

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成24年 5月27日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656405

研究課題名（和文） 柔粘性結晶を母相とする新規イオン伝導体の開発

研究課題名（英文） Preparation of new ionic conductors based on plastic crystals

研究代表者

林 晃敏 (HAYASHI AKITOSHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10364027

研究成果の概要（和文）： P_{12} TFSAをベースとするイオン伝導性柔粘性結晶を作製し、その熱的、電気的、電気化学的特性について調べた。作製した P_{12} TFSA-M(TFSA)_n (M=Li, Na or Mg; n=1 or 2)系試料はイオン伝導性を示すことがわかった。また P_{12} TFSAを金属リチウムと接触させて40°Cで保持することによって、 P_{12} TFSAにリチウムがドーピングされ、導電率が增大することがわかった。酸化物系電解質である $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ と P_{12} TFSA-LiTFSAを複合化することによって得られた複合体は、40°Cで $10^{-4} S cm^{-1}$ の導電率を示した。これを電解質に用いたLi/LiFePO₄電池が、二次電池として作動することが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Ionic conductors based on P_{12} TFSA plastic crystal were prepared and their thermal, electrical and electrochemical properties were examined. The prepared P_{12} TFSA-M(TFSA)_n (M=Li, Na or Mg; n=1 or 2) showed ionic conductivities. Li-doped P_{12} TFSA was prepared by keeping P_{12} TFSA with lithium metal at 40°C. Composite electrolytes of $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ ceramic particles and P_{12} TFSA-LiTFSA particles were prepared and showed a conductivity of $10^{-4} S cm^{-1}$ at 40°C. Electrochemical Li/LiFePO₄ cells with the composite electrolyte operated as a lithium secondary battery.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料物性

キーワード：イオン伝導体、柔粘性結晶、リチウム電池、全固体電池

1. 研究開始当初の背景

近年、安全性・信頼性の観点から全固体リチウム二次電池が注目されている。電池の全固体化を実現するためのキーマテリアルが、高いリチウムイオン伝導性を示す固体電解質材料である。これまでに、ガラス電解質とイオン液体のハイブリッド化に関する研究に取り組み、有機基を含むイオンから構成さ

れるイオン液体を無機ガラスへ導入することによって、ガラスのイオン伝導度が向上することを報告した (K. Minami, A. Hayashi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1296-A1301 (2010).)。イオン液体と同様な構成イオンを持つイオン性柔粘性結晶は、液体と結晶の中間の構造を有している。構成イオンは位置に関する長距離秩序性を保ちながらも回転・配向

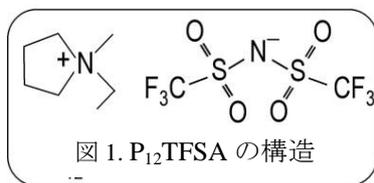
の自由度を持つため、液相に近い高温相については超イオン伝導性を示すことが報告されている (D.R. MacFarlane *et al.*, *Nature*, **402**, 792-794 (1999).)。イオン性柔粘性結晶は、難燃性、高イオン伝導性を有するだけでなく、その特徴的な構造由来の可塑性を持つことから、全固体電池における良好な固体接触界面あるいは電極/電解質固体界面の構築に有効ではないかと考えた。しかしながら、イオン性柔粘性結晶を用いた全固体電池の研究はほとんどなされていない。

2. 研究の目的

イオン性柔粘性結晶を全固体電池へ応用することを目的として、リチウム塩をはじめとする様々な支持電解質を添加したイオン性柔粘性結晶を作製し、その導電率や熱的性質について調べた。また全固体リチウム電池への応用を目的として、柔粘性結晶の金属リチウムに対する安定性を評価した。酸化物系セラミック固体電解質 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (以下、LATP と略す) は、粒子内の導電率は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上と高いが、粒子間の抵抗 (粒界抵抗) が大きいため電解質として応用するためには 1000°C 程度の高温で焼結して緻密化する必要がある。電極活物質との界面接触を想定した場合には、高温での熱処理は副反応の懸念があるため、低温で粒界抵抗を低減できるプロセスが望まれている。そこで成型性に優れる柔粘性結晶を LATP と複合化することによって、全固体リチウム電池に適応可能な、イオン伝導性の高い複合系電解質の作製を目指した。

