

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05604

研究課題名(和文) 柔粘性結晶とポリエーテルを用いた高イオン伝導性フレキシブル固体電解質の創製

研究課題名(英文) Development of highly ion conductive flexible solid electrolyte based on plastic crystal and polyether

研究代表者

藤田 正博 (Fujita, Masahiro)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：50433793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、柔粘性イオン結晶、リチウム塩、イオン伝導性高分子(ポリエーテル、またはポリカーボネート)を複合化し、柔軟な新規固体電解質材料の開発を行った。各成分の混合比を変化させた複合体を作製し、諸特性を評価した。3成分の混合比を最適化した結果、複合体中のリチウムイオン伝導性や電気化学安定性が向上し、リチウムイオン電池の電解質として応用できることがわかった。高リチウムイオン伝導性フレキシブル固体電解質を開発できると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

柔粘性イオン結晶とイオン伝導性高分子を組み合わせることで、各成分のイオン伝導性を超える固体電解質が得られることを初めて見出した。複合化する成分や混合比の最適化を進めることで、液体電解質に匹敵する高性能固体電解質の開発を促進できる。環境・エネルギー対策の一つとしてリチウムイオン電池の高性能化が喫緊の課題となっており、高性能固体電解質は、電池の高性能化のみならず、安全な電池の開発にも大いに貢献できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed new flexible solid electrolyte materials by combining ionic plastic crystals, lithium salts, and ion conductive polymers (polyether or polycarbonate). The composites with various mixing ratios of each component were prepared, and their properties were evaluated. As a result of optimizing the mixing ratio of the three components, it was found that the lithium-ion conductivity and electrochemical stability of the composites were improved, and that it could be applied as electrolyte materials for lithium-ion batteries. It is expected that highly lithium ion conductive flexible solid electrolytes can be developed.

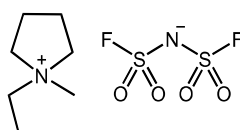
研究分野：導電性高分子

キーワード：固体電解質 柔粘性結晶 イオン伝導性高分子 リチウムイオン電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

柔粘性イオン結晶 (IPC) が新規固体電解質として注目されている。IPC は非常に柔らかい材料であり、薄膜化も可能である。さらに、有機固体材料であることから電解質の軽量化にもつながる。これらの特徴から、IPC はフレキシブルデバイスの開発に貢献するキーマテリアルとして期待される¹⁾。新電池に対する社会的要請は高いものの、実デバイスの要求性能を完全に満たす IPC は見出されておらず、IPC を用いた電池は実用化には至っていない。種々の IPC 電解質が報告されているが、室温におけるイオン伝導度は $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度が現状であり、蓄電デバイス用電解質として応用するためには少なくとも $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上までイオン伝導度を向上させる必要がある。最近、P12FSA が固体電解質として理想的な $-20 \sim 205 \text{ }^\circ\text{C}$ の広い温度範囲において PC 相を示し、室温でフィルム状に加工できること (図 1)、P12FSA と Li 塩の複合体が室温において $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を超えるイオン伝導度を示すことを見出した^{2,3)}。さらに、P12FSA の機械的強度を補うためポリフッ化ビニリデン (PVDF) との複合体を作製したところ、P12FSA のイオン伝導度が向上することを見出した。P12FSA/PVDF 複合体は柔軟で丈夫な膜となり、IPC の柔らかさを損なうことなく、イオン伝導度を向上させることができた^{4,5)}。これはセパレータ不要な蓄電池開発につながる技術であり、全ての部材を固体で構成する全固体型 Li イオン電池 (LiB) のようなデバイス開発に理想的な材料である。



P12FSA



図 1 P12FSA の構造と外観

2. 研究の目的

本研究では、可塑性の固体電解質である IPC とイオン伝導性高分子の複合体を作製し、新規フレキシブル固体電解質を創製する。最終的には、高速 Li イオン伝導性固体電解質を創出し、新規フレキシブル LiB の基礎技術を確立する。

本研究では、IPC とイオン伝導性高分子であるポリエチレンオキシド (PEO) やポリエチレンカーボネートを複合化する。PEO や PEC は Li 塩を解離することができ、主鎖のセグメント運動に沿って Li イオンを運搬することができる。IPC とイオン伝導性高分子を複合化することで、Li 塩の解離を促進するだけでなく、新たなイオン伝導パスの構築につながると期待される。

3. 研究の方法

(1) IPC の合成: メチルピロリジンまたはエチルピロリジンとハロゲン化アルキルの四級化反応により、前駆体である有機塩を合成した。その後、アニオン交換反応を行うことで種々の IPC を合成した (図 2)。

