

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410225

研究課題名(和文)有機ナノイオニクスに基づくリチウムイオン伝導性高分子ナノファイバーの創製

研究課題名(英文) Fabrication of lithium ion conductive polymer nanofibers based on organic nanoionics

研究代表者

田中 学 (Tanaka, Manabu)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：00531831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者らが提唱してきた有機ナノイオニクスの新たな展開として、リチウムイオン伝導性を有するナノファイバーを新たに合成・作製し、そのイオン伝導特性を明らかにした。ナノファイバーは同一組成の膜より低温度域において高いリチウムイオン伝導度を示すことを見出し、これがナノファイバーの特異な熱物性・内部構造に由来することを各種測定より明らかにした。さらにナノファイバー複合電解質膜を作製し、次世代型二次電池用の電解質膜として有望であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Based on our proposed phenomenon, "organic nanoionics", lithium ion conductive polymer nanofibers were fabricated, and their ion conductive characteristics were revealed. We demonstrated that the nanofibers showed higher lithium ion conductivity than the corresponding membranes at low temperature, and revealed that such high ion conductivity were derived from unique characteristics of the nanofibers. The nanofiber composite membranes were also prepared to apply for polymer electrolyte membranes for future secondary batteries.

研究分野：機能性高分子材料

キーワード：ナノファイバー エレクトロスピンニング 高分子電解質 イオン伝導 リチウムイオン 電池

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノイオニクス(nanoionics)と呼ばれる「ナノスケールにおけるイオン輸送に関与する界面・表面現象」が注目されている。一例として、2種の無機固体酸のナノ界面でイオン伝導度が飛躍的に(各成分単独のイオン伝導度の数千倍)向上する現象が報告されている。従来のナノイオニクス研究は、主に高温での無機材料のヘテロ界面における高速イオン輸送現象に限定されてきたが、研究代表者らは、このナノイオニクス現象を有機・高分子材料に適用することで従来の性能を大幅に上回る革新的な有機デバイスが構築できると考え、ナノスケールのイオン輸送現象を検証する全く新しい材料として「イオン伝導性高分子ナノファイバー」に着目して研究展開してきた(H24-25年度 科研費若手研究(B))。これまで、研究代表者らはエレクトロスピンニング(電解紡糸)法(図1)によりプロトンあるいはアニオン伝導性高分子のナノファイバー化に成功しており、ナノファイバー内部および表面(界面)における高速イオン伝導をはじめて実証してきた。

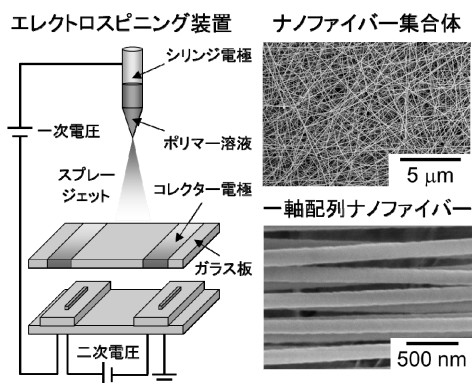


図1. ナノファイバーの作製法とSEM像(一例)

2. 研究の目的

本研究では、有機・高分子材料におけるナノイオニクス(研究代表者はこれを新しい概念として「有機ナノイオニクス」と提唱している)をリチウムイオン輸送へ拡張し、リチウムイオン伝導性ナノファイバーを新たに創製、ナノファイバーにおける効率的なリチウムイオン輸送パスの構築とその輸送メカニズムを明らかにすることを目的とする(図2)。

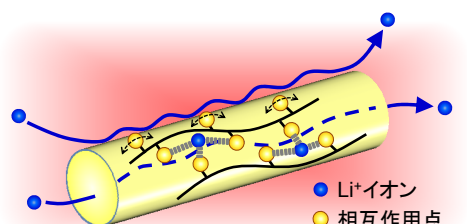


図2. ナノファイバーにおけるリチウム伝導

これまで研究対象としてきたプロトンや

アニオン伝導性高分子は、高分子骨格中にイオン交換基を有しており、カウンターイオン(プロトンおよび塩化物イオンや水酸化物イオンなどのアニオン)が加湿条件下で水和することで解離し伝導するメカニズムが広く知られている。一方、リチウムイオン電池など禁水条件下での利用が想定されるリチウムイオン伝導性高分子は、一般に高分子中にリチウム塩が添加されており、高分子骨格とのリチウムカチオン・双極子相互作用により塩が解離し、解離したリチウムイオンは主に高分子鎖の運動性により伝導すると考えられている。そのため、リチウムイオン伝導性固体高分子電解質におけるリチウムイオン伝導の促進には、リチウムイオンとの相互作用やチャネル構造の構築を含めた新しい設計指針が必要となる。

