

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月11日現在

機関番号：51501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550203

研究課題名（和文） 電池の高電圧化を可能にする微粒子集積ポリマー電解

研究課題名（英文） Novel solid polymer electrolyte for high voltage energy storage devices.

研究代表者

佐藤 貴哉 (SATO TAKAYA)

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科

研究者番号：30399258

研究成果の概要（和文）：リチウムイオン電池の安全性向上のため、新規なアプローチによる難燃型ポリマー電解質を開発した。難燃性のイオン液体モノマーに表面開始リビングラジカル重合を適用し、イオン液体ポリマーブラシ/シリカ複合微粒子(PSiP)を合成した。PSiPは少量のイオン液体中でブラシ鎖の立体斥力により三次元配列した疑似コロイド結晶を形成する。特定の条件下で疑似コロイド結晶を固体化出来ることを見出した。PSiPの集積膜は固体でありながら、比較的高いイオン伝導性を示した。走査型電子顕微鏡観察によって、電解質マトリクスの微粒子は面心立法格子の規則配列構造を形成していることが明らかになった。粒子間隙には高い分子運動性を有するブラシ末端が連続したイオン伝導ネットワークチャンネルが存在していると考えられ、その為高いイオン伝導性を示すと予測できた。またイオン液体中においては、リチウムイオンはイオン液体のアニオンとの相互作用により、比較的大規模なクラスターを形成し、系の粘度が著しく上昇する為、イオン伝導性が大きく低下することが知られている。しかしながら、本微粒子集積ポリマー電解質内においては、濃厚ポリマーブラシ効果によりクラスター形成が抑制され、高いイオン移動性が保たれることが磁場勾配NMR測定によって明らかとなった。本研究では、この新しいポリマー電解質の合成と電気化学特性について明らかにすると共に、電解質のイオン伝導性、難燃性、固体膜特性を利用した高電圧電気化学デバイスが設計可能と考え、リチウムイオン電池の試作評価を行った。この新しい固体電解質の実用性をリチウムイオン電池で実証した。

研究成果の概要（英文）：We successfully fabricated a leak/vapor-free, non-flammable and solid electrolyte by three-dimensionally self-assembling, in a crystal, the hybrid silica particles (PSiPs) with “concentrated” polymer brushes (CPBs) of ionic-liquid polymers in the presence of a small amount of ionic liquid (IL) as a plasticizer. Solidification as well as ionic conduction are owing to the regular array of PSiPs thereby producing, between cores, a high ion-conductive, networked path containing an appropriate amount of ionic liquid as a plasticizer. From this point of view, this is completely different from the previously reported electrolyte reinforced with nano particles, which are in an amorphous state in it but not in a crystal one. The CPB plays an important role not only in forming such higher-order structure but also in enhancing the ionic conduction. First of all, this paper describes the structure and properties of this new solid electrolyte, verifying a highly ordered structure, that is the face-centered cubic (fcc) crystal, as well as high ionic conductivity lined with much improved self diffusion of ions. It should be noted that it achieved the highest level in conductivity among solid polymer electrolytes. In addition, this paper demonstrates its first successful application to a bipolar lithium-ion rechargeable battery

operated at room temperature with a double operation voltage and a capacity at a level of mAh. It would open a new route to develop safe electrochemical devices for next generation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成22年度	2,400,000	720,000	3,120,000
平成23年度	700,000	210,000	910,000
平成24年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計			4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：(1)イオン液体 (2)リビングラジカル重合 (3) 固体電解質 (4)リチウムイオン電池 (5) パルス磁場勾配 NMR (6) ポリマーブラシ (7) イオン拡散 (8) シリカ微粒子

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は様々な二次電池の中で、最も高いエネルギー密度・高い出力を持った二次電池であるが、電解液として有機溶媒を用いているため、短絡、過充電時など、誤使用時の安全対策が不可欠だった。これを実現すべく、電解質の固体化、あるいは、難燃性を有するイオン液体の利用が検討されているが、いずれも現状では、リチウムイオンの移動性が大きく低下する為、十分な性能を発揮するリチウムイオン電池の開発には至っていない。全固体型リチウムイオン電池は、安全性の向上のみならず、セル内で直列に積層して高電圧化が図れるなど、次世代電池として期待され、高いイオン伝導性と安全性を両立出来る固体電解質膜の開発が希求されている。

