

(平成 27 年度募集) 第 28 回 研究助成 完了報告書

研究テーマ「分子固溶体における固体イオニクスの開拓と固体電解質としての展開」

研究責任者：静岡大学 理学部 化学科

講師

守谷 誠 メールアドレス：moriya.makoto@shizuoka.ac.jp

## 1. 実施内容および生化ならびに今後予想される効果の概要

革新的二次電池の鍵とされる材料である固体電解質の開発には、固体中でのイオン拡散を扱う「固体イオンクス」の理解と深化が欠かせない。これまで、セラミックスやガラスを中心とした無機系固体電解質材料に関する基礎研究から、このような固体中においてイオンを拡散させるには結晶構造中に三次元的に連なった空隙を構築することが必須であることが見出されている。この知見を基に、セラミック電解質の構成要素となる元素をそのサイズや電子的な特徴を整理しながら部分的に置換することにより、イオン伝導に適した空隙をと優れたイオン伝導性を有する電解質材料も開発されている。ただし全固体電池の実現には課題も多く残されており、固体イオンクスを基礎とした電解質材料の開発がセラミックスにとどまらず多様な物質において強く求められているのが現状である。

本課題ではセラミック電解質の設計指針を参考にしながら、これを分子性材料に適用することで、固体イオンクスの新たな研究領域を開拓するとともに、革新的な固体電解質材料を得ることを目的とした。具体的には、構造多様性に富む分子を構成要素とする分子結晶についての固体イオンクスに取り組むことにより、無機物と有機物の長所を両立した材料開発を検討した。具体的には、分子性アニオンである  $\{N(SO_2CF_3)_2\}^-$  (TFSA) や  $CF_3SO_3^-$  (OTf) を有するリチウム塩、マグネシウム塩、イオン液体を組み合わせることにより固溶体を合成した。このような固溶体からなる電解質材料の設計指針構築を目的として、用いるアニオンの分子構造や価数の異なるイオンの利用、合成に用いる塩の混合比といった指標が固溶体の構造や熱的特性、イオン伝導性に与える影響を精査した。その結果、リチウム塩にマグネシウム塩を固溶させた系では、マグネシウムイオンがそのルイス酸性によりアニオントラップサイトとして機能するとともに、固体状態でのイオン伝導性が発現することを見出した。また、固溶体の構成要素として TFSA に比べてサイズの小さな OTf を少量用いることによりイオン伝導が促進されることも明らかにした。LiTFSA と  $Mg(TFSA)_2$  が 7:3 のモル比で構成される固溶体  $7LiTFSA+3Mg(TFSA)_2$  については、150 °C で固体状態を保ったまま  $0.5 \text{ mS cm}^{-1}$  という比較的高いイオン伝導性を示すことを明らかにした。

以上の結果は、カチオンの金属種に加え、アニオンの立体的な構造制御によりイオン伝導性のさらなる向上を示唆するものであり、本研究で新たに着目した分子固溶体が固体電解質材料として大きな可能性を有していることを示すものである。

## 2. 実施内容および成果の説明

### 1. 背景と目的

安全かつ小型軽量な二次電池の実現に向け、イオン伝導性に優れる固体電解質の実用化が期待されている。そのような固体電解質の候補として、セラミックス電解質に代表される無機固体電解質とポリマー電解質に代表される有機固体電解質が主に研究されてきた。セラミックス電解質は安定した骨格を持つことが特徴であり、この骨格中に形成された伝導パスを介してイオンが拡散する。そのため、目的とするイオンを選択的に拡散させることが可能である。一方、ポリマー電解質は高分子鎖のセグメント運動によりイオンを拡散させることを特徴とする。現状では、このセグメント運動の促進と十分なイオン伝導性の発現には加熱が必要であるが、有機系材料であるポリマー電解質は構造多様性に富むことから、その構造を変化させることでイオン伝導性の向上が図られている。

これに対し本研究では、セラミックス電解質に見られる伝導パスを介したイオン拡散とポリマー電解質のような構造多様性を両立した、新しい様式の固体電解質の開発を目指した。この目的を達成するために着目したものが、分子性アニオンを有する金属塩の固溶体である。サイズや構成元素、価数の異なる金属塩を用いて固溶体を合成することにより、イオン伝導に必要な空隙構造をその構造中に構築することを目論んだ。構造多様性に富む分子性アニオンを用いることにより、材料設計の自由度を大幅に高めるとともに、イオン伝導性の向上に向けた材料設計指針の構築を図ることとした。