3. 研究の方法

図 1 に示す構造を有する N,N-エチルメチルピロリジニウムピ



ストリフルオロメタンスルホニルアミド (以下、P₁₂TFSA と略す) に、LiTFSA や NaTFSA、Mg(TFSA)₂ などの支持電解質を添加し、乾燥 Ar 中で 100°C 、1 時間の熱処理を行い、その後室温まで冷却することによって、柔粘性結晶電解質を作製した。得られた電解質に対し

て、交流インピーダンス法を用いて導電率を求め、熱分析やラマン分光測定を行った。また P₁₂TFSA を 2 枚の金属リチウム電極で挟み込むことによって、リチウム対称セルを作製した。このセルに対して、 40°C でインピーダンス測定と定電流サイクル測定を行い、測定後の電解質について、ICP 測定を行った。

酸化物固体電解質 LATP は固相反応法により合成し、あらかじめ LiTFSA を添加した P₁₂TFSA と様々な重量比で乳鉢混合することで複合体を得た。この複合体について、インピーダンス測定と SEM 観察を行った。また、この複合体を電解質として、正極に LiFePO_4 と電解質とアセチレンブラックの複合体、負極にリチウム金属を用いたセルを作製し、 40°C で定電流充放電測定を行った。

4. 研究成果

(1) 様々な支持電解質を添加した P₁₂TFSA 柔粘性結晶電解質の特性評価

イオン性柔粘性結晶は、優れた成形性、難燃性、高イオン伝導性を有することから、全固体電池における良好な固体接触界面あるいは電極-電解質界面の構築への応用が期待できる。ここでは、様々なイオン伝導種を有する P₁₂TFSA をベースとした柔粘性結晶を作製した。

P₁₂TFSA 電解質の基礎物性について調べるために、支持電解質として TFSA アニオンを有するリチウム塩(LiTFSA)、ナトリウム塩(NaTFSA)、マグネシウム塩(Mg(TFSA)₂)を添加した柔粘性結晶を作製した。

図 2 には、5 mol% の支持電解質を添加して作製した柔粘性結晶の DSC 曲線を示す。LiTFSA を添加していない P₁₂TFSA (neat P₁₂TFSA) は、約 90°C に融点を持ち、融点以下の -80°C (Phase IV → III)、 15°C (Phase III → II)、 45°C (Phase II → I) の 3 つの温度に固相-固相転移を示す。最も低温の相転移点と融点の間の Phase III から Phase I の相が柔粘性結晶相と言われており、構成イオンであるピロリジニウムカチオンと TFSA⁻ の回転や拡散のモードが活性化されていることが知られている。P₁₂TFSA に LiTFSA を添加した場合、融点が低温側にシフトしながらピークがブロードになるのに対し、その他の相転移温度

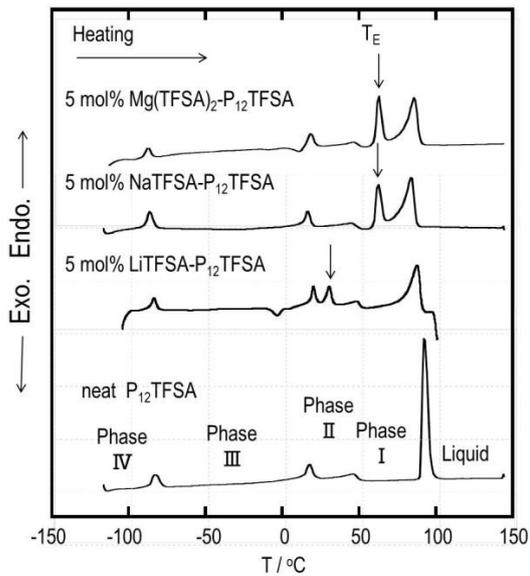


図 2. $95\text{P}_{12}\text{TFSA} \cdot 5\text{M}(\text{TFSA})_n$ (mol%) 柔粘性結晶の DSC 曲線

はほぼ変化しない。また LiTFSA の添加によって、 30°C 付近に新たな吸熱ピークが発現している。これは、 $\text{P}_{12}\text{TFSA} \cdot 2\text{LiTFSA}$ 結晶の融点に帰属される (W. A. Henderson *et al.*, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 2881.)。すなわち、LiTFSA の添加量が 33 mol% の共晶組成以下の場合、共晶温度である 30°C 以下の温度では、LiTFSA を添加した P_{12}TFSA は、 P_{12}TFSA と $\text{P}_{12}\text{TFSA} \cdot 2\text{LiTFSA}$ の 2 つの結晶の混合物として存在していることがわかった。

