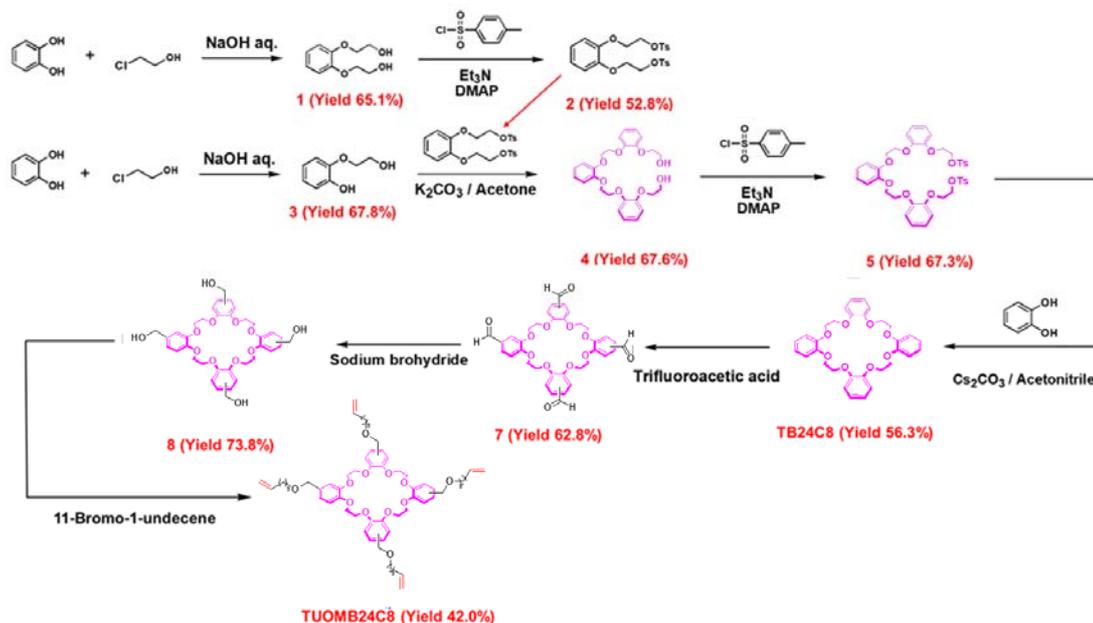


研究成果報告書

研究題目		クラウンエーテル単層フィルムを利用したマグネシウム酸化皮膜抑制技術の確立と高エネルギー密度化型「マグネシウム-硫黄二次電池」の開発	実施年度 2017年度
代表研究者	所属	山口大学大学院創成科学研究科	
	氏名	山吹 一大 印	
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p>【背景】～ポストリチウムイオン二次電池に向けた取り組みと課題</p> <p>太陽光や風力による自然エネルギーを積極的に利用するエネルギーシステムの構築が電気自動車および住宅用の蓄電デバイスの開発によって推進されており、そのエネルギーを長期かつ安定に蓄えるデバイスとしてリチウムイオン二次電池(LIB)が使用されている。しかしながら、LIBはその材料の特性上、エネルギー密度 250Wh/kg の壁を超えることができない。そのため、ポスト LIB 電池として負極に金属リチウムを正極に硫黄/カーボン複合体を用いた高エネルギー密度なリチウム-硫黄(Li-S)電池が研究されている。この LiS 電池は正極、負極とも現行の LIB に比べて大きなエネルギー容量を有しているため、400Wh/kg 以上のエネルギー密度を発揮することが可能であり、電気自動車の走行距離を飛躍的に延ばすことが可能である。しかしながら、資源的(Liは希少金属)にも限界があり、将来的には高いエネルギー密度と、資源豊富な材料から成る次世代二次電池の開発が求められている。</p> <p>そこで本申請者は資源豊富で容量の高い負極材料として、リチウムよりも価数の大きなマグネシウムに注目した。これはマグネシウムイオン1個が正極-負極間を移動した場合2個の電子を動かすことができるため、リチウムに比べて2倍のエネルギーの出し入れが可能となる。さらに正極材料に容量の大きな硫黄/カーボン複合体を用いた『マグネシウム-硫黄(Mg-S)電池』の場合、理論的にはLIBの4倍以上のエネルギー密度を持った革新的二次電池の創出が可能となり、本申請者が世界に先駆けてその可能性を報告している。しかしながら、マグネシウムなどの多価金属は表面に絶縁層となる酸化皮膜を形成し長期に渡る充放電ができないため、実用化には酸化被膜抑制技術によるブレイクスルーが必要不可欠である。</p>			
<p>研究の目的 (研究の全体構想及び本研究でなにをどこまで明らかにするか明確に記述してください。)</p> <p>【研究の全体構想；計4 step】</p> <p>Step 1. マグネシウム電池のブレイクスルーポイントとなるマグネシウム負極表面の酸化皮膜除去技術の確立(人工被膜層の構築)</p> <p>Step 2. 改質されたマグネシウム負極に対して、理論容量の高い硫黄正極を組み合わせたマグネシウム-硫黄(Mg-S)電池の開発(コイン型セルにて実施)</p> <p>Step 3. マグネシウム負極および硫黄正極、電解液など電池材料の最適化+大型化(企業との共同開発が必要)</p> <p>Step 4. 実装化(車載用、住宅用の蓄電デバイスとして活用) *2025年までに達成</p>			