しかしながら、現在までに報告されているリチウムイオン伝導性高分子電解質膜は低いイオン伝導性(室温で 10^{-3} S/cm 以下)に留まり、全固体電池として実用に供しうる高分子電解質は存在しない。本研究では電解質をナノファイバー化することで、①高分子主鎖が延伸されることによるリチウムイオンとの相互作用の制御、②広い比表面積を利用した運動性の高いナノファイバー表面(界面)での高速輸送、③ナノファイバー内での効率的な一次元チャネル構造の構築などが可能になり、従来の高分子電解質膜では実現困難な高リチウムイオン伝導性が達成できると考えた。さらに、リチウムイオン輸送の促進や輸送メカニズムの解明とともに、リチウムイオン電池材料やその発展形として今後の実用化が期待される次世代型二次電池材料への応用展開も目指す。

3. 研究の方法

最も代表的なリチウムイオン伝導性高分子としてポリ(エチレンオキシド)(PEO)とリチウム塩を用い、エレクトロスピンニング法により直径数百 nm の均一なナノファイバーを作製、交流インピーダンス法によりナノファイバー単体のリチウムイオン伝導特性を評価する。さらに新規リチウムイオン伝導性高分子として、熱・機械物性、ファイバー形成能とイオン輸送能のバランスを考慮し、側鎖にオリゴエチレングリコール骨格を有する高分子を新たに設計、合成する。エレクトロスピンニング法によりナノファイバー化後、各種電解質特性を評価する。ナノファイバーの内部ナノ形態を各種分光法等により評価、その高分子鎖の配向やイオン伝導チャネル構造の形成等を明らかにし、リチウムイオン伝導性との相関を議論する。また、ナノファイバー間の空隙に高分子電解質を充填し、ナノファイバー複合電解質膜を作製、膜特性を評価する。さらに、ナノファイバー複合電解質を用いてリチウムイオン二次電池を作製、電池特性を評価し、リチウムイオン伝導性ナノファイバーの応用可能性を提示する。

4. 研究成果

(1) リチウムイオン伝導性ナノファイバーの作製とイオン伝導性評価

ポリ(エチレンオキシド) (PEO) とビス(トリフルオロメチルスルホニルイミド)リチウム (LiTFSI) からなるリチウムイオン伝導性ナノファイバーをエレクトロスピンニング法により作製した。PEO/LiTFSI ナノファイバー (PEO のエーテル酸素に対するリチウムイオンの比率: Li/E0=1/24) 不織布を、アルゴン雰囲気下で2枚のSUS電極に挟んでコイン型セルを作製し、交流インピーダンス法により、30°C~70°Cの範囲でイオン伝導度を測定した。同一組成のPEO/LiTFSI膜も溶媒キャスト法により作製し、同様に伝導度を測定した。PEOの融点以上では両者の伝導度がほぼ同等であった一方、低温領域ではナノファイバーのほうが膜より明らかに高い伝導度を示した(図3)。さらに、直流分極測定よりリチウムイオン輸率を測定したところ、PEO/LiTFSI膜が $t_{Li^+} = 0.12$ と従来の報告例通りだったのに対し、PEO/LiTFSI ナノファイバーでは $t_{Li^+} = 0.42$ と高い値を示した。以上より、ナノファイバー内部環境がリチウムイオン伝導に有利に働くことがはじめて明らかとなった。