(2) 複合体の作製: アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で、PEC のエチレンカーボネートユニット (EC) と LiFSA の物質比 ([Li]/[EC]) が 0.3 となるように混合した。これら PEC/LiFSA 複合体 (SPE) に所定量の [P22][FSA] を添加し、アセトニトリル中で攪拌後、減圧乾燥することで SPE- x を作製した (x は [P22][FSA] の質量パーセント濃度を表し、0~90 wt% で調製した)。

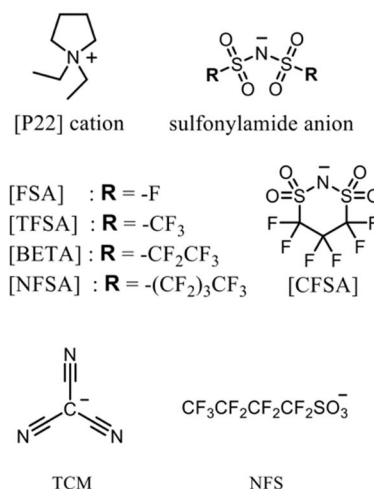


図 2 IPC の構造

(3) 評価：交流インピーダンス測定を行い、IPC および SPE-x のイオン伝導度を求めた。60°C において、直流分極測定と交流インピーダンス測定を行い、リチウムイオン輸率を求めた。

4. 研究成果

高イオン伝導性 IPC を開発するため、最適な分子構造をデザインするための明確な指針を得ることを目的とし、種々の IPC を合成した。報告例は少ないながらも柔粘性結晶相における結晶構造は、NaCl 型（配位数 6）や CsCl 型（配位数 8）が多いことに着目した。イオン結晶の結晶構造は、カチオンとアニオンのイオン半径比でおおよそ決まるため、カチオンとアニオンのイオン半径比から候補を絞り、新規 IPC を合成した。イオン半径比（ ρ ）と 25°C におけるイオン伝導度の関係を図 3 に示す⁶⁾。イオン半径比が 0.80 から 1.0 の範囲において、P11 塩および P22 塩のイオン伝導度は、イオン半径比の減少とともに増加した。今後、イオン半径比の範囲をさらに拡大して、結晶構造とイオン伝導度との相関についても検証を行う予定である。今回得られた分子設計指針は、IPC の物性を高い精度で予測できることを示唆するものであり、意義深い成果である。

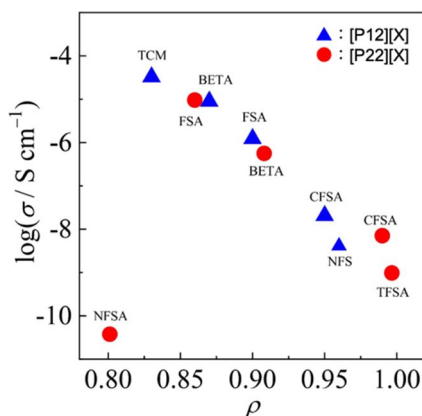


図3 イオン半径比と25°Cにおけるイオン伝導度の関係

合成した IPC の中で、比較的高いイオン伝導度を示した[P22][FSA]を用いて LiB 用固体電解質の開発を行った。SPE に対し、10~90 wt%の[P22][FSA]を添加したところ、いずれの添加量においても、それら複合体は固体電解質として得られた。SPE は、[P22][FSA]の添加量の増加に伴い柔軟になったことから、可塑化されたことがわかった。SPE/[P22][FSA]複合体の熱分析を行った結果、[P22][FSA]が 60 wt%以下のとき、ガラス転移温度のみが観測された。一方、[P22][FSA]が 70 wt%以上のとき、[P22][FSA]に基づく固相間転移温度が観測された。

SPE のイオン伝導度に及ぼす[P22][FSA]の添加効果を検討した。SPE のイオン伝導度は[P22][FSA]添加量の増加に伴い増加した。[P22][FSA]-70 が最も高いイオン伝導度を示し、25°C において $2.81 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。SPE のリチウムイオン輸率も、[P22][FSA]の添加により向上し、SPE-50 は SPE (0.38)⁷⁾よりも高いリチウムイオン輸率 (0.45) を示した。SPE-50 の電気化学安定性を調べた結果、電位窓は約 5.5 V vs. Li/Li⁺であった。Li イオン電池用電解質として応用するために十分な電気化学的安定性を有することがわかった。これらの結果から、SPE に IPC を添加することで、高リチウムイオン伝導性固体電解質を開発できることがわかった。