本研究の申請者は、難揮発性、耐熱性(300℃付近でも発火しない)と耐電圧性(一般的なリチウムイオン二次電池で発生する電圧をかけても安定)を有するイオン液体の分子内に、高分子化が可能な重合性基を導入した新しいイオン液体型モノマーを合成した。このモノマーに表面開始リビングラジカル重合法を適用して、直径130nm(1nmは10億分の1メートル)のシリカ微粒子表面にイオン液体の性質を有する長さの揃った高分子ブラシを高密度に付与したイオン液体ポリマーブラシ/シリカ複合微粒子(PSiP)を創製した。すでに京都大学の野村らは、この高密度高分子ブラシの新規な特性を反映して、各種PSiPが液体中で自己配列し、コロイド結晶と呼ばれる三次元配列構造体を形成することを発見している。申請者らはPSiPに少量のイオン液体、リチウムイオンを含む揮発性

溶媒の溶液をキャスト製膜(塗布製膜)によって、コロイド結晶の配列を乱すことなく固体膜化に成功した。そこで、得られた固体膜の微粒子配列構造、電気化学特性の解明とリチウムイオン電池への適用を目指す本研究開発を行った。

2. 研究の目的

申請者らはイオン液体濃厚ポリマーブラシを有するシリカ複合微粒子(PSiP)を利用して、世界トップレベル(0.17mS/cm @30℃)のイオン伝導性を有する固体ポリマー電解質を開発した。高い分子運動性を有するブラシ鎖末端がシリカ微粒子間隙に連続した3次元ハニカム状ネットワークを形成し、これが有効なイオン伝導チャネルとして働くために高いイオン伝導性が発現するものと考えている(図1)。本研究ではこのイオンネットワークポリマー電解質に関して、(1)高いイオン伝導性発現メカニズムの解明、(2)ポリマーブラシ分子設計によるイオン伝導性と膜強度の更なる向上、(3)ポリマー電解質を応用した高電圧リチウムイオン電池の開発を目的とした。

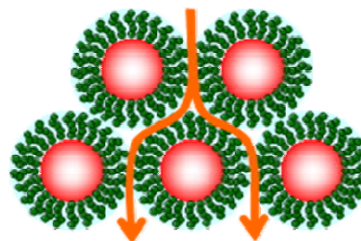


図1. イオンネットワークポリマー電解質の概念図

3. 研究の方法

(1) 微粒子集積型ポリマー電解質の合成

直径 130nm(1nm は 10 億分の 1 メートル)のシリカ微粒子表面にイオン液体の性質を有する長さの揃った高分子ブラシを高密度に付与したイオン液体ポリマーブラシ/シリカ複合微粒子 (PSiP) を合成した。揮発性溶媒を含む PSiP/イオン液体コロイド溶液のキャスト製膜により固体膜を得た。

(2) ポリマー電解質の構造解析

得られた固体膜を走査型電子顕微鏡観察により、微粒子配列構造を評価した。さらに密度測定値から微粒子の中心点距離を算出した。

(3) ポリマー電解質のイオン伝導性

複素インピーダンス法により、イオン伝導性の温度依存性を測定した。

(4) 電解質中でのリチウムイオン拡散挙動

パルス磁場勾配NMRを用いて、イオン液体中及び微粒子集積型ポリマー電解質マトリクス内におけるイオン種の拡散係数を測定し、リチウムイオンの電解質内移動性に関する評価を行った。

(5) 高電圧リチウムイオン電池の設計評価

微粒子集積型ポリマー電解質を使用したバイポーラ型リチウムイオン電池を設計、試作、評価することで、高電圧、難燃型の実用的リチウムイオン電池特性を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 微粒子集積型ポリマー電解質の合成

単分散シリカ微粒子上にシランカップリング反応でリビングラジカル重合開始基を固定し、イオン液体モノマーの表面開始リビングラジカル重合(Surface Initiated Living Radical Polymerization)を行い分子鎖長の揃ったイオン液体濃厚ポリマーブラシが密植されたシリカ/ポリマーブラシ複合微粒子 (PSiP) を合成した。この PSiP はポリマーブラ

シと同種の四級アンモニウム塩型イオン液体に分散させると、ブラッグ反射に基づく構造色が観測され、高度に膨潤伸張したイオン液体濃厚ポリマーブラシ間の長距離相互作用を駆動力として PSiP が三次元配列した疑似コロイド結晶が形成されることを確認した (図2)。

揮発性溶媒を含む SiP/イオン液体コロイド溶液のキャスト製膜によりコロイド結晶中の SiP 規則配列がほぼ保持された疑似コロイド結晶固体膜 (イオンネットワークポリマー電解質) を得ることに成功した。

