

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：83602

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2023

課題番号：19K15396

研究課題名（和文）高速イオン伝導が可能な電子-イオン混合伝導性有機材料の創成と伝導メカニズムの解明

研究課題名（英文）Development of Mix Conduction Organic Materials with Fast Ion Conductivity and Elucidation of The Conduction Mechanism

研究代表者

正村 亮（Shomura, Ryo）

長野県工科短期大学校・情報エレクトロニクス学科・准教授

研究者番号：50757599

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナノカーボン材料などの電子伝導性材料と、イオン液体などのイオン伝導性材料を精密に複合化させ、1種類の材料中で電子伝導とイオン伝導を同時に有する、「新規混合伝導性有機材料」の創成を行ない、Li負極二次電池材料への応用を検討した。本材料をコーティング材料としてLi負極上へ塗布し、Li-Li対象セルを用いたLi溶解/析出反応の繰り返し試験を行った結果、コントロールと比較して、Liの溶解/析出サイクル増加にともなう過電圧の上昇が抑制され、長期での安定化が示唆された。コーティングによって電極界面での電解液の分解が阻害され、絶縁性の不動態膜の吸着が抑制された結果であると推測される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現行のリチウムイオン電池の性能を凌駕する次世代二次電池に対する期待は大きく、2030年カーボンニュートラルに向けた取り組みにおいても、安全かつ大量に電気を貯めることができる高性能な二次電池の開発が期待されている。このような背景の元、本研究で得られた成果は、次世代二次電池の一つとして期待されているLi負極二次電池における「安全性向上」と「高寿命化」に資するものであり、産業的な観点から見ても波及効果が大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we combined electron conductive materials such as nanocarbon materials with ion conductive materials such as ionic liquids to create a "new mixed-conducting organic material" that simultaneously exhibits electronic and ionic conductivity. And we then investigated its application to Li anode secondary battery materials. That material was applied to a Li anode as a coating material, and repeated Li dissolution/precipitation reactions were tested using a Li-Li cell. As a result, compared to the control, the increase in overpotential associated with an increase in Li dissolution/precipitation cycles was suppressed, suggesting long-term stability. It is speculated that this is the result of the coating inhibiting the decomposition of the electrolyte at the electrode interface and suppressing the adsorption of an insulated film.

研究分野：材料化学

キーワード：電子伝導 イオン伝導 混合伝導 ナノカーボン イオン液体 二次電池

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々の生活にとって切り離せない存在となっている二次電池であるが、近年、電気自動車やハイブリッド自動車の車載用として、より大容量かつ軽量の二次電池の開発が期待されており、ソフトマテリアルとしての有機系固体デバイスへの期待は極めて高い。

様々な電子デバイスにおいては、電子伝導とイオン伝導の両方が協同的に作用し、機能を発現している。例えば二次電池や燃料電池に用いられる電極では、電子伝導性とイオン伝導性の両方が不可欠であり、どちらかが欠けても電極の内部抵抗の上昇につながり、出力特性が低下する。また、ソフトマテリアルを用いたアクチュエーターにおいては、酸化還元にもないイオンの移動が起こり、その結果形状の変化が起こる。すなわち、電子やホールの伝導にもないイオン伝導が発現し、デバイス機能が発現する。つまり、電子伝導とイオン伝導を同時に有する高分子材料は、小型軽量かつフレキシブルな電気デバイスの構成部位として極めて魅力的な材料となる(図1)。