2. 研究成果及び考察 (申請時の計画に対する達成度合を織込む)

まず、下図に当初の研究計画を示す。本研究の「Step 1」の成果が出れば、マグネシウム電池自体の大きなブレイクスルーとなり、全体の 50%の達成率を目指した。



次に、単層クラウンエーテルフィルムを作製する前にモデルとして、TUOMB24C8 からなる三次元的ネットワークポリマーの 3D-TUOMB24C8 ネットワークを合成し、マグネシウム塩が溶け込んだ電解液を用いてゲル電解質を調製し、そのイオン伝導度特性について調査した。ゲル電解質の調製については、乾燥した 3D-TUOMB24C8 ネットワークを Mg

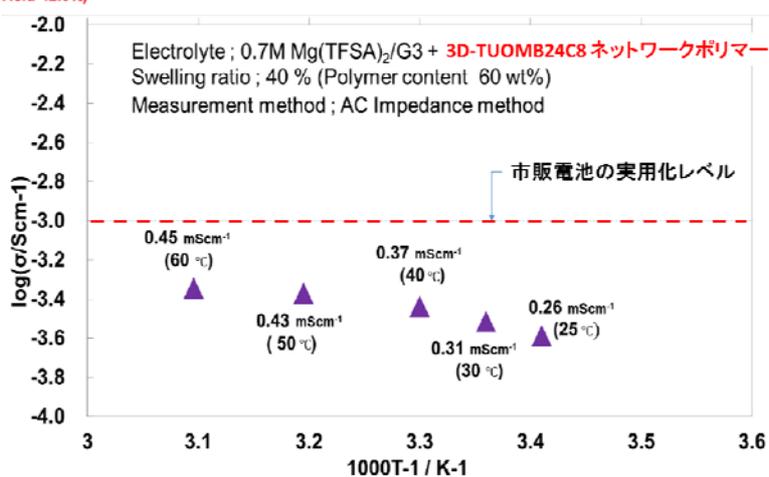


Figure 1 Arrhenius plot of four-branched polymer gel electrolyte.

系の電解液に所定時間含浸させた。Figure 4 には、その調製したい Mg 系ゲル電解質のイオン伝導度の結果(アレニウスプロット)を示す。縦軸がイオン伝導度を、横軸に測定温度をとっている。今回のゲル電解質については電解液量 40%と通常のゲル電解質よりも 1/10 程度減らした条件においても室温で 10^{-4} オーダーのイオン伝導性を示したことは、固体化による安全性および高エネルギー密度化という意味で非常に有意義な成果である。これはサイズの大きなクラウンエーテル環が電解液中の小ぶりのマグネシウムイオンにゆるく配位することで、クラウンエーテル環のイオン伝導パスが形成された結果と考えている。本研究期間では、モデルのクラウンエーテルネットワークポリマーのイオン伝導性の調査までで終了しているが、目指す単層クラウンエーテルネットワークポリマーにおいても、Mg イオンの配位効果が充分期待されると考えられ、達成度は全体の 25%と自己評価できる。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

費 目	申請額 (万)	助成額 (万)	執行内容
設 備 備 品 費	110	122	・ DSC7020 用全自動ガス冷却ユニット ・ SV 型粘度計 A シリーズ
消 耗 品 費	55	38	・ 試薬 ・ ガラス器具 ・ その他消耗品
借 料 損 料	10	0	
資 料 費	0	0	
印 刷 費	0	0	
旅 費	15	0	
謝 礼 金	10	0	
そ の 他	0	0	
合 計	200	160	

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

現在はクラウンエーテルの配向性が制御されていないが、ネットワーク化させ Mg 電解液を含有させたポリマーゲル電解質の開発に成功している。また、このゲル電解質は少ない電解液量でも効率よくマグネシウムイオンを電極に輸送する可能性を秘めていることから、マグネシウムイオンに対して特異的な効果をもたらすことが期待できる。今後は、このゲル電解質を用いてイオン伝導性だけでなく負極の酸化被膜の抑制についても効果があるかどうか調査していく予定である。

酸化被膜抑制にも効果があることが確認されれば、クラウンエーテルネットワークの単層化を行い、さらなる抑制の効率化を図る。

この技術が確立できれば、これまで世界的に問題となっていた酸化被膜による電圧降下、低サイクル特性が大幅に改善され 2030 年の実用化をさらに早めることができると考える。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

(1) 床本純一，鬼村謙二郎，山吹一大，”チオール・エン反応による テトラベンゾクラウンエーテルネットワークの合成とゲル電解質への応用”， 第 67 回高分子学会年次大会， 2018 年 5 月 23-25 日(名古屋国際会議場)