(2) ポリマー電解質の構造解析

走査型電子顕微鏡測定による複合微粒子積層膜中における微粒子の配列構造の決定を行った。その結果、六方充填型の結晶面に加えて立方充填型の結晶面も観察された。両者の結晶面が同時に観察されたことから結晶構造は面心立方構造であると断定された。最隣接粒子間距離の実測値は 148 nm となり、複合微粒子積層膜全体に面心立方構造を形成していると仮定した場合の計算値 (143 nm) とほぼ一致したことから、走査型電子顕微鏡測定によって観察された配列構造は局所的なものではなく、複合微粒子積層膜の主となる構造であることが明らかとなった (図3)。

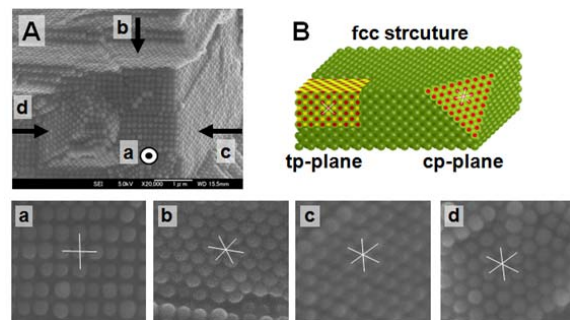


図3. 微粒子集積型ポリマー電解質膜断面の走査電子顕微鏡画像

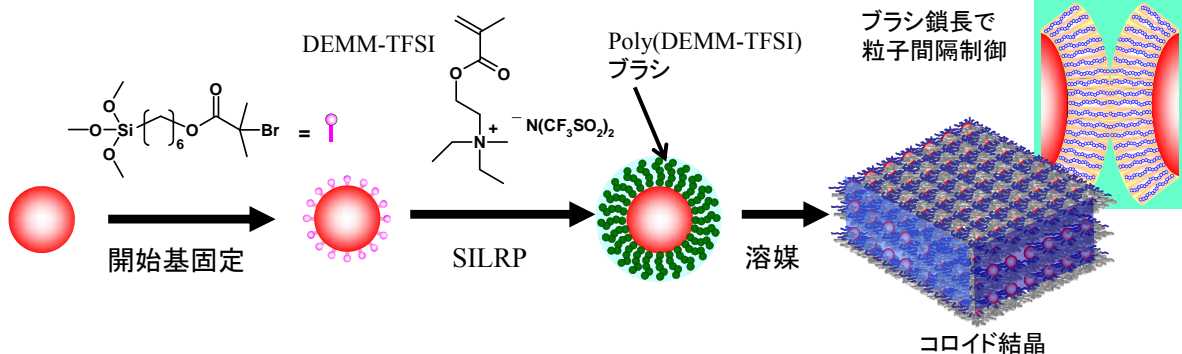


図2. PSiP と微粒子集積型ポリマー電解質の合成

以上の結果より、複合微粒子積層膜の内には粒径 130 nm のシリカ微粒子の間隙に 10~20 nm のイオン伝導ネットワークチャンネルが形成していることが示唆される。イオン伝導ネットワークチャンネルはイオン液体とイオン液体ポリマーにより形成していると考えられる。また、チャンネルの構造は面心立方構造の逆構造となることから、ダイヤモンド構造状のイオン伝導ネットワークが固定電解質中全体に広がっていることが明らかになった。

(3) ポリマー電解質のイオン伝導性

図 4 にイオン液体、Poly(DEMM-TFSI) バルクポリマー、微粒子集積型ポリマー電解質のイオン伝導度の温度依存性測定結果を示す。図中の赤系色プロットは支持電解塩のリチウムを含有する電解質、青色系プロットはリチウム塩を含有しない電解質のイオン伝導性である。本研究で開発された微粒子集積型ポリマー電解質は、従来報告のある高分子固体電解質に比べて 2 桁以上高く、低分子量のバルクポリマー Poly(DEMM-TFSI) と比べ 3 桁以上高いイオン伝導性を示した。濃厚グラフト構造を反映して、分子運動性の高いグラフト鎖末端が複合微粒子の境界領域に偏在し、その三次元ネットワーク（即ち微粒子集積型）が高い伝導性の発現を担い、さらに本系においては、可塑剤として加えたイオン液体が微粒子集積型の効率化にも寄与していると考えられる。測定された高いイオン伝導度は、非イオン伝導体であるシリカ成分を 60% も含有することを考慮すると、注目に値する。この高イオン伝導の発現メカニズムの詳細は、基礎科学的にも大変興味深い。