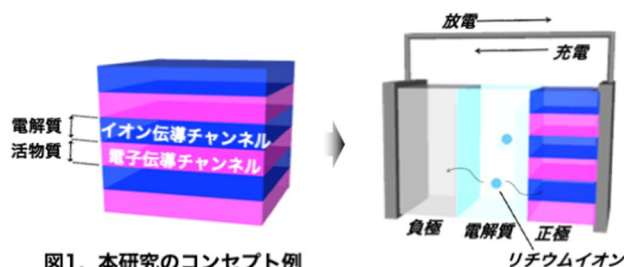


図1. 本研究のコンセプト例

2. 研究の目的

本研究の目的は、電子-イオン混合伝導を有する有機材料を合成し、二次電池や燃料電池などの、エネルギーデバイスの部材として利用することである。それを達成するために問題となる点は、電子伝導に比べてイオン伝導が極めて低いため、デバイスの性能においては、イオン伝導度が律速になっていることである。これは移動する電荷キャリアの大きさが異なるため、本質的にはどうしようもない。しかしながらイオン伝導度の向上は、デバイス性能の向上に直結し、例えば二次電池においては、更なる高速充電が可能となる。現在、市販されている電気自動車を例に見ると、急速充電でも満充電状態になるまで40分程度要すると言われている。これはガソリン車が数分で給油できることを考えると、電気自動車がより普及するためには致命的である。

そこで本研究では、以下の3点に着目することでバルク材料としてのイオン伝導度の向上を目指し、高い効率で、電子およびイオン伝導が発現する混合伝導材料の開発を目指した。

- イオンキャリア数の増加
- イオン(カチオン)輸率の向上
- 電子・イオン伝導経路の確立

3. 研究の方法

本研究は、電子伝導性材料としてカーボンナノチューブ(CNT)を用い、各種イオン伝導性材料との混合材料を合成し、Li負極二次電池におけるLiコーティング材料としての評価を行なうことで、Li負極二次電池材料としての可能性を探った。CNTは水や各種溶媒に不溶であるため、研究の方向性として、CNTを溶解可能なイオン伝導性ポリマーを合成し、CNTとイオン伝導性材料とを均一に分散させた混合溶液をコーティング材料として用いた。この溶液をスピニング法でLi負極表面へコーティングし、評価電極としてLi-Li対照セルを作成し、Li溶解/析出の繰り返し反応をモニタリングすることにより、本材料の効果を検証した。

4. 研究成果

(1) シングルLiイオン伝導性ポリマー/酸化グラフェン複合薄膜材料の開発と電気特性評価

シングルイオン伝導性ポリマーは、ポリマー主鎖にアニオン骨格を有し、遊離基としてカチオンを有するポリマーであり、高イオン伝導性ポリマー電解質として注目されている。このようなポリマーの場合、アニオンがポリマー主鎖に固定されており、充放電中のイオンの移動がカチオンのみであるため、理論上カチオン輸率が100%となり、画期的な固体ポリマー電解質となる。本研究では、すでに報告されているLiイオンを遊離カチオンとして有する、シングルLiイオン

伝導性ポリマー(LiSTFSI)をイオン伝導性材料として用いた(Chem.Soc.Rev.,2017, 46,797.など)。

LiSTFSI と酸化グラフェン(GO)を水中で分散したところ、均一な溶液を得た。この溶液をドロップキャスト法にて成膜したところ、自立膜を得ることに成功したため、この膜状サンプルを用いて電気特性評価を行なった。

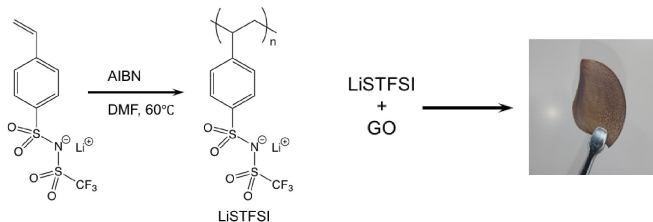


図2. 電気特性評価用サンプル作成

図3はLiSTFSIとGOの比率を変えてサンプルを作成し、インピーダンス測定により抵抗率を求め、各温度での導電率を算出した結果である。LiSTFSIのみでのインピーダンス測定も行なったが、抵抗値が高すぎて伝導率を算出できなかったため、結果を載せることは出来なかった。LiSTFSIにGOを混合し、GOの含有比率を5%~30%まで変化し、温度を変えた際の伝導率を比較すると、GOが10%と30%含有のサンプルでは同じような挙動が見られ、30°C~90°C付近まで、導電率の大きな変化は見られなかった。一方、GOが5%含有したサンプルについては、高温になるにつれて伝導率が大幅に上昇し、90°C付近の温度域では、10%、30%含有のサンプルと比較して1桁程度の伝導率の上昇が確認された(図3)。以上より、LiSTFSI単独と比較してGOを添加すると伝導性が大幅に向上することが示唆され、伝導性はGO含有量が5%のときに最も高い結果となった。