### 2. 実験内容

以下の二つの項目に着目し、Fig. 1 に示した分子性アニオンを活用した二元系固溶体試料の合成を行った。得られた試料について、DSC 測定、粉末 XRD 測定、イオン伝導度測定を行い、構造とイオン伝導性の関係性を評価した。なお、塩 A と塩 B を  $x:y$  のモル比で混合したものを  $xA+yB$  と表す。

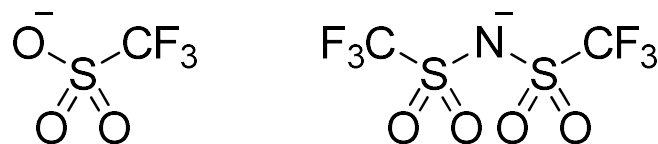


Fig. 1 本研究で用いた OTf アニオン(左)と TFSA アニオン(右)の構造

#### (1) TFSA アニオンを構成要素とするマグネシウム塩とリチウム塩からなる固溶体

以前に、我々は  $5[\text{N}(\text{CH}_3)]\text{TFSA}+5\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  の結晶構造解析を行った際、結晶格子中ではマグネシウムイオンに三分子の TFSA アニオンがキレート配位し一次元鎖構造をとるとともに、アンモニウムイオンはこの一次元鎖構造の空隙に遊離した状態となっていること

を明らかにしている。この結果から、我々はマグネシウムイオンをアニオン捕捉に利用することを着想し、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  をルイス酸として利用したリチウムイオン伝導性固溶体の開発を試みた。また、 $5[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{TFSA}]+5\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  の結晶構造を参考に、類縁体である  $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]$  と  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  との固溶体の合成も検討し、混合比に応じた固溶体の特徴の変化についても知見を蓄積することとした。

試料の合成は固溶対の一般的な合成法を参考に、 $\text{LiTFSA}$  と  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  を様々なモル比でとり、これを粉砕、混合した後、無溶媒条件で加熱し、得られた融液を室温下で放冷することにより行った。いずれの混合比においても生成物は白色固体として得られた。なお、試料への水分の混入を防ぐため、グローブボックスやシュレンクテクニックを用い、すべての作業をアルゴン雰囲気下で進めた。

## (2) 異種アニオンを有するリチウム塩とマグネシウム塩からなる固溶体

上の項目で合成した  $x\text{LiTFSA}+y\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  の構成要素のうち、アニオンの一部を  $\text{TFSA}$  アニオンと良く似た構成要素からなるとともに分子のサイズがおよそ半分とみなすことができる  $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^- (\text{OTf})$  に置換することを検討した。OTf アニオンの利用により、材料の構造中にイオン伝導を促進する空隙構造の導入とイオン伝導性の向上を図った。

## 3. 結果と考察

### (1)の項目について

$[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]$  と  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  モル比を 10:1, 8:2, 7:3, 2:1, 6:4, 5:5 とした固溶体を合成し、それぞれの DSC 測定、粉末 XRD 測定の結果を行った。その結果、この固溶体は  $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]$  モル比が 2:1 ( $2[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]+\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ )、5:5 ( $5[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]+5\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ ) のときに結晶性化合物が生じ、これらの結晶性化合物が電解質の母材として機能することが明らかとなった。例えば、上記の結晶組成から外れた 10:1 の試料 ( $10[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]+\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ ) は  $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]$  に  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  が固溶している。また、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  のモル比が 10:1 よりも若干高まり、8:2, 7:3 となった場合には ( $8[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]+2\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ ,  $7[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]+3\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ ) では  $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]$  と  $2[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]+\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  が固溶した試料となっていた。6:4 の試料 ( $6[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]+4\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ ) に関しては  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  と  $2[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)][\text{TFSA}]+\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  が固溶した形となっていた。ここで得られた試料を円盤状に加圧成型し交流インピーダンス測定を行ったところ、いずれも固体状態でイオン伝導性を示すことを確認した。また、ここでは、マトリックスとなる結晶性化合物自体のイオン伝導性が高いほど、そこに金属塩を添加して出来る試料も高い伝導性を示す傾向があることが示された。