0.3M の LiTFSI を含有する複合微粒子 (poly(DEMM-TFSI): $M_n = 5000$): DEME-TFSI = 75 : 25 (w/w) の組成からなる微粒子集積型ポリマー電解質は、30 °C において、0.17mS/cm の高いイオン伝導性を示した。

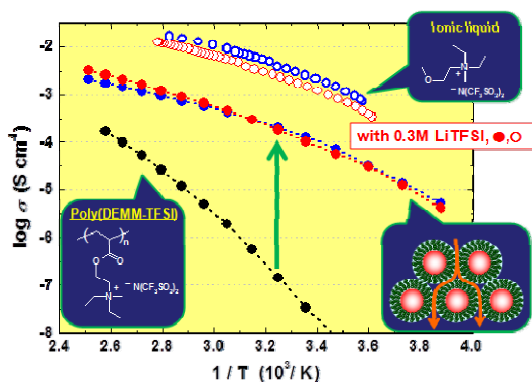


図 4. 電解質のイオン伝導性

(4) 電解質中でのリチウムイオン拡散挙動

磁場勾配 NMR 測定より、複合微粒子積層膜中の H、F、および Li 核の拡散係数を測定することに成功した。これにより、電解質中のカチオン、アニオンならびに Li イオンの移動速度の定量的な比較が可能となった。本研究ではイオン液体 (DEME-TFSI) 中と複合微粒子積層膜中のイオンの拡散係数を測定・比較し、イオン伝導性との相関を明らかにした (図 5)。

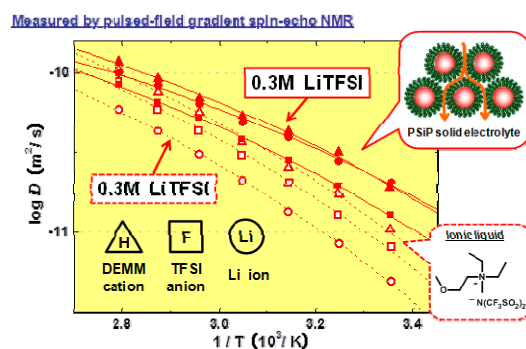


図 5. 電解質中におけるイオンの拡散係数の温度依存性伝導性

イオン液体中における Li イオンの移動速度は一般的にアニオン、カチオンのそれよりも遅いことが知られている。これは Li イオンの原子サイズがアニオン、カチオンの分子サイズよりもはるかに小さいことを考慮すると矛盾する現象であるが、Li イオンが複数のアニオンとクラスターを形成して粗大化していることに起因すると考えられている。Li イオンの移動速度の低下は電池性能の低下に繋がるため、イオン液体を電解質とすることによる Li イオン電池の難燃化における問題点の一つである。本系においてもイオン液体 (DEME-TFSI) 中においては同様の現象が観測された。従って、イオン液体 (DEME-TFSI) のイオン伝導性は Li 塩の添加によって低下するという挙動が観察される。

しかし複合微粒子積層膜中においてはこの現象が逆転し、Li イオンがアニオンよりも速く移動していることが明らかとなった。これは微粒子積層型固体電解質中のネットワークチャンネル中では Li イオンとアニオンのクラスター形成が阻害されていることを示唆しており、従来のイオン液体中においては見られなかった現象である。これにより、複合微粒子積層膜のイオン伝導性が Li 塩を添加しても低下しないという挙動を説明することが可能となった。

(5) 高電圧リチウムイオン電池の設計評価

本研究で開発された微粒子集積型ポリマー電解質は、固体としては高いイオン伝導性、

難燃性、電極セパレータとして機能し得る機械強度、可撓性を兼ね備えている。60重量%以上のシリカ微粒子を含有する固体であるにもかかわらず、熱可塑性とある程度の塑性変形特性を有している。ここで、高いイオン伝導性と機械強度を併せ持つ電解質があって初めて達成出来るバイポーラ設計の高電圧リチウムイオン電池の開発を本研究の最終ターゲットとした。

