

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：32621

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750112

研究課題名(和文) ナノ構造を制御した双性イオン液体型リチウムイオン伝導性ポリマーの開発

研究課題名(英文) Development of liquid zwitterion-type lithium ion conductive polymers with controlled nano-structure

研究代表者

藤田 正博 (Fujita, Masahiro)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：50433793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：新規高リチウムイオン伝導性ポリマーを開発するため、オリゴエーテルモノマーと双性イオン型モノマーからなる共重合体を合成した。さらに、双性イオン液体に種々のリチウム塩を添加して物性評価を行い、リチウムイオン伝導性を調査した。双性イオン構造は高濃度のリチウム塩を解離させることができる高極性マトリックスであることがわかった。双性イオン液体の電位窓は約5Vであり、リチウムイオン電池用電解質として十分な電気化学的安定性を有することがわかった。ポリエーテル/双性イオン液体/リチウム塩複合体を用いて電池を作製し充放電試験を行ったところ、安定に動作することが実証された。

研究成果の概要(英文)：In order to develop novel lithium ion conductive polymers with high ion conductivity, copolymers composed of an oligoether monomer and a zwitterionic monomer were synthesized. In addition, the properties of liquid zwitterion/lithium salt composites were evaluated, and their lithium ion conductivity was investigated. The zwitterion moiety is a high polarity matrix that can dissociate a large amount of lithium salts into ion species. The electrochemical window of liquid zwitterion was about 5 V, which was enough value to be electrolytes for lithium ion batteries. Charge/discharge tests were conducted for the lithium ion batteries that were fabricated with polyether/liquid-zwitterion/lithium-salt composites, and a stable performance was observed.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子 導電性高分子 双性イオン 高分子電解質 イオン液体 リチウムイオン電池

### 1. 研究開始当初の背景

代表的なイオン伝導体であるポリエーテルを含む従来系のイオン伝導性を改善することは困難である。これは、塩濃度の増加に伴いガラス転移温度 ( $T_g$ ) が大幅に上昇し、キャリアイオン数とキャリアイオンの移動度がトレードオフの関係にあるためである。イオン液体型ポリマーも例外ではなく、根本的に異なるマトリックスの分子設計が必要である。一方、双性イオン型ポリマー(ポリベタイン)の場合、塩の添加により、マトリックスの  $T_g$  が低下することが知られている。これは、従来の高分子電解質にはない特色であり、高塩濃度でありながら低いガラス転移温度と高いイオン伝導性を両立した理想的なイオン伝導性ポリマーの開発を強力に押し進めることができると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、双性イオン液体型ポリマーのナノ構造制御のための分子設計指針を確立し、ナノ構造とイオン伝導性の相関を明らかにすることで、新規高 Li イオン伝導性ポリマーを開発することである。

(1) ナノ相分離構造を制御するための双性イオン液体型ポリマーの分子設計指針を確立する。

(2) 双性イオン液体中の Li イオン伝導機構について知見を集積する。

(3) イオン伝導性に及ぼす構造的要因を整理し、高い Li イオン伝導性を実現する電解質膜を開発する。

### 3. 研究の方法

(1) 双性イオン型モノマーと非イオン性モノマーの共重合体を合成し、所定量のリチウム塩と複合化した(図1)。構造確認は  $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、元素分析により行った。

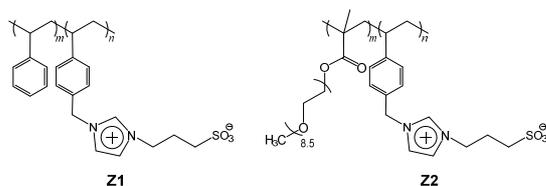


図1 双性イオン液体型ポリマーの構造

(2) 側鎖にオリゴエーテルを有する双性イオン液体 Z3 を合成し、所定量の Li 塩と複合化した(図2)。

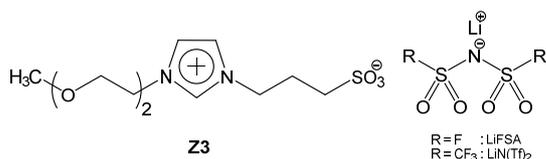


図2 双性イオン液体と Li 塩の構造

(3)(1) 及び(2) で得られたポリマー及び Li 塩複合体の熱的安定性、相転移挙動を TG-DTA 測定と DSC 測定により評価した。CV 測定、イオン伝導度測定、Li イオン輸率測定、pfg-NMR 測定により Li イオン伝導性について検討を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 双性イオン液体型ポリマーの合成