この結果をもとに、LiTFSA と  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  からなる固溶体の合成を検討した。固溶体を合成する際の LiTFSA と  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  のモル比は 9:1, 8:2, 7:3, 2:1, 6:4, 5:5 の 6 種類とした。なお、原料として用いた LiTFSA,  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  は、それ自体がイオン伝導性を示すことはないことを確認している。DSC 測定、粉末 XRD 測定(Fig. 2)の結果から、合成した試料は以下の四種類に分類できることを見出した。

グループ A : LiTFSA をマトリックス構造とする試料

グループ B : グループ A とグループ C の中間状態の試料

グループ C :  $2\text{LiTFSA}+\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  をマトリックス構造とする試料

グループ D :  $5\text{LiTFSA}+5\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  をマトリックス構造とする試料

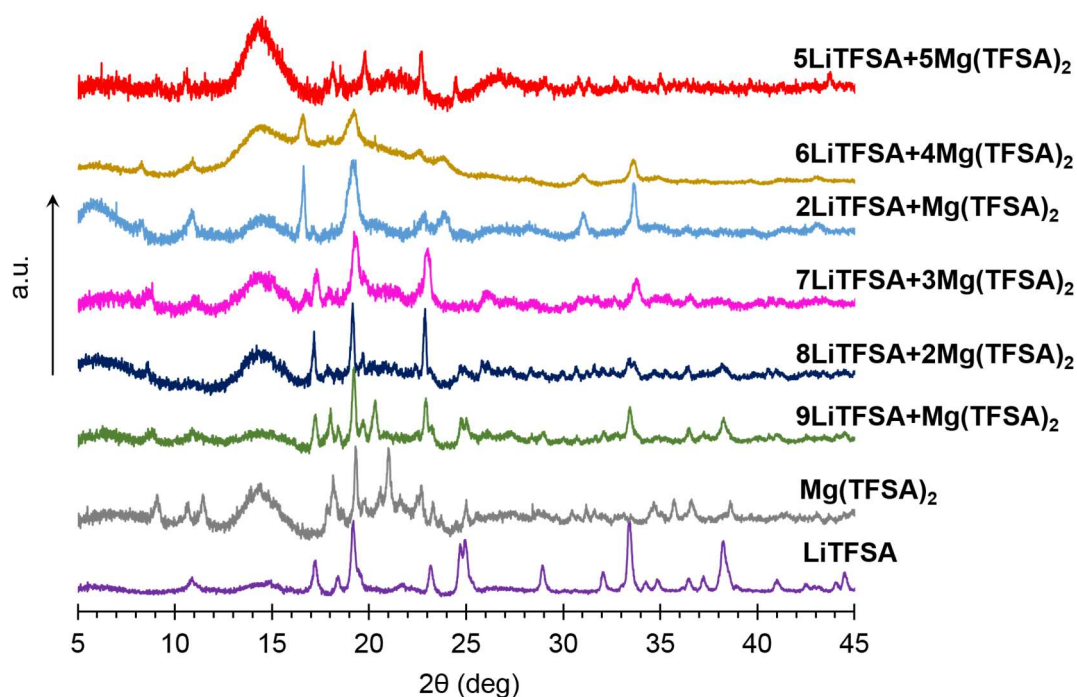


Fig. 2  $x\text{LiTFSA}+y\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  の粉末 XRD 測定結果

混合比を 2:1 ( $2\text{LiTFSA}+\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ ) , 5:5 ( $5\text{LiTFSA}+5\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ ) とした際に原料である Li(TFSA),  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  のいずれとも一致しない回折パターンを与える化合物を得た。この結果は、これらの組成で何らかの新規結晶性化合物が生じていることを示唆するものである。また、伝導度測定をおこなったところ、いずれの試料も固体状態、加熱条件下において比較的高いイオン伝導性を示した(Fig. 3)。特に高い特性を示した試料はモル比 6:4 ( $6\text{LiTFSA}+4\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ ) のものであり、その値は  $200\text{ }^\circ\text{C}$  で  $0.3\text{ mS cm}^{-1}$  であった。

