

リチウムイオン伝導性を有する PEO グラフト化ポリイミドナノファイバー

複合電解質膜の作製と評価

首都大院 都市環境 村田 航・稲船 勇太・田中 学・川上 浩良

【概要】

近年、難燃性の固体高分子電解質(SPE)を用いた全固体型二次電池の研究が盛んに行われている。当研究室では、ポリエチレンオキシド(PEO)を側鎖に有するグラフト型ポリイミド(PI-g-PEO)をリチウム塩とともにナノファイバー化し、PEO マトリクス電解質と複合化することで、イオン伝導特性、機械強度の向上を明らかにしてきた。本研究では、リチウムイオン伝導性を有するナノファイバーフレームワーク(NfF)がマトリクス電解質膜に与える影響をさらに検証するため、異なる高分子マトリクスを用いた NfF 複合電解質膜を作製し、電解質特性を評価した。

【緒言】

リチウムイオン電池(LIB)は、高いエネルギー密度や高い作動電圧を有する利点から、現在幅広く利用されている。しかし従来の液体電解質を用いた LIB は、電解質が可燃性であることや液漏れの懸念など安全面に課題がある。そのため近年、固体電解質を用いた全固体型二次電池の研究が盛んに行われている。固体高分子電解質(SPE)を用いることで安全性や安定性の向上につながるだけでなく、軽量かつ柔軟であることからフレキシブル電池への応用が期待されている。SPE の代表的な材料としてポリエチレンオキシド(PEO)が挙げられる。PEO 系の SPE では、室温で PEO が結晶化し、運動性が損なわれるためにイオン伝導度が大きく低下する課題がある。加えて、電解質中でリチウムイオンがエーテル酸素やカウンターアニオンに強く束縛されることでリチウムイオン輸率が低い値となるため、リチウムイオン輸率の向上も求められている。

当研究室では、リチウムイオン伝導性を有するナノファイバーフレームワーク(NfF)を高分子マトリクス電解質と複合化することで SPE の特性向上を報告してきた。例えば、PEO を側鎖に有す

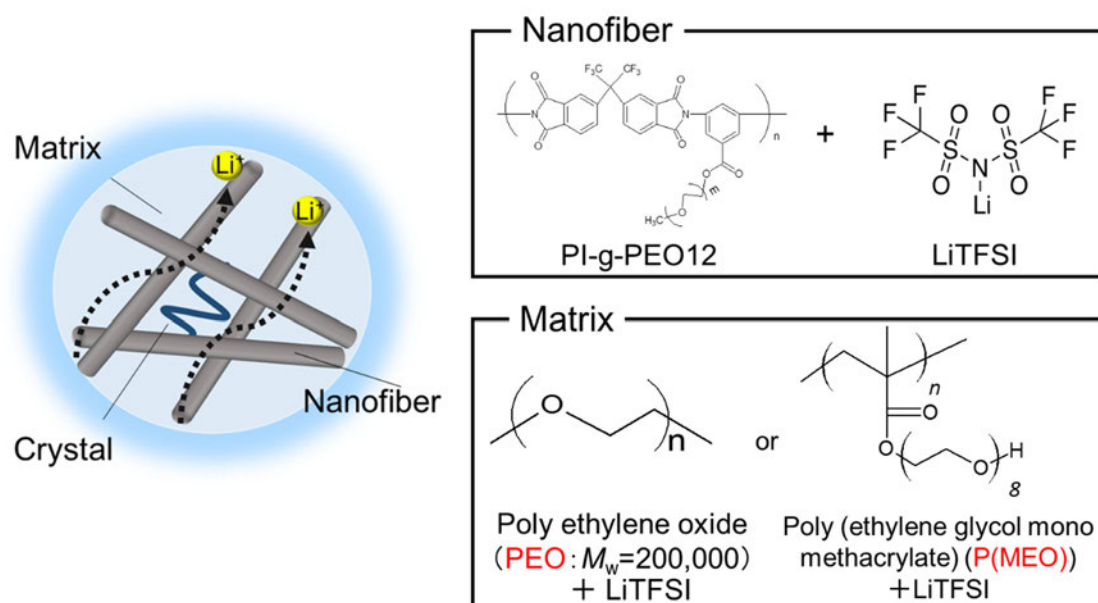


Figure 1. Schematic illustration of the NfF composite membrane and chemical structures.