スチレンユニット数 ( $m$ )、またはオリゴエーテルユニット数 ( $m$ ) と双性イオン液体ユニット数 ( $n$ ) の仕込み比を 2 : 1 に固定し、Z1 と Z2 を合成した。得られた Z1 の質量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $221,000 \text{ g mol}^{-1}$  であり、分子量分散度 ( $D_M$ ) は 3.3 であった。一方、得られた Z2 の  $M_w$  は  $193,800 \text{ g mol}^{-1}$  であり、 $D_M$  は 2.3 であった。元素分析および  $^1\text{H NMR}$  により求めた Z1 と Z2 の  $m : n$  は、それぞれ 2.3 : 1.0 と 2.2 : 1.0 であり、仕込み比とほぼ一致した。

#### (2) 双性イオン液体型ポリマーの物性評価

(1) で合成した双性イオン液体型ポリマーと所定量の  $\text{LiN}(\text{Tf})_2$  を複合化し、諸特性評価を行った。いずれのポリマーも熱分解開始温度は 300 以上であり、高い耐熱性を示した。DSC 測定の結果、Z1 のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $119^\circ\text{C}$  に観察された。一方、Z1/Li 塩複合膜の  $T_g$  は  $118 \sim 120^\circ\text{C}$  に観察され、塩濃度に依存せず、ほぼ同等の  $T_g$  であった。双性イオン部位が塩の添加による  $T_g$  の増加を抑制したものと考えられる。

Z1/LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合膜は  $150^\circ\text{C}$  で  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  程度のイオン伝導度を示したが、室温では  $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  以下の値であった。Z1 中のスチレンと双性イオンのユニット比は 2 : 1 であり、有効な Li イオン伝導パスが形成できなかったと考えられる。

次に、オリゴエーテル部位を有する Z2 の評価を行った。Z1 の検討により、双性イオンモノマーと低極性モノマーの組み合わせでは  $T_g$  が高くなり、イオン伝導パスの構築が困難であることがわかった。オリゴエーテルは高い極性を有しながらフレキシブルであり、低い  $T_g$  を示すことが特徴である。Z2 の  $T_g$  は  $-71$  であり、Z1 と比較して著しく低い値であった。フレキシブルなオリゴエーテルの効果である。Z2 に  $\text{LiN}(\text{Tf})_2$  を添加したところ、2 つの  $T_g$  が観測されたことから、オリゴエーテル部位と双性イオン部位が相分離していることが示唆された。低温側と高温側の  $T_g$  をそれぞれ  $T_{g1}$  および  $T_{g2}$  と表す。 $T_{g1}$  は Li 塩濃度の増加にともない単調に上昇する傾向を示したのに対し、 $T_{g2}$  は塩濃度によらず  $-10$  程度であった。 $T_{g1}$  はオリゴエーテル部位に由来し、 $T_{g2}$  は双性イオン部位に由来すると推察される。

Z2/LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合膜のイオン伝導度は塩濃度の増加にともない増加し、双性イオンユニットと  $\text{Li}^+$  の比が 1 : 1 のとき極大値を示した。

80 におけるイオン伝導度は  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  程度であり、Z1/LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合膜の値と比較して 4 桁以上向上した。オリゴエーテル部位がイオン伝導パスとして機能したためである。

系内のキャリアイオン種を調べるため、Li 金属を電極に用いて、インピーダンス測定と直流分極測定を行い、80 における Z2/LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合膜の Li イオン輸率 ( $t_{\text{Li}^+}$ ) を算出した。図 3 に  $t_{\text{Li}^+}$  の塩濃度依存性を示す。比較のため、ポリエーテル/LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合膜の  $t_{\text{Li}^+}$  も示した。ポリエーテル/LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合膜の  $t_{\text{Li}^+}$  は塩濃度の増加にともない単調に低下し、高塩濃度領域では 0.1 程度であった。一方、Z2/LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合膜の  $t_{\text{Li}^+}$  は塩濃度の増加にともない増加し、高塩濃度領域では 0.2 程度の値を維持していた。従来系とは逆の傾向を示したことから、エーテル構造と双性イオン構造の組み合わせは興味深いことがわかった。