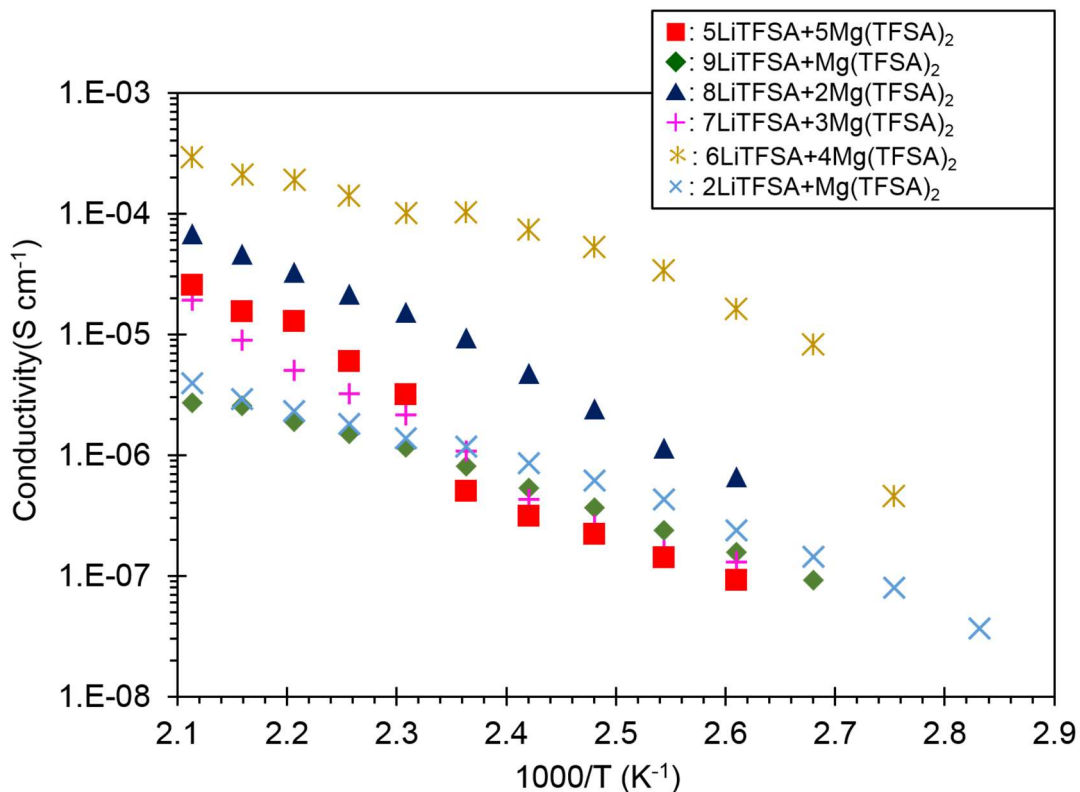


Fig. 3  $x\text{LiTFSA}+y\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  のイオン伝導度測定結果

## (2)の項目について

前項では、金属塩  $\text{LiTFSA}$ 、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  がいずれもイオン伝導性を示さないにもかかわらず、この二つの塩の固溶体は電解質としての応用も視野に入りうる程度に比較的高いイオン伝導性を示すことを明らかにした。この結果を参考に、固溶体におけるイオン伝導性の向上に向け金属カチオンの比を変えることによる欠陥の導入に加え、異種アニオンの導入によりイオン伝導性の向上を図った。今回は異種アニオンとして、 $\text{TFSA}$  アニオンと類似の構造を持つ  $\text{OTf}$  アニオンを採用した。この  $\text{OTf}$  アニオンは、Fig. 1 のように  $\text{TFSA}$  アニオンと類似の元素で構成され、かつ  $\text{TFSA}$  アニオンの約半分の長さを持つ。そのため、 $\text{LiTFSA}$  と  $\text{Mg}(\text{OTf})_2$  を混合することで、 $\text{LiTFSA}$  と  $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  を混合した際と同様の構造を維持したまま  $\text{OTf}$  アニオンによる欠陥が導入され、イオン伝導性が向上すると考えた。

$\text{LiTFSA}$  と  $\text{Mg}(\text{OTf})_2$  とのモル比は 9:1, 8:2, 7:3, 2:1, 6:4, 5:5 の六通りに変化させ、試料を合成した。先に示したように無溶媒条件にて原料を加熱し、融液とした後、室温まで冷却するという合成手順をとった。先に述べた  $x[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3][\text{TFSA}]_x+y\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  や  $x\text{LiTFSA}+y\text{Mg}(\text{TFSA})_2$  とは異なり、ここで得た試料の粉末 XRD 測定、DSC 測定からは混合比に応じた明瞭な回折パターンや相転移挙動の変化を確認することはできなかった。一方、イオン伝導度測定を行ったところ、いずれも固体状態で伝導性を示すとともに、7:3 のモル

