代型電池として、その開発が期待されている。

マグネシウム電池の研究として、例えば有機電解液を用いたマグネシウム電池の検討がなされている。臭化エチルマグネシウムなどのGrignard試薬を含むエーテル系電解液を用いることにより、可逆的な金属マグネシウムの析出・溶解が可能であるとされている[D. Aurbach *et al.*, *Nature*, **407**, 724 (2000).]。しかし電池の実用化を想定した際には、電解液の揮発性が高く、電池の安全性や保存特性に課題を抱えており、さらに電解液の電位窓が小さいために電池電圧の増大が本質的に困難であり、研究開発は未だ基礎的な材料探索のフェーズにとどまっている。

一方、無機固体電解質は、不揮発性・難燃性であり、電気化学的安定性の高い物質系が数多く存在する。よって、無機固体電解質を用いた全固体マグネシウム電池が実現すれば、可逆的な電極反応と安全性の両立が期待できる。これまでに、 $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_3$ や $\text{MgHf}(\text{WO}_4)_3$ などの酸化物結晶が、600 において $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーのマグネシウムイオン伝導性を示すことが知られている[N. Imanaka, *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 327 (2000); A. Omote, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 2285 (2011).]。しかし全固体電池の作動温度として想定される室温~300 程度の中温領域において、高い導電率を示す無機固体電解質については、ほとんど報告されていないのが現状である。

2 価のマグネシウムイオンは、対アニオンとの静電相互作用が大きいいため、1 価のアルカリカチオンと比較して固体中を移動させることは通常困難である。高いマグネシウムイオン伝導性固体電解質を開発するために、酸化物系に比べてカチオンとの静電的相互作用の小さな硫化物系に着目した。例えば、

リチウムイオン伝導体においては、室温で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の極めて高い導電率を示す硫化物固体電解質がいくつか報告されている[N. Kamaya *et al.*, *Nat. Mater.*, **10**, 682 (2011); Y. Seino *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 627 (2014).]。しかし、硫化物系固体電解質の多くは大気安定性に乏しく、その実験の困難さも影響して、マグネシウムイオン伝導性硫化物については、ほとんど研究されていないのが現状である。

2. 研究の目的

無機固体電解質の中でもガラス材料は、キャリアイオン濃度を高めることによって、導電率の増加することが期待できる。また、ガラスの結晶化によって、超イオン伝導性を示す準安定結晶相が析出しやすいというガラスの特長に着目し、通常の固相反応では得ることが困難な新規なマグネシウムイオン伝導性結晶相を見出すことができる可能性がある。そこで本研究では、 $\text{MgS-P}_2\text{S}_5$ 系をベースとした硫化物系ガラスおよび、それを結晶化して得られるガラスセラミックスを作製し、導電率と構造について調べることを目的とした。さらに、様々なマグネシウム塩の添加が、導電率や構造に与える影響についても検討した。さらに、新規な固体電解質の開発にむけて、柔粘性結晶や高分子へマグネシウム塩を添加した電解質を作製し、特性評価を行った。

3. 研究の方法

MgS を主成分とする硫化物ガラスの作製には、遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法を用いた。 $\text{MgS-P}_2\text{S}_5$ 系やそこにマグネシウム塩としてハロゲン化マグネシウムを添加した多成分系に対してガラスを作製し、その熱的・電気的特性や局所構造について調べた。またイオン性の柔粘性結晶の一つとして報告されている N-メチル-N-エチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド(以下、 P_{12}TFSA と略す)(D.R.

