

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：82641

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13767

研究課題名(和文) 高速反応/高安全兼備の革新蓄電池を実現する分子階層型固体電解質の開発

研究課題名(英文) Research and development of molecular domain polymer electrolyte for next generation batteries

研究代表者

関 志朗 (Seki, Shiro)

一般財団法人電力中央研究所・材料科学研究所・主任研究員

研究者番号：70371325

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：安全かつ高性能な全固体電池の実現を目的とした、高分子固体電解質と無機固体電解質の複合型電解質を提案した。高分子固体電解質については、伝導カチオン種の種類によらず、おおむね同様のイオン伝導機構を有することを明らかにした。一方、固体電解質については、粒内のバルク抵抗の寄与が大きいものの、粒子同士の接触(粒界)の影響が大きいことが推察される結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Composite electrolyte of polymer and inorganic materials were proposed for achieving high-safe and high-performance next-generation batteries. Polymer electrolyte systems showed common ionic conductive mechanisms in all cationic species. On the other hand, inorganic electrolyte systems had large bulk resistance and boundary resistance due to large particle of inorganic electrolytes by PGSE-NMR methods.

研究分野：電気化学

キーワード：固体電解質 高分子 無機

## 1. 研究開始当初の背景

近年安全性を担保できる蓄電池系として、電解質を固体とした全固体型電池の研究・開発が国内外で精力的に行われている。特に現在は無機固体電解質 (Solid Inorganic Electrolyte : SIE) を用いたバルク型の全固体電池に関する報告が増えており、プロセス上の改良・焼結性の改良などにより、電動車両用・定置用などを中心とした実用イメージも視野に入ってきた段階と言える。しかし、電解質・電極の全てに固体を用いることにより、生成する電極/電解質界面は全て固体/固体界面となり、所謂「点接触」のような状態での充放電動作となることは避けられず、今後技術的な障壁となる可能性が高い。一方、本質的な蓄電池の安全性を担保する観点からは、高分子固体電解質 (Solid Polymer Electrolyte : SPE)・イオン液体 (Ionic Liquid : IL) を用いた電池系も期待が高い。しかし、SPE の場合には正極近傍での酸化分解及び低いイオン伝導度に起因する出力密度の低下が懸念される。IL の場合にはイオン伝導度は高いものの、正極近傍での酸化耐性にやや難がある。申請者はこれまでに、SIE・SPE・IL の其々を適所に用いた蓄電池開発を志向してきたが、その中で各電解質の利用すべき場所が異なることを着想し、これを克服するため「分子階層型固体電解質」を今回提案し、各電解質の伝導機構などを明確にした。

## 2. 研究の目的

本研究では、近年革新的蓄電池として期待される全固体 Li 電池の新しい形態として、機能分担の化学に基づく分子階層型固体電解質を提案し、大型化・安全性・高出力・長寿命などを全て達成する蓄電池系を実現することを目的とする。分子階層として SIE・SPE・IL をそれぞれ最適な場所に配置・デザインすることにより、目的性能の蓄電池系を得る。作製した分子階層型固体電解質の伝導

機構・界面形成の深い理解、セルアッセンブリーを中心とした技術の構築により、本蓄電池系は達成される。即ち、電気化学・材料科学 (無機化学・高分子化学・溶液化学)・物理化学等などの垣根を越えた融合領域における新規学理構築の可能性を秘めた研究であり、実学の観点からも新規革新蓄電池系への展開が可能なブレイクスルー技術であると期待した。

## 3. 研究の方法

SIE・SPE・IL のそれぞれについて以下の実験を用い、伝導機構や相関関係を検討した。

- ・ SIE : LLZ や LAGP 粉末およびペレットを不活性雰囲気下で NMR 管に封入・溶封し、PGSE-NMR 測定を行った。拡散時間と拡散係数の相関について検討を深めた。
- ・ SPE : 反応キャリアイオン種となるカチオン金属を、Li、Na、Mg、Ca と変化させた際に、そのイオン伝導機構の変化について、イオン伝導度の温度依存性及び精密熱分析測定により検討を行った。更に、SPE は積層可能である利点を活かし、NMR 管中での積層を行い、位置情報との相関を NMR イメージング法により検証した。
- ・ IL : 電解液の拡散機構を検討する為に、電気二重層キャパシタに用いられる電解液などをモデルに、カチオン、アニオンの効果について、各種物性測定を用いた検討を行った。

## 4. 研究成果

SIE・SPE・IL のそれぞれについて以下の研究を進め、おのこの成果を得た。

- ・ SIE : 無機電解質特有の粒界の問題による

イオン移動の障壁について、PGSE-NMR法を用いた拡散時間によるイオンの跳ね返りを直接観察することに成功した。

- ・ SPE：各反応イオンキャリア種を変化させたPEO系高分子固体電解質膜を安定して合成でき、そのイオン伝導機構を検討した結果、系の運動性を支配するガラス転移温度については、塩の価数と塩濃度の積でバルク状態のPEOからのガラス転移上昇が見られる事を見出した。これは、系の擬似的架橋点はその個数のみではなく、結合力との相関も明確に有することを示した結果であると言える。また、NMRイメージングの結果より、シグナル面積がイオン伝導性と相関することを見出した。即ち、複数種のイオン伝導体の伝導性を同時に可視化し、これらと比較できることがわかった。
- ・ IL：低分子エーテルと高濃度のLi塩からなる溶媒和イオン液体において、電気化学的な安定性を高める手法として通常濃度より塩の組成を高くし電極近傍での不足エーテルを補充できる考えとして、不定比溶媒和イオン液体を提案した。電池性能の改善が見られ、その効果を確認した。また、キャパシタ用電解液類似体電解質について、そのカチオン・アニオン効果を精密に検討し、分子特性を明確にした。