るグラフト型ポリイミド(PI-g-PEO)をリチウム塩とともにナノファイバー化し、PEOマトリクス電解質と複合化することで、イオン伝導特性、機械強度の向上を明らかにしている[1]。本研究では、NfFの効果を検証するため、リチウムイオン伝導性ナノファイバーと複合化する高分子マトリクスとして、一般的なイオン伝導材料として知られるポリエチレンオキシド(PEO)と、イオン伝導特性はPEOに劣るがより強固な膜形成が期待されるポリエチレングリコールモノメタクリレート(PEGMA)の重合体P(MEO)の2種類を選択した。これらの高分子マトリクスによるNfF複合電解質膜を作製し、電解質特性を評価した(Figure 1)。

【実験】

・リチウムイオン伝導性高分子(PI-g-PEO)の合成

昇華により精製した6FDAを17.8gと活性炭素吸着により精製したDABAを6.10g(モル比1:1)三口フラスコに加え、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)溶媒中、窒素雰囲気下、室温で24時間攪拌した。そこへ8等量の無水酢酸を1滴/1秒で加え、さらに8等量のトリエチルアミン(TEA)を1滴/2秒で加えた。さらに24時間攪拌した後、メタノールに滴下し、ろ過により回収、真空乾燥した。得られた6FDA-DABAへのPEO鎖の付与は脱水縮合により行った。三口フラスコに6FDA-DABAを5.00gと溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を加え24時間攪拌した。三口フラスコを氷層にさらし、そこへN-ヒドロキシスクシイミド(NHS)を3.07g(3等量)、N,N'-ジクロヘキシルカルボジイミドを5.50g(3等量)、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン(DMAP)を0.337g(0.3等量)、PEO(平均分子量550)を5等量加え48時間攪拌した。この後、メタノールに滴下し、ろ過により回収、真空乾燥過程を経ることで目的物を得た。

・PI-g-PEO ナノファイバーの作製

作製したPI-g-PEOをDMF溶媒で22wt%となるように調整し、LiTFSIをLi/EO=1/24になるよう加えた。得られた混合溶液からPI-g-PEO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(Figure 2)。

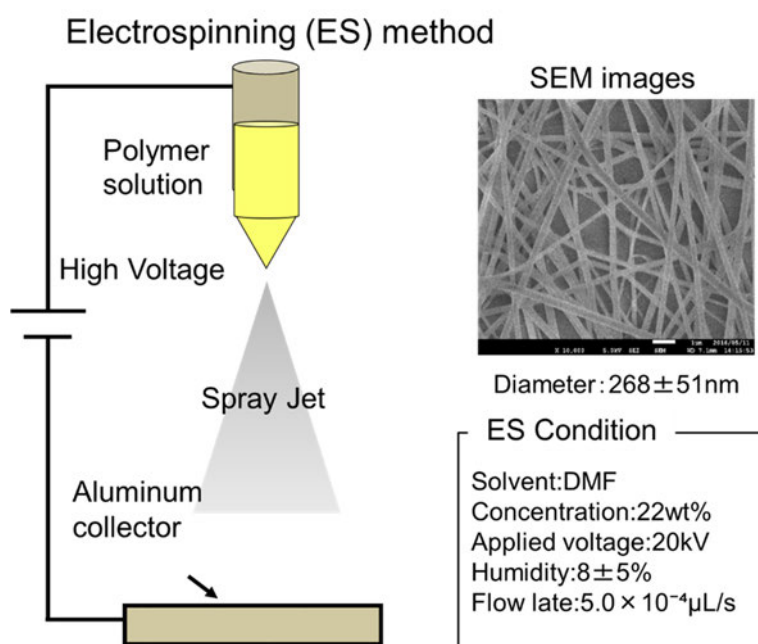


Figure 2. Schematic illustration of the electrospinning method.