MacFarlane *et al.*, *Nature*, **402**, 792 (1999).]や固体高分子電解質の一つとして報告されているポリエチレンカーボネート(PEC)に対して、マグネシウム塩として $Mg(TFSA)_2$ を添加した電解質を作製し、その熱的・電氣的性質を評価した。成形性や柔軟性にも優れる固体高分子電解質として、ポリエチレンオキシド(PEO)にリチウム塩を溶解させた電解質について多くの研究がなされているが、導電率はある程度のリチウム塩濃度で極大を示し、それ以降は塩濃度の上昇に従って導電率は低下することが知られている。本研究で取り扱うポリカーボネート系電解質の場合、導電率はリチウム塩を高濃度に含む組成においても導電率が増加すると報告されている[Y. Tominaga *et al.*, *Poly. J.*, **44**, 1155 (2012).]。よって、キャリアとなるマグネシウムイオンを高濃度に含む電解質の作製が期待できる。

4. 研究成果

(1) MgS を主成分とする硫化物固体電解質の探索

遊星型ボールミル装置を用いて、 $MgS-P_2S_5$ 系ガラスの作製を行ったところ、 MgS が 60 mol%までガラスの得られることがわかった。このガラスを母相として MgI_2 を添加した $(100-x)(0.6MgS \cdot 0.4P_2S_5) \cdot xMgI_2$ (mol%, $2 \leq x \leq 30$) 試料を作製した。X 線回折測定と DTA 測定の結果から、 MgI_2 を 30 mol%まで添加した試料はガラスであることがわかった。 $MgS-P_2S_5-MgI_2$ 系ガラスセラミックスはガラス粉末をペレット状に成型し、結晶化温度以上で熱処理することで作製した。作製したガラスセラミックスの XRD パターンから、全ての組成において $Mg_2P_2S_6$ (JCPDS#072-4359) に帰属できる回折ピークが観測された。また MgI_2 を添加した組成において、一部帰属できない回折ピークを観測し、ガラスセラミックスへの未知結晶相の析出を確認した。

図 1 に、 $(100-x)(0.6MgS \cdot 0.4P_2S_5) \cdot xMgI_2$ (mol%, $0 \leq x \leq 30$) ガラスおよびガラスセラミックスの 200 °C における導電率の組成依存

性を示す。ガラスの場合、 MgI_2 を添加することで導電率が約 2 桁向上し、組成 $x=30$ のガラスはガラスの中で最も高い導電率 $4.3 \times 10^{-8} S cm^{-1}$ を示した。またガラスセラミックスの場合、全ての組成において $10^{-7} S cm^{-1}$ オーダーの導電率を示した。XRD の結果より、ガラスセラミックスには主に $Mg_2P_2S_6$ 結晶が析出していたことから、この析出した結晶が 200 °C で $10^{-7} S cm^{-1}$ オーダーの導電率を有すると考えられる。また今回作製したガラスセラミックスのサイクリックボルタンメトリの結果から、マグネシウムの溶解・析出に起因する還元・酸化電流が繰り返し観測されることがわかった。

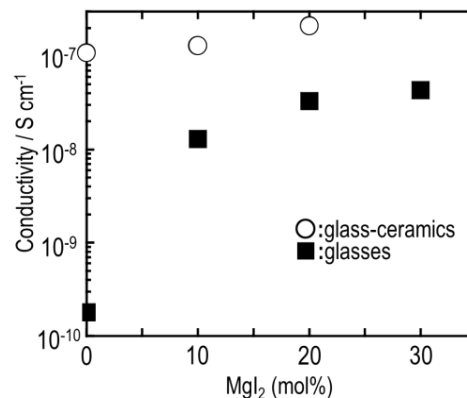


図 1. $(100-x)(0.6MgS \cdot 0.4P_2S_5) \cdot xMgI_2$ (mol%) ガラスおよびガラスセラミック電解質の 200 °C における導電率の組成依存性。

これまで、 $MgS-P_2S_5$ 系にマグネシウム塩として、 MgX_2 ($X=I, Br$) を添加した三成分系のガラスおよびガラスセラミックスについて調べてきたが、組成探索の一環として P_2S_5 を含まない $MgS-MgX_2$ 二成分系を検討したところ、三成分系よりも高い導電率を示すことを見出した。ここでは、メカノケミカル法を用いて作製した $MgS-MgBr_2$ 系固体電解質の導電率や構造について報告する。作製した 50 MgS -50 $MgBr_2$ (mol%) 組成の試料の XRD パターンからは、出発物質である MgS と $MgBr_2$ に帰属される回折ピークが観測されたが、全体的にブロード化していた(図 3)。得られた試料の粉末成型体に対して、交流インピーダンス法を用いて導電率を決定した。得られた導電率の温度依存性を図 2 に示す。室温から