同様に NaTFSA および $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ を添加した柔粘性結晶の DSC 曲線においても、LiTFSA を添加した場合と同様の挙動が見られた。共晶温度に帰属できると考えられる吸熱ピークは、より高温の 60°C 付近に観測された。よって 60°C 以下の温度で 2 つ結晶の混合物、それ以上の温度で、液体と結晶の混合物であることが推定された。

NaTFSA もしくは $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ を添加した P_{12}TFSA 柔粘性結晶の導電率の温度依存性について調べた。温度の増加に伴い、導電率も増加し、特に共晶温度 (共に 60°C) と推定した温度付近で、導電率の大幅な増加が見られた。この温度以上では、電解質中に液相が介在し、主なイオン伝導を担っていることが考えられる。それぞれの 70°C における導電率は、 $3.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ および $2.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。これら柔粘性結晶は、ナトリウム二

次電池もしくはマグネシウム二次電池の新たな電解質として期待される。

(2) P_{12}TFSA 柔粘性結晶の金属リチウムに対する安定性評価

リチウム塩 LiTFSA を添加していない neat P_{12}TFSA を電解質として、金属リチウム対称セルを作製した。このセルに対して、作動温度を 40°C 、電流密度を $0.0064 \text{ mA cm}^{-2}$ 、各サイクルの保持時間を 1 時間として、定電流サイクル測定を行った。 P_{12}TFSA はリチウムイオンを含んでいないにもかかわらず、図 3 に示すように、繰り返しリチウムの析出・溶解を行えることがわかった。図 4 には、リチウム対称セルを 40°C で定電流サイクル測定を行った場合と、同じ構成のセルを 40°C で保持した場合のセル抵抗の時間変化を示す。いずれのセルも、時間経過に伴いセル抵抗が大きく低減することがわかった。長時間保持後の電解質に対して ICP 測定を行うと Li

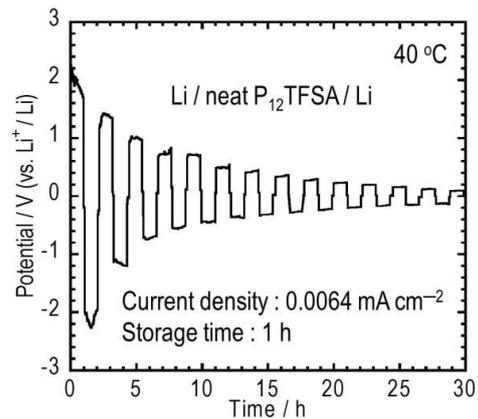


図 3. $\text{Li}/\text{P}_{12}\text{TFSA}/\text{Li}$ 対称セルの定電流サイクル曲線

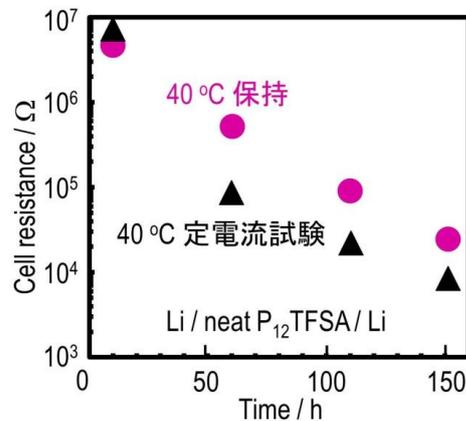


図 4. $\text{Li}/\text{P}_{12}\text{TFSA}/\text{Li}$ 対称セルのセル抵抗の時間変化

の存在が確認された。よって、 P_{12} TFSA をリチウム金属と接触させて 40°C で保持することで、 P_{12} TFSA 中にリチウムがドーピングされ、得られた電解質はリチウムイオン伝導性を有することが示唆された。しかしながら、全固体電池の電解質へと応用するためには、上記の手法で作製した P_{12} TFSA は導電率が不十分であるため、LiTFSA の添加が必要であることがわかった。

