

リチウムイオン電池用固体電解質膜における ナノファイバー複合化の効果

(都立大院 都市環境) ○齋藤陽祐, 中澤駿, 山同健太, 田中学, 川上浩良

【要旨】

近年、安全性の高い固体高分子電解質(SPE)を用いた全固体リチウムイオン二次電池の研究が盛んに行われている。現在報告されている SPE は室温でのリチウムイオン伝導性が低いことや安定性に乏しいことが課題となっている。本研究では、リチウムイオン輸率が高く、安定性に優れるリチウムシングライオン伝導性を有する高分子ナノファイバーとマトリクス高分子電解質からなる新規複合電解質膜の作製と評価を行った。

【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出力密度を有しており、携帯電話や電気自動車、エネルギー貯蔵システムなどに利用されている。しかし、従来の LIB は液体電解質を用いており、液漏れや、可燃性の有機溶媒による安全面に課題を抱えている。そこで近年では全固体電池の開発が盛んにおこなわれている。そのなかでも固体高分子電解質(SPE)は安全性の課題が解決できる点や軽量で柔軟性があることからフレキシブル電池への応用が期待されるという点で注目されている。

従来の SPE では主に、高分子マトリクスに対してリチウム塩を添加した系が用いられてきた。塩添加系では充放電においてリチウムイオンだけでなく、カウンターアニオンも伝導する。充放電を繰り返すことでアニオンが正極側に集積し、イオン濃度勾配によって電解質膜の抵抗増大、さらにはリチウム金属負極上でのデンドライト成長の促進に繋がる。そのため、安定した長期充放電の実現には、リチウムイオン輸率(全イオン伝導度に対するリチウムイオン伝導度の割合)の高い電解質が求められている。

本研究では、アニオンサイトがポリマー中に固定され、理論上リチウムイオン輸率が1となるリチウムシングライオン伝導性高分子電解質に着目した。シングライオン伝導性高分子の課題である伝導度の低さを改善するため、高分子ナノファイバー(Nf)との複合化を行う。当研究室では、エレクトロスピンニング法により Nf マットを作製し、そのファイバー間空隙にマトリクス高分子電解質を充填、複合化することで、電解質膜特性の向上を報告してきた。例えば、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、機械強度の向上を報告している[1]。本研究では、リチウムシングライオン伝導性高分子であるポリ(4-スチレンスルホン)(トリフルオロメタンスルホン)イミド リチウム (PSTFSI)を合成し、Nf およびマトリクス電解質として用いた。シングライオン伝導性を有する Nf およびマトリクスからなる複合電解質膜を作製し(Figure 1)、Nf 複合化による効果を検証した。

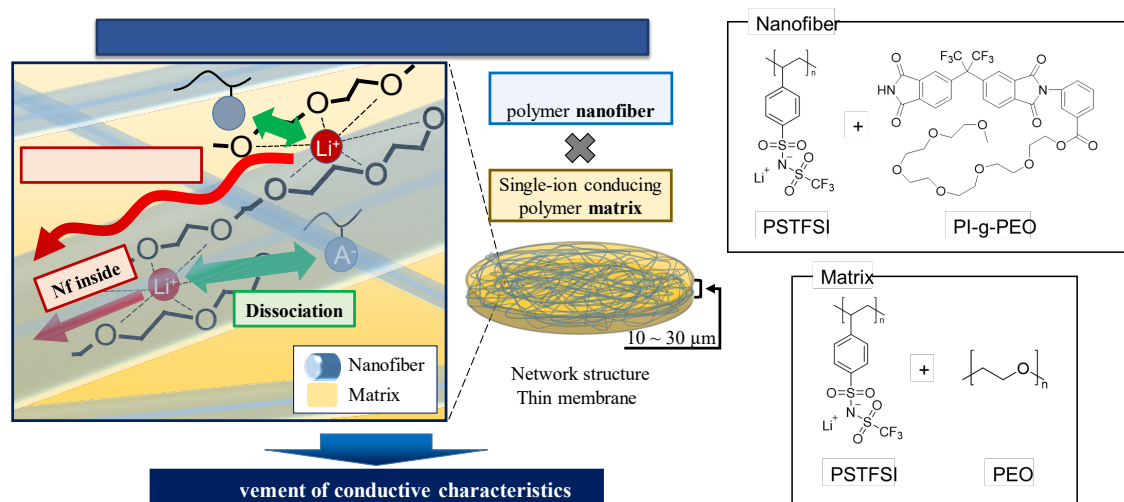


Figure 1. Schematic illustration of single lithium ion conducting Nf composite membrane.