< 引用文献 >

- 1) J. M. Pringle, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 1339 (2013).
- 2) M. Yoshizawa-Fujita, E. Kishi, M. Suematsu, T. Takekawa, M. Rikukawa, *Chem. Lett.*, **43**, 1909-1911 (2014).
- 3) H. Yamada, Y. Miyachi, Y. Takeoka, M. Rikukawa, M. Yoshizawa-Fujita, *Electrochim. Acta*, **303**, 293-298 (2019).
- 4) Y. Zhou, X. Wang, H. Zhu, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Miyachi, M. Armand, M. Forsyth, G. W. Greene, J. M. Pringle, P. C. Howlett, *ChemSusChem*, **10**, 3135-3145 (2017).
- 5) X. Wang, H. Zhu, G. W. Greene, Y. Zhou, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Miyachi, M. Armand, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, *Adv. Mater. Technol.*, **2**, 1700046 (2017).
- 6) M. Yoshizawa-Fujita, H. Yamada, S. Yamaguchi, H. Zhu, M. Forsyth, Y. Takeoka, M. Rikukawa, *Batteries & Supercaps*, **3**, 884-891 (2020).
- 7) Y. Tominaga, K. Yamazaki, *Chem. Commun.*, **50**, 4448-4450 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yoshizawa Fujita Masahiro, Yamada Hiromasa, Yamaguchi Shun, Zhu Haijin, Forsyth Maria, Takeoka Yuko, Rikukawa Masahiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Synthesis and Characteristics of Pyrrolidinium Based Organic Ionic Plastic Crystals with Various Sulfonamide Anions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Batteries & Supercaps	6. 最初と最後の頁 884 ~ 891
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/batt.202000040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 藤田正博	4. 巻 69
2. 論文標題 柔らかい固体電解質「柔粘性結晶」を用いた蓄電デバイスの開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 112 ~ 113
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 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshizawa-Fujita Masahiro, Nakazawa Masanori, Takeoka Yuko, Rikukawa Masahiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Phase transitions and ionic conductivity of ionic plastic crystals based on pyrrolidinium cations and dihydrogen phosphate anion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids: X	6. 最初と最後の頁 100078 ~ 100078
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nocx.2021.100078	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 Yoshizawa-Fujita Masahiro, Kubota Satoshi, Ishimoto Shuichi	4. 巻 10
2. 論文標題 All-Solid-State High-Voltage Supercapacitors Using an Ionic Plastic Crystal-Based Electrolyte	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Energy Research	6. 最初と最後の頁 854090
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fenrg.2022.854090	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 5件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 藤田正博
2. 発表標題 柔粘性イオン結晶を用いた蓄電デバイスの開発
3. 学会等名 電気化学会第88回大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田正博
2. 発表標題 イオン液体とそれら誘導体を用いたリチウムイオン電池の開発
3. 学会等名 19-1水素・燃料電池材料研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田正博
2. 発表標題 電解質材料としてのイオン液体の進化
3. 学会等名 2019年度イオン液体研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口将平、山田大雅、竹岡裕子、陸川政弘、藤田正博
2. 発表標題 新規有機イオン性柔粘性結晶を用いた蓄電デバイスの開発(1) -リチウムイオン電池の作製-
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口駿、山口将平、楊之端、竹岡裕子、陸川政弘、藤田正博
2. 発表標題 有機イオン性柔粘性結晶を用いた蓄電デバイスの開発(II) -諸特性に及ぼすアニオン種の効果-
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 楊之端、山口駿、竹岡裕子、陸川政弘、藤田正博
2. 発表標題 有機イオン性柔粘性結晶を用いたハイブリッド固体電解質材料の開発(I) -イオン伝導性に及ぼす無機固体電解質の効果-
3. 学会等名 電気化学会第87回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshizawa-Fujita Masahiro
2. 発表標題 Development of flexible solid electrolytes using organic ionic plastic crystals
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田正博、山田大雅、山口駿、楊之端、竹岡裕子、陸川政弘
2. 発表標題 柔粘性イオン結晶を用いた固体電解質の作製と評価
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masahiro Yoshizawa-Fujita
2. 発表標題 Development of flexible solid electrolytes using organic ionic plastic crystals
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保田智志、白石晏義、石本修一、玉光賢次、藤田正博
2. 発表標題 柔粘性イオン結晶を用いた高イオン伝導性固体電解質の開発
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 藤田正博 他多数	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 490
3. 書名 全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス、評価技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ http://www.mls.sophia.ac.jp/~polymer/index.html
--

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			
オーストラリア	Deakin University			