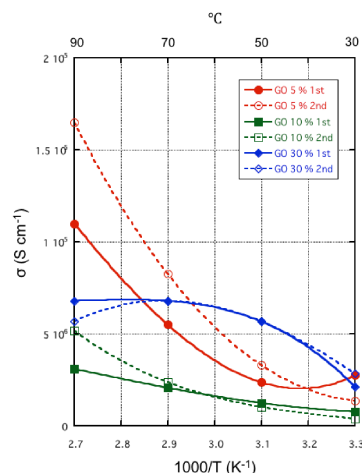


図3. LiSTFSI-GO混合フィルムの伝導性評価

(2) CNT/イオン伝導性ポリマー複合薄膜材料の開発とLi負極電池への応用

図4の構造を有する共重合体を設計した。本ポリマーは、LiSTFSI骨格がLiイオン伝導を、側鎖にピレン基有する骨格がCNTとの親和性を有している構造となっており、1種類のポリマーで、CNTの分散と、イオンの伝導という2種類の異なる性質を有するポリマーとなっている。このようなポリマーを合成し、CNTとの複合化について検討した。ポリマーとCNTを有機溶媒中で混合し、超音波照射により分散させたところ、均一な溶液を得ることに成功し、この溶液は1カ月以上安定に存在可能であった(図4)。このCNT-ポリマー溶液をTEMで観察したところ、繊維状のCNTが観測された。拡大してチューブ径を測定したところ約3~5nmであり、用いたCNTのカatalog値と同等であった。すなわちCNTが溶媒中に単分散していることを示唆している(図5)。

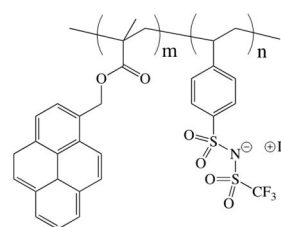
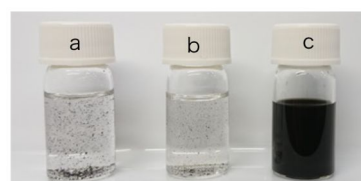
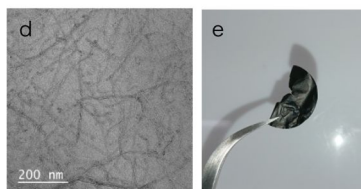