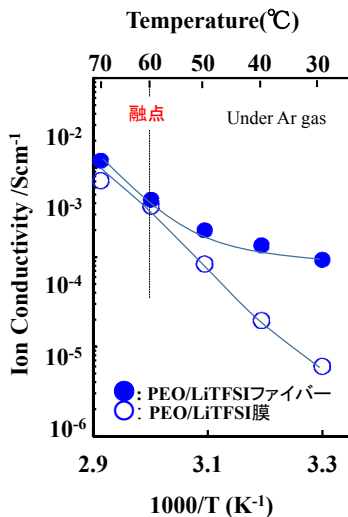


図3. PEO/LiTFSIナノファイバーおよび膜のイオン伝導度測定結果

(2) 各種測定によるリチウムイオン伝導性ナノファイバーの検証

ナノファイバーと膜の物性の違いを検証するため、示差走査熱量 (DSC) 測定およびラマン測定を行った。なお、いずれのサンプルもアルゴン雰囲気下のグローブボックス中で調製し、不活性雰囲気下で測定を行った。

DSC 測定により、ナノファイバーおよび膜の融点、結晶化度を評価した。測定の結果、PEO ナノファイバーは同一組成の膜より低い融点および結晶化度を示すことが明らかとなった。

次に、リチウムイオンとPEOの相互作用を検証するため、PEO/LiTFSI ナノファイバーお

よび膜のラマン測定を行った(図4)。740cm⁻¹付近のLiTFSI中のCF₃変角振動ピークがLi⁺とPEOの相互作用によりシフトすることが報告されており、本研究でもナノファイバー、膜ともにPEOと混合による低波数側へのピークシフトが観測された。しかしながら、ナノファイバーと膜での差はほとんど観測されなかった。一方、800、1050、1450 cm⁻¹付近のPEO中のC-O-Cに由来する振動は、膜よりナノファイバーのほうが各ピークの半値幅が大きくなり、リチウムイオンとPEO中のエーテル酸素の間の相互作用力に差があることが示唆された。ナノファイバーでは、エレクトロスピンニング過程において高分子鎖が延伸することが知られており、PEO鎖が延伸することでリチウムイオンにイオン双極子相互作用するエーテル酸素数が減少したことが予想される。その結果、リチウムイオンの拡散が容易になり、高いイオン伝導度とリチウムイオン輸率に繋がったと考えられる。

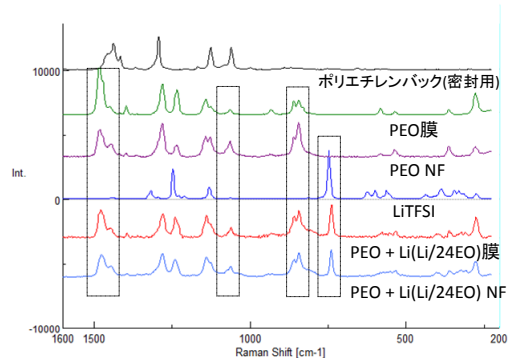


図4. PEO/LiTFSIナノファイバー、膜および各種比較対象サンプルのラマンスペクトル

(3) 新規リチウムイオン伝導性高分子ナノファイバーおよび複合電解質膜の作製と電解質膜評価

熱・機械物性、ファイバー形成能とイオン輸送能のバランスを考慮し、側鎖にオリゴエチレングリコールを側鎖に導入したポリイミドを新たに設計、合成した。得られた高分子は優れたナノファイバー形成能を有し、直径100 nm程度の均一なナノファイバーが得られた(図5)。さらにこのナノファイバーは、容易にハンドリング可能な優れた機械的特性と、高温でも変形しない熱安定性を示した。

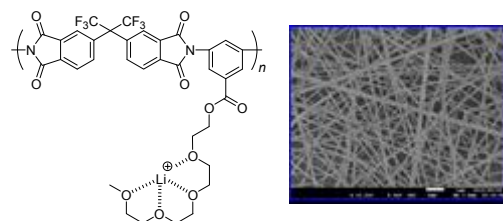


図5. 新規リチウムイオン伝導性高分子の化学構造およびナノファイバーのSEM像

得られた新規リチウムイオン伝導性ナノファイバー不織布の空隙に、PEO/LiTFSI電解

質を溶液キャスト法により充填し、空隙の無い緻密なナノファイバー複合電解質膜を作製した。ナノファイバー複合電解質膜のイオン伝導度は、ナノファイバーを含まないPEO/LiTFSI電解質より高い伝導度を示し、室温で 10^{-5} S/cm を超える値が得られた。DSC測定、ラマン測定の結果、ナノファイバーの存在により、マトリクスとして用いたPEOの特性も向上していることが明らかとなった。