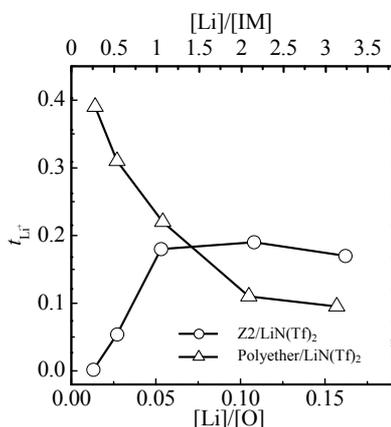


図 3 Z2/LiN(Tf)<sub>2</sub> およびポリエーテル/LiN(Tf)<sub>2</sub> の  $t_{\text{Li}^+}$  の Li 塩濃度依存性

### (3) 双性イオン液体/Li 塩複合体の物性評価

Li 塩種が双性イオン液体の物性に及ぼす効果を調べるため、低分子双性イオン液体 Z3 をモデル化合物として用いて LiFSA または LiN(Tf)<sub>2</sub> と複合化し、物性評価を行った。

Z3/LiFSA 複合体は Z3/LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合体よりも低い  $T_g$  を示した。Li 塩分率が 0.6 以上の時、両複合体とも  $T_g$  が上昇したが、Z3/LiFSA 複合体はいずれの比においても  $-20^\circ\text{C}$  以下であった。FSA アニオンを有するイオン液体は、低い  $T_g$  と粘度を示すことが知られている。FSA アニオンのイオン半径が N(Tf)<sub>2</sub> アニオンよりも小さく、ファンデルワールス力が弱くなったためと考えられている。双性イオン液体の複合塩として FSA アニオンを用いた場合も同様の効果を示した。

図 4 に Z3/LiFSA 複合体および Z3/LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合体のイオン伝導度の Li 塩分率依存性を示した。Li 塩分率が 0.5 以下の時、Z3/LiFSA 複合体と Z3/LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合体のイオン伝導度は同程度であった。Li 塩分率が 0.6 以上の時、Z3/LiFSA 複合体は Z3/LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合体よりも

1 桁以上高い値を示した。有機溶媒、またはイオン液体に Li 塩を添加した場合、多くは塩濃度の増加に伴い伝導度は低下することが知られているが、Z3/LiFSA 複合体は Li 塩分率が 0.8 の時に最も高いイオン伝導度を示し、従来系とは異なる導電率の塩濃度依存性を示した。

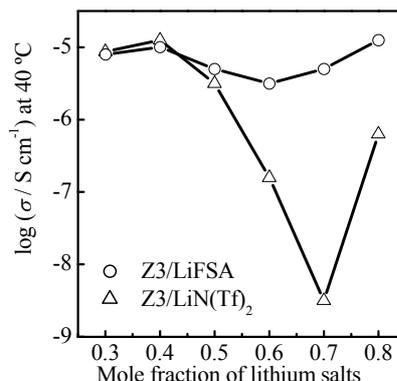


図 4 Z3/Li 塩複合体の 40 におけるイオン伝導度の Li 塩分率依存性

系内のキャリアイオン種を調べるため、Li 金属を電極に用いて、インピーダンス測定と直流分極測定を行い、40 における Z3/Li 塩複合体の Li イオン輸率 ( $t_{\text{Li}^+}$ ) を算出した。Li 塩分率が 0.3 以下の時、Z3/Li 塩複合体の  $t_{\text{Li}^+}$  は 0.1 以下の低い値であった。Z3/LiFSA の  $t_{\text{Li}^+}$  は Li 塩分率の上昇にともない増加し、Li 塩分率が 0.8 のとき 0.46 という最も高い値を示した。LiFSA 複合体の方が LiN(Tf)<sub>2</sub> 複合体よりも高い  $t_{\text{Li}^+}$  を示した。これらの結果より、LiFSA は双性イオン液体への添加塩として適していることがわかった。

### (4) PEO/Li 塩/双性イオン液体複合体の物性評価

双性イオン液体とオリゴエーテルの共重合体は、(2) 項で示したように新規高分子電解質として興味深い特性を示した。これらを組み合わせたマトリックス中の Li イオン伝導機構について知見を集積するため、Z3/LiFSA 複合体に低分子量の PEO (MW:250) を複合化し、物性評価を行った。

複合体は PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 と表記する。PEO のエーテル酸素と LiFSA の比が 20 : 1 となるように調整した後、所定量の Z3 を加えた。LiFSA と Z3 の比は LiFSA のモル分率  $x$  で表し、 $x = 0.2 \sim 0.8$  の複合体を調製した。