・ P(MEO)の合成

エチレングリコールモノメタクリレート(MEO) 5 mL に溶媒としてメタノールを加え、0.0244 g のアゾビスブチロニトリル(AIBN)を加えて 65°C で 24 時間反応させた。真空乾燥によりメタノールを除去し、P(MEO)を得た。

・ 複合膜の作製

PEO(分子量:20 万)および P(MEO)には、リチウム塩として LiTFSI を添加した。エチレンオキシド鎖に対するリチウムイオンの割合である[Li]/[EO]は最適化した 1/24 で作製した。リチウムイオン伝導性 NfF 複合電解質膜は、作製したリチウムイオン伝導性 NfF の空隙に、リチウム塩を添加した高分子マトリクスを流し込み乾燥過程を経ることで作製した。この際、ナノファイバーの空隙は 70% と算出した値を用いた。

【結果と考察】

・ PI-g-PEO ナノファイバーおよび複合膜の作製

PI-g-PEO ナノファイバーは SEM 像観察により均一なファイバー径を有するナノファイバーとして作製されたことを確認した。また、複合膜の SEM 像観察により、高分子マトリクスが緻密に充填された複合膜となっていることを確認した。

・ 複合膜の DSC 測定

Figure 3 には PEO 複合膜と PEO 膜の DSC 測定の結果を示す。これらを比較すると、PEO 複合膜では PEO 膜よりも融点および結晶化度の減少が見られた。これはナノファイバー骨格の存在により PEO の結晶成長が阻害されたためであると考えられる。一方で、P(MEO)に関しては、大きな差異が示されなかった。これは P(MEO)の結晶性が小さく NfF の寄与が観測されにくかったためである。

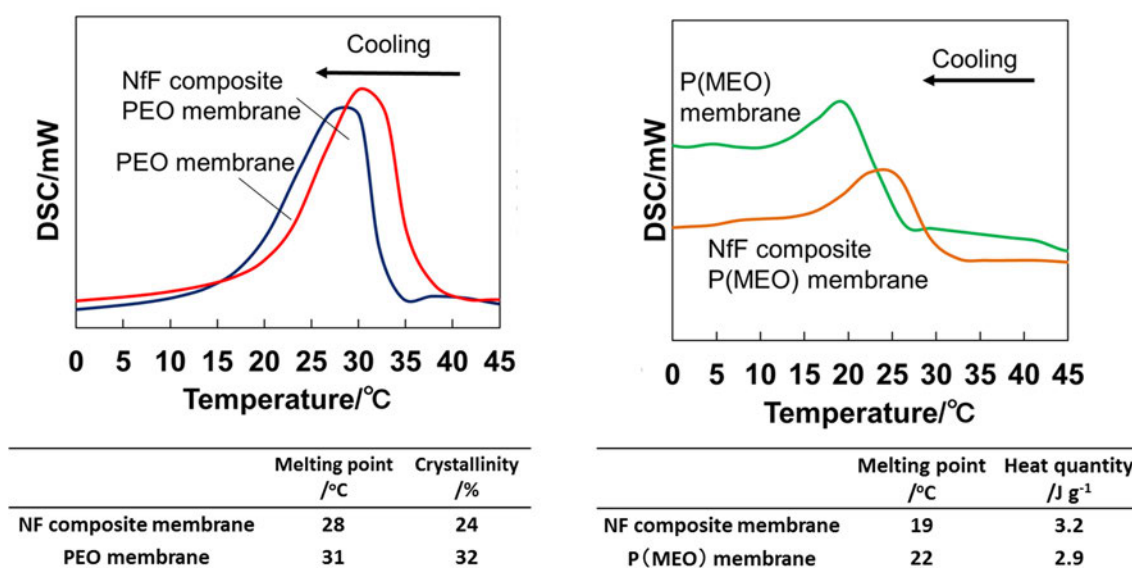


Figure 3. DSC curves and thermal properties of the NfF composite PEO membrane, the PEO membrane, the NfF composite P(MEO) membrane, and the P(MEO) membrane.