【実験】

・リチウムシングルイオン伝導性高分子(PSTFSI)の合成

PSTFSI は対応するモノマーの水中ラジカル重合によって合成した。後のナノファイバー化をしやすいするため、高分子量体が得やすい水系で重合した。50 mL シュレンク管に4-スチレンスルホン(トリフルオロメタンスルホン)イミド ナトリウム 1.0 g とペルオキソ二硫酸アンモニウム 0.020 g を加えた後、窒素ガスを充填し、密閉した。シリンジで蒸留水 20 mL 加えて、凍結脱気を3回行った後、80℃で36時間攪拌した。溶媒をエバポレーションした後、残った固体を THF に溶解させ、その溶液を大過剰のヘキサンに滴下し、沈殿精製した。回収した固体を 300 mL 三口フラスコに加え、エタノール 50 mL に溶解させた後、窒素フロー下 45℃で攪拌した。12 時間後、エタノール溶液を分画分子量 1000 の透析膜に注ぎ、水で透析した。3 日後、回収した水溶液をろ過し、ろ液をエバポレーションして得られた固体を 80℃で 15 時間真空乾燥した。(収率 52%)

・PSTFSI/PI-g-PEO ナノファイバーの作製

PSTFSI と PI-g-PEO(文献[1]に従い合成)のポリマー溶液は、ブレンド比が[EO]/[Li]=8 になるように混合し、溶媒に脱水 DMF を用いて、濃度が 20 wt% になるように調製した。固体成分の溶け残りをなくし、ブレンド成分を十分に混合するため、ポリマー溶液は 60℃で数日間攪拌した。調製したポリマー溶液からエレクトロスピニング法によってシングルイオン伝導性ナノファイバーを作製した。イオン性高分子である PSTFSI の過剰な静電反発を考慮し、印加電圧を最小の 10 kV に設定した。そのほか、室温、湿度 5 ± 2%、ポリマー溶液の流速 0.80 μL/min、針-コレクター間距離 10 cm の条件でナノファイバー化した。

・リチウムシングルイオン伝導性 Nf 複合電解質の作製

Nf 複合膜は、Nf マット(PSTFSI/PI-g-PEO, [EO]/[Li]=8)にその空隙分のポリマーマトリクス(PSTFSI/PEO, [EO]/[Li]=8)を充填することで作製した。ポリマーマトリクスは低粘度(5~10 wt%)の水溶液にして流し込んだ。室温・常圧で静置し、水分が飛びきるまでゆっくり乾燥させた後、真空乾燥して完全に水分を除去した。

・形態観察および特性評価

Nfおよび複合膜は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。イオン伝導度は電気化学インピーダンス測定により、リチウムイオン輸率は直流分極測定により、それぞれ算出した。Nf近傍の組成はX線光電子分光(XPS)測定により評価した。

【結果と考察】

NfマットのSEM観察から、直径100 nm程度の均一なナノファイバーが得られたことを明らかにした。**Figure 2**にはNf複合膜作製前後の断面SEM像を示す。複合膜化後の断面SEM像より、ファイバー間の空隙にポリマーマトリクスが充填し、緻密化したNf複合膜が得られた。

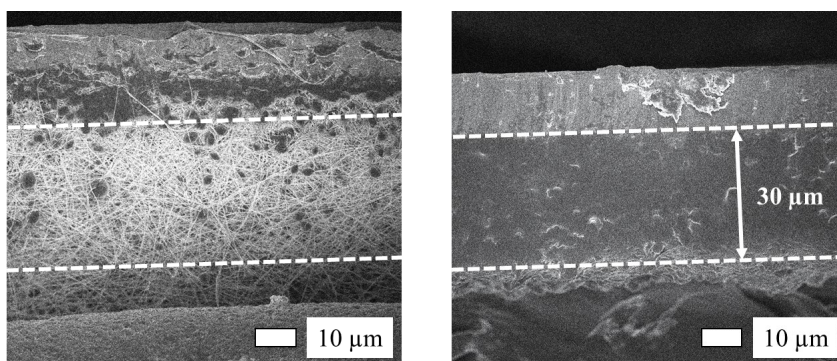


Figure 2. SEM images of (left) Nf mat and (right) Nf composite membrane.

Figure 3には、PSTFSI/PEO単独膜とNf複合膜のイオン伝導度の結果を示す。すべての温度域で複合膜の方が単独膜より高い伝導度を示した。低温域でその差は顕著であり、室温(25°C)では複合膜の方が3.6倍高い値を示した。また、アレニウスの式より算出した活性化エネルギーは複合膜の方が低い値であった。これは複合膜の方が単独膜より温度依存性が小さいことを示し、低温を含むより広い温度域での作動が期待される。

また、リチウムシングルイオン伝導性ナノファイバー複合電解質の輸率は0.93と、理論値である1に近い値を示し、ほぼリチウムシングルイオン伝導性を有することが明らかとなった。