図4. ポリマー設計



アセトニトリル中で分散
a: 溶媒のみ
b: 溶媒 + PEG
c: 溶媒 + 合成したポリマー



d: 分散溶液のTEM像
e: 作製した自立膜

図5. CNT-ポリマー溶液の作成

このCNT/ポリマーコンポジット溶液をLi負極表面にスピンキャスト法で塗布し、Li-Li対象セルにおけるLi溶解/析出のサイクル試験を行った。その結果、被膜がないものと比較して、コーティングしたサンプルでは、長期サイクル時における安定性の向上が確認できた。この安定性向上の要因として、電子とイオンの混合伝導層の影響が考えられるが、明確な証拠は未だ得られてはいない。現在、このCNT-ポリマー溶液を用いた薄膜化条件を検討しており、自立膜として得られることが確認できているため、今後はさらに詳細な検討を行う予定である(図5)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Ryo Shomura, Ryota Tamate, Shoichi Matsuda	4. 巻 15
2. 論文標題 Lithium-Ion-Conducting Ceramics-Coated Separator for Stable Operation of Lithium Metal-Based Rechargeable Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 322
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma15010322	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Ryo Shomura, Ryota Tamate, Takashi Morinaga, Takaya Sato, Kazunori Takada	4. 巻 3
2. 論文標題 Synthesis and Properties of Graphene Oxide Composite Electrolyte Membrane with Single Ion Conductivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Symposium on Advances in Technology Education Conference proceedings	6. 最初と最後の頁 193-196
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Sato Ryo, Honma Saika, Arafune Hiroyuki, Shomura Ryo, Kamiyo Toshio, Morinaga Takashi, Sato Takaya	4. 巻 13
2. 論文標題 In Situ Surface-Initiated Atom-Transfer Radical Polymerization Utilizing the Nonvolatile Nature of Ionic Liquids: A First Attempt	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 61~61
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/polym13010061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Shomura Ryo, Sakakibara Keita, Marukane Shoko, Nakamichi Kimiyo, Morinaga Takashi, Tsujii Yoshinobu, Sato Takaya	4. 巻 accepted
2. 論文標題 Novel Use of a Pyridinium Salt to Form a Solid Electrolyte Interphase (SEI) on High Voltage Lithium-Excess Layered Positive Active Material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 accepted
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20200329	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Ryo SHOMURA, Keita SAKAKIBARA, Shoko MARUKANE, Kimiyo NAKAMICHI, Takashi MORINAGA, Yoshinobu TSUJII, Takaya SATO
2. 発表標題 Functional Interface Design for the High Energy-Density Lithium Ion Battery
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 正村 亮, 玉手 亮多, 森永 隆志, 佐藤 貴哉, 松田 翔一
2. 発表標題 CNT/シングルリチウムイオン伝導性ポリマーコンポジットの開発と二次電池材料への応用
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴田 紘, 佐藤 瑠星, 正村 亮, 伊藤 滋啓, 本間 彩香, 森永 隆志
2. 発表標題 新規アニオン性イオン液体型ポリマーのPEFC用電解質としての応用と電気特性評価
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 正村 亮, 榊原 圭太, 丸金 祥子, 中道 貴美代, 森永 隆志, 辻井 敬亘, 佐藤 貴哉
2. 発表標題 高電圧リチウム過剰層状正極用イオン液体含有電解液の開発とSEI形成メカニズム
3. 学会等名 第31回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 佐藤 瑠星, 柴田 紘, 正村 亮, 伊藤 滋啓, 森永 隆志, 佐藤 貴哉
2. 発表標題 PEFC用電解質への応用に向けたプロトン性イオン液体型ポリマーの合成および電気的特性評価
3. 学会等名 第31回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 Ryo Shomura, Ryota Tamate, Takashi Morinaga, Takaya Sato, Kazunori Takada
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Graphene Oxide Composite Electrolyte Membrane with Single Ion Conductivity
3. 学会等名 International Symposium on Advances in Technology Education (国際学会)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 正村 亮, 玉手 亮多, 森永 隆志, 佐藤 貴哉, 高田 和典
2. 発表標題 アニオン性ポリマーを基盤とした新規シングルイオン伝導性固体電解質の開発
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 佐藤 瑠星, 正村 亮, 伊藤 滋啓, 森永 隆志, 佐藤 貴哉
2. 発表標題 Synthesis of Protonic Ionic Liquid Polymers for Application to PEFC Electrolytes and Their Electrical Characterization
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Ryo Shomura, Keita Sakakibara, Shoko Marukane, Kimiyo Nakamichi, Takashi Morinaga, Yoshinobu Tsujii, Takaya Sato
2. 発表標題 Film formation mechanism of solid electrolyte interface (SEI) in lithium ion battery electrolyte containing pyridinium ionic liquid
3. 学会等名 20th International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Shomura, Keita Sakakibara, Shoko Marukane, Kimiyo Nakamichi, Takashi Morinaga, Yoshinobu Tsujii, Takaya Sato
2. 発表標題 Design of positive electrode/electrolyte interface in lithium-ion battery using high capacity lithium-excess layered positive electrode
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関