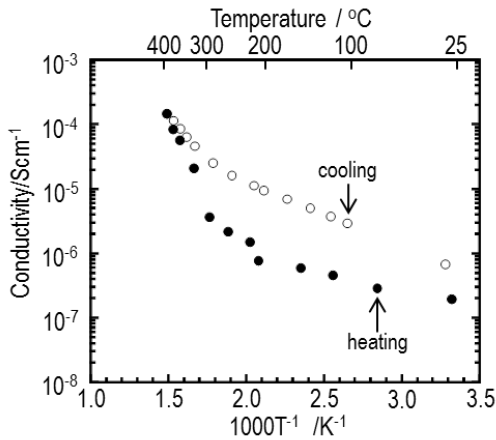


図2. 50MgS·50MgBr₂ (mol%) 固体電解質の導電率の温度依存性.

400 °Cまで加熱した後、室温まで冷却したところ、昇温時に比べて降温時の方が導電率の高いことがわかった。熱処理前後の試料は200 °Cでそれぞれ、 $7.3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $9.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示した。熱処理後試料の導電率は、MgS-P₂S₅-MgI₂ 三成分系ガラスセラミックスの導電率に比べて約2桁高い。Ar中400 °Cで1時間の熱処理前後の50MgS·50MgBr₂試料のXRDパターンを図3に示す。熱処理によって、MgSとMgBr₂のピークに加えて、未知相による新たなピークが確認された。このピークはMgSの硫黄の一部が臭素に置換された化合物であることが示唆され、この化合物の析出が高い導電率をもたらしたと推定される。

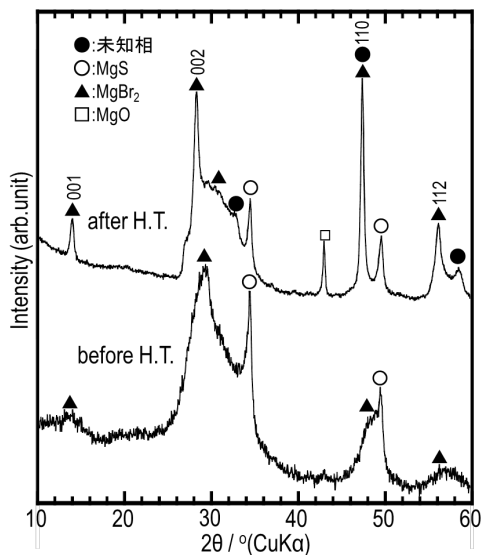


図3. 熱処理前後における50MgS·50MgBr₂ (mol%) 固体電解質のXRDパターン.

(2) 柔粘性結晶および高分子をマトリックスとする電解質の作製

硫化物系以外の電解質として、マグネシウム塩としてマグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(Mg(TFSA)₂)を添加したP₁₂TFSA柔粘性結晶やポリエチレンカーボネート(PEC)電解質についても検討した。

まずP₁₂TFSA柔粘性結晶の結果について記述する。P₁₂TFSAにMg(TFSA)₂を添加し、P₁₂TFSAの融点(90 °C)以上の温度で1時間攪拌した後、室温まで冷却することによって、P₁₂TFSA-Mg(TFSA)₂系電解質を作製した。得られた電解質のDSC測定の結果より、Mg(TFSA)₂を添加することで融点がP₁₂TFSAと比べ低温側にピークシフトするが、その他の相転移点はほぼ一定であることが分かった。このような挙動はLiTFSAを添加した場合でも同様にみられている[M. Forsyth *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **10** (2000) 2259.]. また、60 °C付近に共晶点に帰属できると考えられる新たな吸熱ピークが観測された。またP₁₂TFSA-Mg(TFSA)₂系電解質に対して交流インピーダンス測定を行った。共晶点以下である50 °Cにおいて、Mg(TFSA)₂を25 mol%添加した75P₁₂TFSA·25Mg(TFSA)₂が最も高い導電率を示し、その値は $8.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