(4) ナノファイバー複合電解質膜を用いた二次電池の作製と評価

アルゴン雰囲気グローブボックス中、正極に LiFePO_4 、負極に Li 金属、固体電解質としてナノファイバー複合電解質膜を用いてコインセル型のリチウムイオン電池を作製した。充放電測定の結果、理論値どおりのセル電圧および充電/放電容量が得られ、全固体型二次電池として繰り返し充電・放電が可能であることをはじめて明らかにした(図6)。一方、ナノファイバーを含まないPEO/LiTFSI膜を電解質として用いた場合ではほとんど充放電が出来なかった。ナノファイバーのイオン伝導性および膜安定性に対する寄与が実証された。

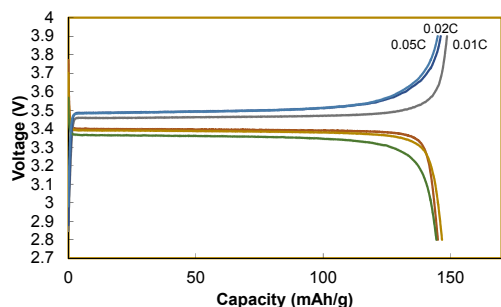


図6. 新規リチウムイオン伝導性ナノファイバーを用いた全固体型二次電池の充放電曲線

リチウムイオン二次電池のほか、電極部材を複数直列に積層させ高電位出力が可能なバイポーラ型電池や、高容量が期待されるリチウム硫黄電池への、ナノファイバー複合膜の適用も検討した。現時点では十分な結果は得られていないが、リチウムイオン伝導性ナノファイバーを用いた次世代型二次電池応用の可能性が示された。

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. Takahito Makinouchi, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami “Improvement in characteristics of a Nafion membrane by proton conductive nanofibers for fuel cell applications”, *Journal of Membrane Science* (査読有), **530**, 65-72

(2017),

DOI: 10.1016/j.memsci.2017.02.018.

2. Manabu Tanaka, “Development of ion conductive nanofibers for polymer electrolyte fuel cells”, *Polymer Journal* (査読有), **48**, 51-58 (2016). DOI: 10.1038/pj.2015.76.
3. 田中 学, “電界紡糸ナノファイバー単体の力学特性・物質輸送特性”, *繊維と工業(繊維学会誌)*, (査読無) **71**, p491-p494 (2015), DOI: 10.2115/fiber.71.P-491.

[学会発表] (計15件)

1. 渡辺 司, 田中 学, 川上 浩良, リチウムイオン伝導性ナノファイバーフレームワーク電解質を用いた全固体型二次電池の作製とその特性評価, 第57回電池討論会, 1G06, 2016年11月29日, 幕張メッセ(千葉県千葉市)
2. Manabu Tanaka, “Ion Conductive Polymer Nanofibers: Fabrication, Characterization, and Fuel Cell Applications”, *International Symposium on Polymer Chemistry 2016*, IL-3-27, September 10th 2016, (Changchun, China)
3. 渡辺 司, 田中 学, 望月 康正, 松本 太, 川上 浩良, イオン伝導性ナノファイバーフレームワークからなる複合膜の電解質特性評価, 第64回高分子討論会, 2S17, 2015年9月16日, 東北大学(宮城県仙台市)
4. 渡辺 司, 田中 学, 望月 康正, 松本 太, 川上 浩良, 全固体型リチウムイオン電池の電解質応用を目指したイオン伝導性高分子ナノファイバーの作製, 第55回電池討論会, 予稿集, p557, 2014年11月21日, 国立京都国際会館(京都府京都市)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

1. 名称: 電池材料の製造方法、電解質膜の製造方法及び電池材料
発明者: 川上 浩良 田中 学 渡辺 司
権利者: 首都大学東京
種類: 特許
番号: 特願 2016-162456
出願年月日: 2016年8月23日
国内外の別: 国内
2. 名称: ナノファイバー、ナノファイバー繊維集積体、複合膜、高分子固体電解質およびリチウムイオン電池
発明者: 川上 浩良 田中 学 渡辺 司
権利者: 首都大学東京
種類: 特許
番号: 特開 2016-102287
出願年月日: 2015年11月17日
国内外の別: 国内

[その他]
ホームページ
<http://www.comp.tmu.ac.jp/m-tanaka/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 学 (Manabu Tanaka)
首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
研究者番号：00531831