DSC 測定の結果、PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 複合体は  $-90 \sim -70^\circ\text{C}$  の  $T_g$  を示した。PEO が共存することによって複合体の粘性は低下し、 $T_g$  も低下した。TG-DTA 測定により複合体の熱重量減少開始温度 ( $T_d$ ) を測定したところ、Z3/LiFSA 複合体の  $T_d$  は  $200 \sim 250^\circ\text{C}$  であり、PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 複合体は  $130 \sim 190^\circ\text{C}$  であった。PEO を添加した複合体の中では Z3/LiFSA(0.8)/PEO が最も高い耐熱性を示し

た。いずれの複合体も電解質として十分な耐熱性を示した。

各複合体の FT-IR 測定を行い、Li 塩の解離状況について評価した。固体の LiFSA において、FSA アニオンの S-N、および S-F 伸縮振動に由来するピークはそれぞれ  $842\text{ cm}^{-1}$  と  $757\text{ cm}^{-1}$  付近に観測され、イオン液体中では各伸縮振動が低波数側にシフトすることが知られている。Z3/LiFSA 複合体では S-N、および S-F 伸縮振動由来のピークはそれぞれ  $834\text{ cm}^{-1}$  と  $749\text{ cm}^{-1}$  に観測された。PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 複合体の各伸縮振動はそれぞれ  $828\text{ cm}^{-1}$  と  $745\text{ cm}^{-1}$  に観測された。いずれの複合体でも各ピークが固体状態より低波数側にシフトしたことから、LiFSA が解離していることが示唆された。

CV 測定により複合体の電気化学的安定性を評価した。Z3/LiFSA 複合体は Li の析出と溶解に基づくピークを  $-3.1\text{ V}$  (vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) に示し、Z3 のスルホン酸基の分解に基づくピークを  $+2.1\text{ V}$  (vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) に示した。PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 複合体も Z3/LiFSA 複合体と同程度の電位窓を示した。両複合体とも電位窓は約  $5\text{ V}$  であり一般的なイオン液体と同程度の電気化学的安定性を示した。

図 5 に PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 複合体および Z3/LiFSA(x) 複合体のイオン伝導度の温度依存性を示した。Z3/LiFSA(x) 複合体は塩濃度によらず同程度のイオン伝導度を示したが、PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 複合体のイオン伝導度は LiFSA 濃度の増加に伴い向上した。 $x = 0.5$ 、および  $0.8$  のとき、PEO 複合体のイオン伝導度は室温で約  $10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$  であり、Li 塩分率が同じ Z3/LiFSA 複合体と比べて 3 桁向上した。系内のキャリアイオン種を調べるため、40 における  $t_{\text{Li}^+}$  を算出した。Z3/LiFSA(x) 複合体の  $x = 0.2$ 、 $0.5$ 、 $0.8$  の  $t_{\text{Li}^+}$  はそれぞれ  $0.12$ 、 $0.20$ 、 $0.46$  であったのに対して、PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 複合体の  $x = 0.2$ 、 $0.5$ 、 $0.8$  の  $t_{\text{Li}^+}$  はそれぞれ  $0.25$ 、 $0.50$ 、 $0.66$  と向上した。図 6 に  $40^\circ\text{C}$  における各複合体の  $\text{Li}^+$  伝

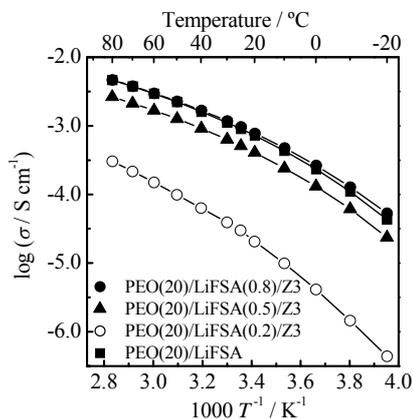


図 5 PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 及び PEO(20)/LiFSA のイオン伝導度の温度依存性

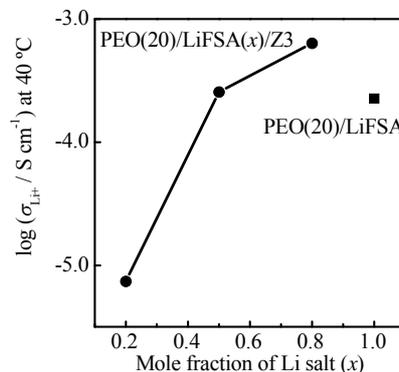


図 6 PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 及び PEO(20)/LiFSA の  $\text{Li}^+$  伝導度の Li 塩分率依存性