実用的な性能を有する難燃型高電圧デバイスの報告は多くはない。バイポーラ電池は、電池要素内においてはバイポーラ電極を積層する方向に電流が流れるため、電流のパスが短く、電流ロスが少なく、集電体を超薄膜化することもできる。この特性を活かした電池設計を行うことで、高電圧セルでは、充放電の電流値を小さく出来るので、ハーネスが圧倒的に小型化出来、コストダウンとジュール熱のロス低が可能となる。高電圧薄膜電池が設計可能で、電池が小型化出来、コストダウンにも貢献出来る。積層電極数を変えることで任意の電圧を得ることが可能となる。薄くて面積のある集電板で直列に接続されるため直列接続抵抗を小さく出来る。一体構造でセル環境が均一であるため、セル電圧均等化回路が不要もしくは大幅に低減できる可能性があり、トータルシステムのコストダウンが可能となる。

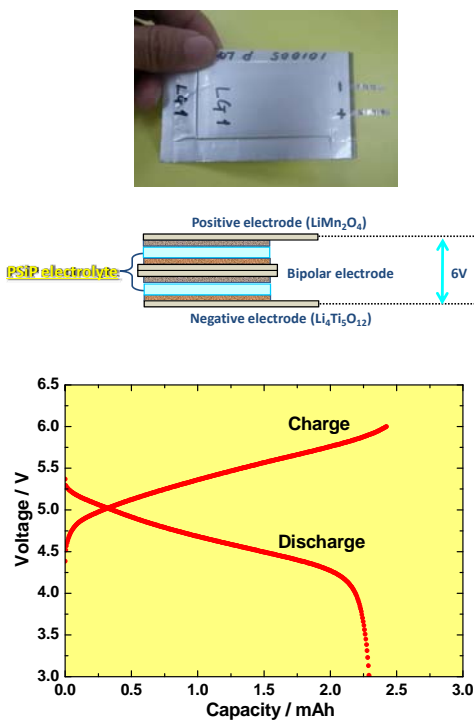


図6. 試作した難燃型バイポーラ高電圧リチウムイオン電池の外観図、内部構造図と充放電特性

図6に試作したバイポーラ電池を示した。裏表に正負極を配したバイポーラ電極を積層する。バイポーラ設計では単位電池が直列接続され、セル当たりの駆動電圧を高めることが可能となる。試作電池の設計容量は 2.9 mAh、設計駆動電圧は 3.0V~6.0V である。試作電池の充放電試験を実施した。直流電源と電子負荷を搭載した充放電器にて試験をおこない容量推移を確認した。設計通り 6V 駆動で充放電サイクルが可能であり、50 サイクル時のクーロン効率は 98%の高い値を示し、6 V がたの本研究の難燃型・高電圧バイポーラ電池は十分に実用的なサイクル性能を示すことが明らかになった。

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 3 件)

① A thin layer including a carbon material improves the rate capability of an electric double layer capacitor, Takaya Sato, Shoko Marukane, Takashi Morinaga, Taichi Uemura, Kunihiro Fukumoto, Satoshi Yamazaki, Journal of Power Sources 196, 2835-2840 (2011).

② Novel solid-state polymer electrolyte of colloidal crystal decorated with ionic-liquid polymer brush, T. Sato, T. Morinaga, S. Marukane, T. Narutomi, T. Igarashi, Y. Kawano, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, Adv. Mater., 23, 4868-4872 (2011).

[学会発表] (計 3 3 件)

① イオン液体とポリマーブラシの複合電解質を用いた高電圧蓄電デバイス, 佐藤貴哉, 第8回表面技術会議, 招待講演2, 東京ビックサイト東6ホールC会場, (2013/1/21).

② Smart coatings for a safety and high voltage energy storage devices. T. Sato, Smart Coatings 2012, February 22-24, Orlando, Florida, USA, Hilton Garden Inn, conference room (2012/2/22).

[図書] (計 2 件)

① T. Sato, S. Marukane, T. Morinaga, "Ionic Liquids for the Electric Double Layer Capacitor Applications" in Applications of Ionic Liquids in Science and Technology, edited by: Prof. Scott Handy, ISBN 979-953-307-202-8, InTech-Open Access Publisher, Rijeka, Croatia, (2011/9/22). <http://www.intechopen.com/books/applications-of-ionic-liquids-in-science-and-technology/ionic-liquids-for-the-electric-double-layer-capacitor-applications>

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：多孔質膜、電解質、二次電池および燃料電池

発明者：石塚紀生、辻井敬亘、佐藤貴哉

権利者：株式会社エマオス京都、独立行政法人国立高等専門学校機構

種類：特許

番号：特願 2012-077336

出願年月日：2012/3/29

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://ts.tsuruoka-nct.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 貴哉 (Sato Takaya)

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：30399258

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(2) 連携研究者

辻井敬亘 (Tsujii Yoshinobu)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：00217308