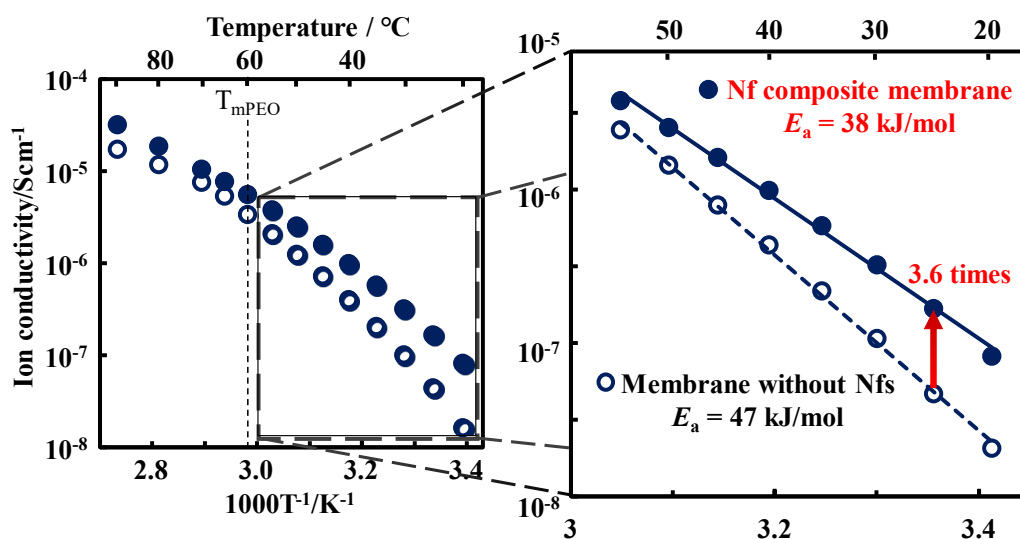


Figure 3. Ion conductivity of the Nf composite membrane and the membrane without Nfs.

さらに、Nf複合化によるイオン伝導度向上の原因を考察するため、PSTFSI/PI-g-PEO Nf およびキャスト膜の XPS 測定を行い、表面組成を検証した。PI 主鎖に対する PEO 側鎖の割合を O/C、PI 主鎖に対する PSTFSI の割合を F/C として算出した。その結果、どちらもキャスト膜よりも Nf の方が高い値を示し、Nf 表面は PEO 側鎖および、PSTFSI の割合が高いことが明らかとなった。このことからイオン伝導度の向上は Nf 表面に多く存在する運動性の高い PEO 短鎖とマトリクス中の PEO 鎖によって効率的な伝導パスが形成されたことによると考えられる。また、Nf 表面の PEO 短鎖によってマトリクス中のリチウムイオンの解離が促進されたことによって高温域での伝導度の屈曲を抑え、温度とともに向上したと考えられる。これらのことから考えられるリチウムイオン伝導性ナノファイバー複合膜内におけるイオン伝導機構を **Figure 4** に示す。

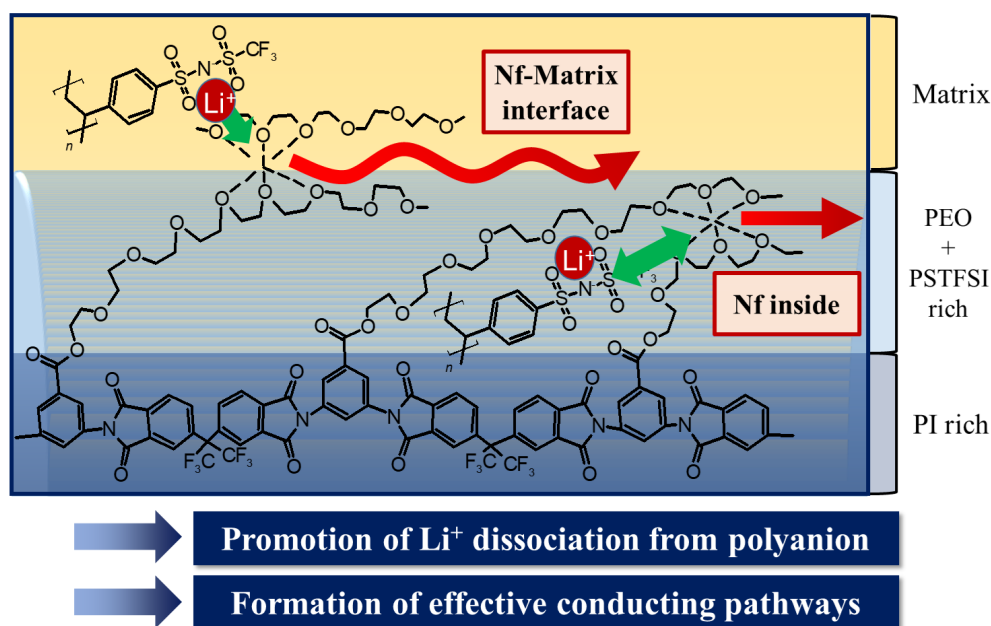


Figure 4. Ion conductive mechanism in the Nf composite membrane.

【結論】

本研究では、リチウムシングルイオン伝導性高分子電解質の課題であるイオン伝導性を向上させるため、リチウムシングルイオン伝導性ナノファイバー複合電解質膜を作製した。作製した複合膜のイオン伝導性は Nf 表面に存在する PEO 短鎖とマトリクス間に形成された効率的なイオン伝導パスにより、単独膜と比べ測定した全温度域で高い値を示し、特に室温では 3.6 倍高い伝導度を示した。高いリチウムイオン輸率による安定性向上も予想され、今後の全固体リチウム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)