導度を示す。 $\text{Li}^+$  伝導度はイオン伝導度に  $t_{\text{Li}^+}$  を掛けて算出した。PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 複合体の  $\text{Li}^+$  伝導度は LiFSA 分率の増加に伴い増加し、 $x = 0.8$  のときに最も高い値を示した。比較のため PEO(20)/LiFSA の  $\text{Li}^+$  伝導度も示す。PEO(20)/LiFSA の  $t_{\text{Li}^+}$  は  $0.25$  であり、 $\text{Li}^+$  伝導度は PEO(20)/LiFSA(0.8)/Z3 複合体の方が PEO(20)/LiFSA よりも高い値を示した。

複合体の室温での自己拡散係数を pfg-NMR により測定した。PEO(20)/LiFSA 複合体中の  $\text{Li}^+$  と FSA の拡散係数は、それぞれ  $3.86 \times 10^{-11}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  と  $5.77 \times 10^{-11}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  であった。一方、PEO(20)/LiFSA(0.8)/Z3 複合体の  $\text{Li}^+$  と FSA の拡散係数はそれぞれ  $3.74 \times 10^{-11}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  と  $2.45 \times 10^{-11}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  であった。Z3 が共存することにより、FSA よりも  $\text{Li}^+$  の拡散係数の方が大きくなり、 $\text{Li}^+$  が複合体中で選択的に輸送されていることがわかった。

正極に  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC)、負極に金属 Li を用いたハーフセルを作製し、充放電試験を行った。図 7 に  $0.5\text{ C}$  における PEO(20)/LiFSA(0.8)/Z3 と PEO(20)/LiFSA の放電サイクル特性を示した。Z3 を添加していない系は高い放電容量を示したが、サイクルを重ねても放電容量の値が一定せず変動した。一方、Z3 を添加した系の場合、10 サイクル程度まで容量が低下し、その後安定した。Z3

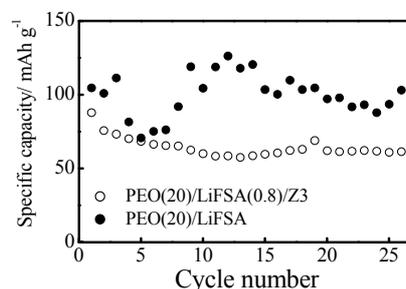


図 7 PEO(20)/LiFSA(x)/Z3 及び PEO(20)/LiFSA を電解質として用いたセルの放電容量のサイクル特性

を添加することにより、サイクル特性が改善された。今後、Liイオン電池などデバイス開発に関して意義深い結果である。

研究者番号：50433793

## 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)

[学会発表](計8件)

招待講演、M.Yoshizawa-Fujita, Design of soft electrolytes as lithium ion transport materials, 14<sup>th</sup>

International Symposium on Polymer Electrolytes, 2014年8月24日~8月29日、Geelong, Australia

山口征太郎・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、双性イオンの合成と電解質としての評価(I) - シアノ基の影響 -、第63回高分子学会年次大会、2014年5月29日、名古屋国際会議場

末松三豪・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、双性イオン液体の合成と評価(VI) - 伝導機構の解析 -、第63回高分子学会年次大会、2014年5月29日、名古屋国際会議場

末松三豪・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、双性イオン液体の合成と評価(V) - 添加剤としての効果 -、第4回イオン液体討論会、2013年11月20日、慶應義塾大学日吉キャンパス

末松三豪・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、双性イオン液体の合成と評価(IV) - PEOの効果 -、第62回高分子討論会、2013年9月13日、金沢大学角間キャンパス

末松三豪・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、双性イオン液体の合成と評価(III) - リチウム塩種の効果 -、第62回高分子学会年次大会、2013年5月31日、京都国際会館

M.Suematsu, M.Yoshizawa-Fujita, Y.Takeoka, and M.Rikuakwa, Effect of lithium salt species on electrochemical properties of liquid zwitterion, 5<sup>th</sup> International Congress on Ionic Liquids, 2013年4月22日、Algarve, Portugal

島田健佑・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘、双性イオン型高分子電解質の合成と評価(I)、第61回高分子討論会、2012年9月20日、名古屋工業大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.mls.sophia.ac.jp/~polymer/index.html>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

藤田 正博 (FUJITA, Masahiro)

上智大学・理工学部・准教授