次にPEC電解質について報告する。PECとMg(TFSA)₂をアセトニトリル中で攪拌後、シャーレ上にキャストし、60 °Cで24時間乾燥させることで均一な電解質膜を作製した。図4に作製した電解質の写真を示す。Mg(TFSA)₂の添加量が80 wt%組成までは、室温で固体状態のPEC-Mg(TFSA)₂系電解質が

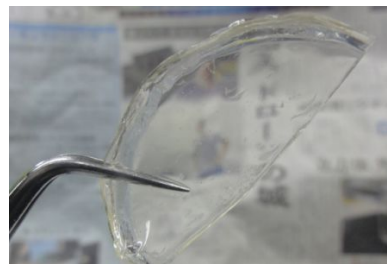


図4. PEC-Mg(TFSA)₂系ポリマー電解質の外観.

得られた。Mg(TFSA)₂を添加した電解質のラマン分光分析を行ったところ、出発原料では見られない743 cm⁻¹にバンドが観測された。これは Mg²⁺が電解質中でキャリアイオンとして存在していることを示唆している。作製した電解質をイオンブロッキング電極であるステンレススチールで挟み込み、交流インピーダンス測定を行った。Mg(TFSA)₂を50 wt%添加したPEC電解質の60°Cにおけるナイキストプロットを一例として図5に示す。低周波数側でスパイクが観測され、イオン伝導体特有の挙動を示し、導電率は2.9×10⁻⁶ S cm⁻¹であった。また、Mg(TFSA)₂をさらに高濃度に含む polymer-in-salt 型の電解質についても検討した。添加量が90 wt%以上の組成の電解質については、ガラス転移温度が急激に減少し、60°Cで10⁻⁵ S cm⁻¹以上の導電率を示すことがわかった。

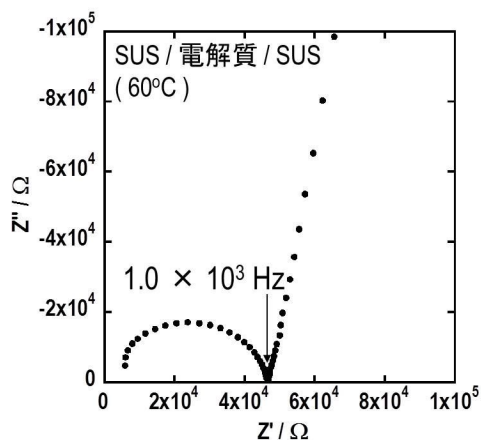


図5. 50 wt%のMg(TFSA)₂を添加したPEC電解質の60°Cにおけるナイキストプロット。

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. T. Yamanaka, A. Hayashi, A. Yamauchi and M. Tatsumisago, Preparation of Magnesium Ion Conducting MgS-P₂S₅-MgI₂ Glasses by a Mechanochemical Technique, Solid State Ionics, 査読有, Vol. 262, 2014, pp. 601-603. DOI: 10.1016/j.ssi.2013.10.037.

〔学会発表〕(計 5 件) -

1. 林晃敏, 藤田昌暉, 加藤敦隆, 辰巳砂昌

弘, マグネシウム塩を添加したポリエチレンカーボネート電解質のイオン伝導度, 日本化学会第96春季大会, 2016年3月23~26日, 同志社大学(京都府京田辺市).

2. 山中智博, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, 硫化マグネシウムを主成分とする固体電解質の作製, 第10回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2015年7月24日, 京都大学(京都府宇治市).

3. 山中智博, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, マグネシウムイオン伝導性ポリカーボネート系電解質の作製と評価, 第53回セラミックス基礎科学討論会, 2015年1月8~9日, 京都テルサ(京都府京都市).

4. 山中智博, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, メカノケミカル法を用いたMgS-MgBr₂系固体電解質の作製, 電気化学会2014年電気化学秋季大会, 2014年9月27~28日, 北海道大学(北海道札幌市).

5. 山中智博, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, マグネシウムイオン伝導性ピロリジニウム系柔粘性結晶の作製と特性評価, 第9回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2014年7月25日, 大阪府立大学(大阪府堺市).

〔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〕

ホームページ等

<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

林 晃敏 (HAYASHI Akitoshi)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 10364027