比で合成した試料(7LiTFSA+3Mg(OTf)<sub>2</sub>)は 150 °C で 0.5 mS cm<sup>-1</sup>という、これまでに合成した試料のなかでも最も高いイオン伝導度を与えた(Fig. 4)。また、この試料については、イオン伝導度のみならず活性化エネルギーも比較的小さいことがわかる。この結果は、カチオンの金属種に加え、アニオンの立体的な構造を変化させることにより、より高いイオン伝導性を示す電解質材料が得られる可能性があることを示す結果といえる。

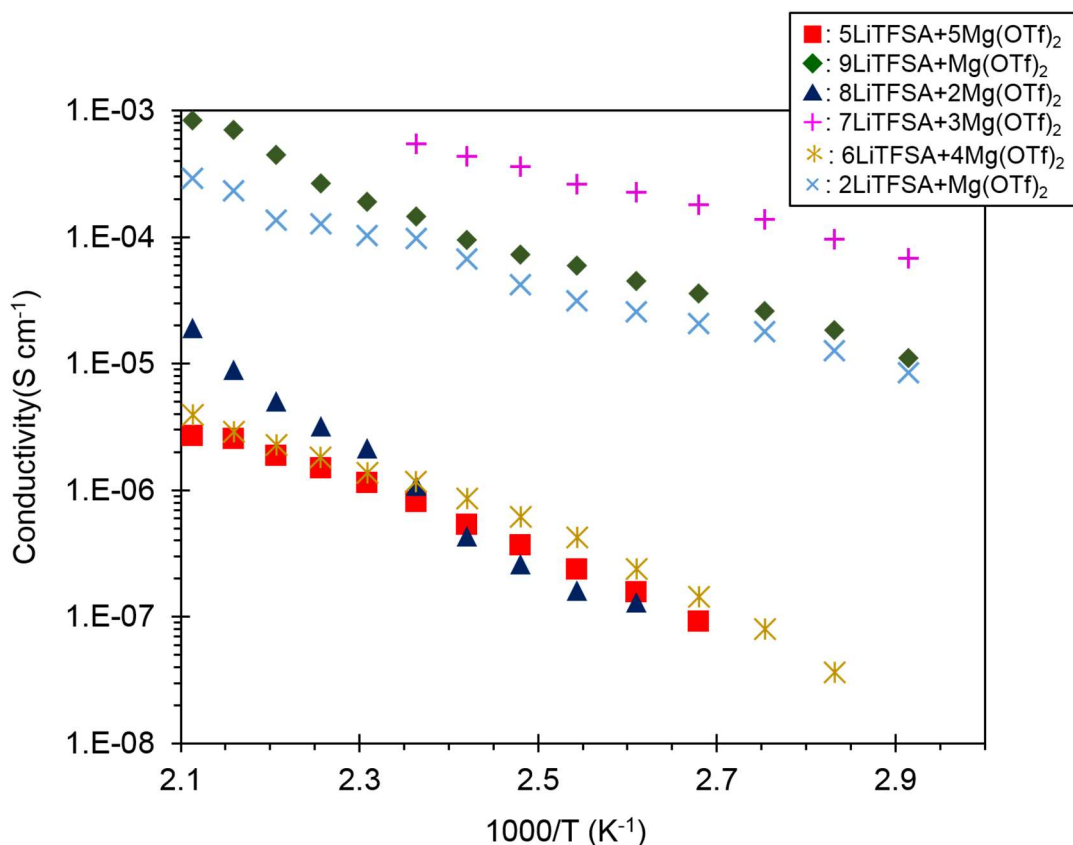


Fig. 4 xLiTFSA+yMg(OTf)<sub>2</sub> のイオン伝導度測定結果

### まとめ

以上の結果から、分子性アニオンを持つ金属塩を構成要素とした固溶体は、新たな固体電解質として極めて有望であるという結果を得た。このような固溶体の合成については、構成要素の選択肢、組み合わせが膨大に考えられることから、材料設計の自由度が極めて高い。今後は、用いる金属種やアニオンの構造を多彩に変化させることにより、より特性向上に向けた設計指針を構築し、二次電池の動作を可能にする固溶体電解質の開発に展開することを目指す。