・各種電解質膜の伝導度およびバルク抵抗

Figure 4(a)には PEO 膜と PEO 複合膜のイオン伝導度、**Figure 4(b)**には P(MEO)膜と P(MEO)複合膜のイオン伝導度をそれぞれ示す。NfF との複合化により低温度領域でのイオン伝導度の向上が示された。これは、NfF による結晶化抑制の効果であると推測される。また、**Figure 4(c)**には PEO および P(MEO)のバルク抵抗を示す。いずれの場合でもバルク抵抗の大幅な低減が見られ、NfF の複合化による薄膜化に起因するものと考えられる。

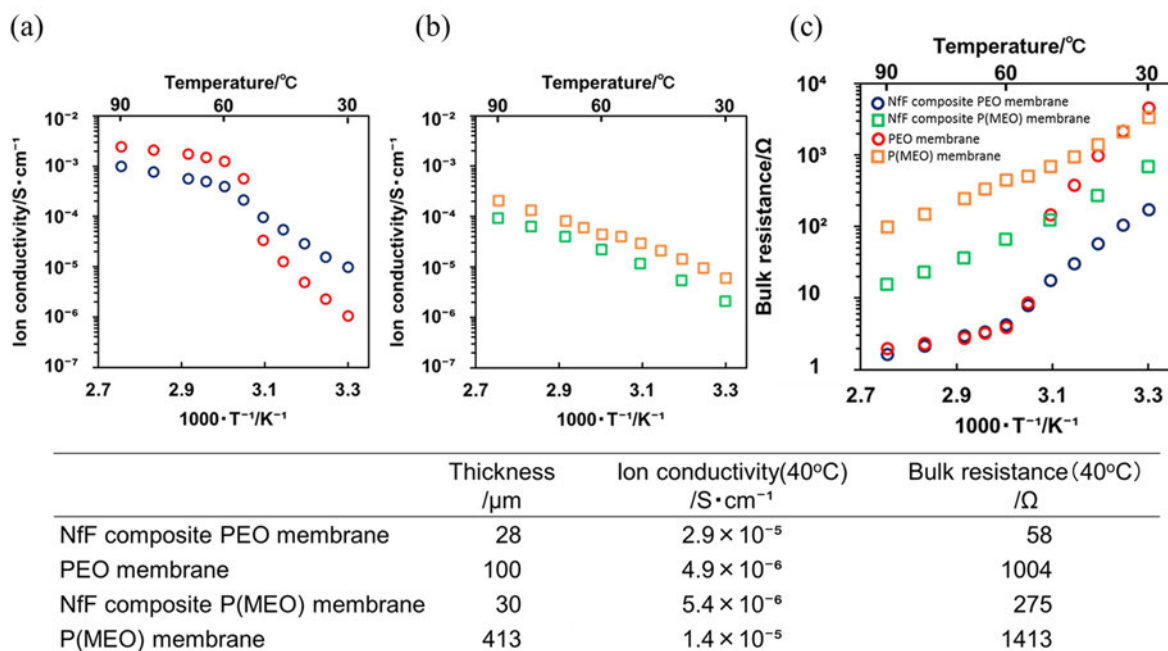


Figure 4. Ion conductivities of (a) the NfF composite PEO membrane, the PEO membrane, (b) the NfF composite P(MEO) membrane, and the P(MEO) membrane. (c) Bulk resistances of the membranes.

【結論】

リチウムイオン伝導性材料である PI-g-PEO ナノファイバーに異なる高分子マトリクスを用いて複合膜を作製し、電解質特性の評価を行った。DSC 測定により、固体高分子電解質に NfF を導入することで、PEO と P(MEO)いずれも結晶化度や融点の降下が観測され、NfF がマトリクス高分子電解質の結晶成長を抑制した。また、PEO 複合膜と同様に、P(MEO)複合膜でも薄膜化によるバルク抵抗の低減が観測され、全固体型二次電池への応用が期待される。

【参考文献】

[1] T. Watanabe, Y. Inafune, M. Tanaka, Y. Mochizuki, F. Matsumoto, H. Kawakami, *J. Power Sources*, **423**, 255-262 (2019)