#### 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9件)

1. T. Yamaguchi, T. Yonezawa, K. Yoshida, T. Yamaguchi, M. Nagao, A. Faraone, S. Seki, Relationship between structural relaxation, shear viscosity, and ionic conduction of  $\text{LiPF}_6/\text{Propylene carbonate}$  solutions, *The Journal of Physical Chemistry B*, 119 巻,

pp15675-15682,2015年12月.

2. S. Ono, K. Miwa, S. Seki, Determination of optimal ionic liquid for organic single-crystal field-effect transistors, *Applied Physics Letters*, 査読有, 108 巻, pp063301,2016年1月.
3. S. Saito, H. Watanabe, K. Ueno, T. Mandai, S. Seki, S. Tsuzuki, Y. Kameda, K. Dokko, M. Watanabe, Y. Umabayashi,  $\text{Li}^+$  local structure in hydrofluoroether diluted Li-Glyme solvate ionic liquid, *The Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, 120 巻, pp3378-3387,2016年3月.
4. S. Seki, N. Serizawa, K. Takei, S. Tsuzuki, Y. Umabayashi, Y. Katayama, T. Miura, K. Dokko, M. Watanabe, Effects of non-equimolar lithium salt glyme solvate ionic liquid on the control of interfacial degradation in lithium secondary batteries, *RSC Advances*, 査読有, 6 巻, pp33043-33047,2016年3月.
5. S. Saito, H. Watanabe, Y. Hayashi, M. Matsugami, S. Tsuzuki, S. Seki, J. N. C. Lopes, R. Atkin, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Y. Kameda, Y. Umabayashi,  $\text{Li}^+$  local structure in Li-tetraglyme solvate ionic liquid revealed by neutron total scattering experiments with  $^{67}\text{Li}$  isotopic substitution technique, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 査読有, 7 巻, pp2832-2837,2016年6月.
6. M. Saito, K. Takahashi, K. Ueno, S. Seki, Electrochemical charge/discharge properties of Li pre-doped Si nanoparticles for use in hybrid capacitor systems, *Journal of The Electrochemical Society*, 査読有, 163 巻, A3140-3145, 2016年10月.
7. K. Hayamizu, S. Seki, T. Haishi, Lithium ion micrometer diffusion in a garnet-type cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) studied using  $^7\text{Li}$

NMR spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics*, 査読有, 146 巻, 024701, 2017 年 1 月.

8. M. Saito, S. Kawaharasaki, K. Ito, S. Yamada, K. Hayamizu, S. Seki, Strategies for fast ion transport in electrochemical capacitor electrolytes from diffusion coefficients, ionic conductivity, viscosity, density and interaction energies based on HSAB theory, *RSC Advances*, 査読有, 7 巻, 14528-14535, 2017 年 2 月.
9. S. Seki, Solvent-free 4V-class all-solid-state lithium-ion polymer secondary batteries, *Chemistry Select*, 査読有, 2 巻, 3848-3853, 2017 年 4 月.

[学会発表](計 3 件)

1. 関志朗、小林剛、竹井勝仁、早水紀久子、渡邊正義、高分子固体電解質のイオン伝導現象・電極界面反応の詳細解析、第 41 回固体イオニクス討論会、2015 年 11 月 27 日、北海道大学.
2. 関志朗、小林剛、竹井勝仁、渡邊正義、種々のカチオン伝導性高分子固体電解質のイオン伝導現象の詳細解析、第 56 回電池討論会、2015 年 11 月 12 日、愛知県産業労働センター ウィンクあいち.
3. 関志朗、早水紀久子、小林剛、竹井勝仁、渡邊正義、高分子固体電解質のイオン伝導・電極界面反応の詳細解析及びそのイメージング、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 14 日、神奈川大学.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

関 志朗 (SEKI, Shiro)

(~2017 年 3 月) 一般財団法人 電力中央研究所 材料科学研究所 主任研究員

(2017 年 4 月~) 工学院大学 先進工学部 環境化学科 准教授

研究者番号 : 70371325

### (2) 連携研究者

藤井 健太 (FUJII, Kenta)

山口大学 工学部 応用化学科 准教授

研究者番号 : 20432883

林 丈晴 (HAYASHI, Takeharu)

(~2017 年 3 月) 東京工業高等専門学校 機械工学科 准教授

(2017 年 4 月~) 山梨大学 教育学部 科学分  
化教育講座 准教授

研究者番号 : 70637264

齋藤 守弘 (SAITO, Morihiro)

東京農工大学 工学部 応用化学科 准教授

研究者番号 : 20408719

### (3) 研究協力者

早水 紀久子 (HAYAMIZU, Kikuko)

筑波大学 研究員