(3) 柔粘性結晶と酸化物系固体電解質からなる複合系電解質の作製とリチウム二次電池への応用

P_{12} TFSA の成形性を生かして、酸化物系固体電解質 LAMP 粉末との複合化による粒界抵抗の低減を検討した。LAMP は焼結体については $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高い導電率を示すことが知られているが、LAMP 粉末をコールドプレスすることによって得られた粉末成型体は、大きな粒界抵抗のために導電率が測定できなかった。一方、LAMP と 20 mol% の LiTFSA をあらかじめ添加した P_{12} TFSA を重量比 3:2 で混合して作製した複合体の粉末成型体は、図 5 のインピーダンスプロットに示すように抵抗は大幅に小さくなり、 40°C で $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示した。この複合体の SEM 像を図中に示しているが、LAMP 粒子間の粒界が明瞭に観測されないことから、 P_{12} TFSA が粒界を埋めることによって、粉末成型体内で良好な固体界面接触が得られていることが示唆された。

正極活物質に LiFePO_4 、負極活物質に金属リ

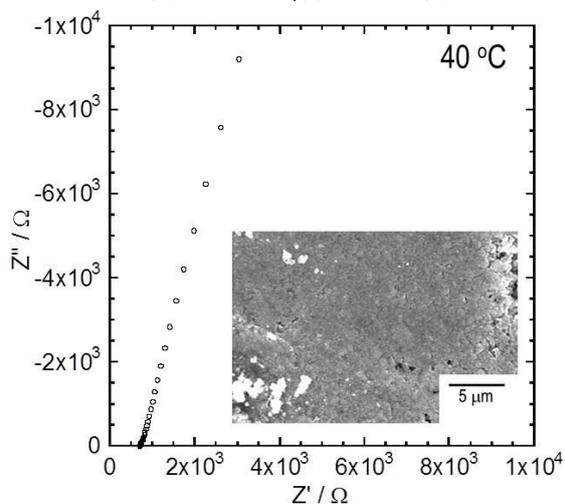


図 5. LAMP- (P_{12} TFSA-LiTFSA) 複合体電解質のインピーダンスプロット. 挿入図には複合体の SEM 像を示す。

チウムを用いた全固体電池は、 40°C 、電流密度 0.013 mA cm^{-2} において二次電池として作動し、約 70 mAh g^{-1} の放電容量を示すことがわかった (図 6)。以上のことから、 P_{12} TFSA を電解質として用いたセルが、金属リチウムを負極として使用できる可能性が示唆された。

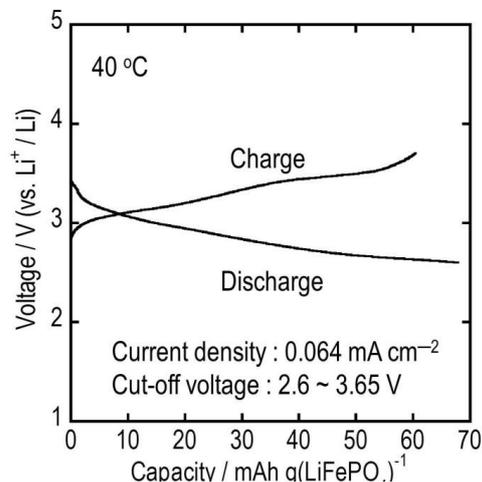


図 6. 全固体電池 Li / LAMP- (P_{12} TFSA-LiTFSA) / LiFePO_4 の充放電曲線

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

1. 山内章裕, 作田敦, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, ピロリジニウム系柔粘性結晶を電解質に用いた全固体リチウム二次電池の作製と評価, 第 13 回化学電池材料研究会ミーティング, 2011 年 6 月 7~8 日, 東京.
2. 山内章裕, 作田敦, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, N,N-エチルメチルピロリニジウムビス (トリフルオロメタンスルホン) アミド柔粘性結晶を用いた全固体リチウム電池の作製, 第 52 回電池討論会, 2011 年 10 月 17~20 日, 東京.
3. 山内章裕, 作田敦, 林晃敏, 辰巳砂昌弘, リチウムイオン伝導性柔粘性結晶を用いた全固体電池の作製と評価, 第 7 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2012 年 7 月 13 日, 神戸.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 晃敏 (HAYASHI AKITOSHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10364027