

《様式B》

研究テーマ 「Li 金属負極保護層としての高イオン導電性有機・無機複合固体電解質の創製」

研究責任者 所属機関名 三重大学工学研究科

官職又は役職 助教

氏 名 田港 聡 メールアドレス taminato@chem.mie-u.ac.jp

共同研究者 所属機関名

官職又は役職

氏 名

(令和元年度募集) 第 32 回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000 字程度)

※産業技術として実用化の可能性や特許出願 (予定も含む) の有無についてもご記載ください。

本研究では、高容量 (約 3860 mAh g⁻¹) , 低電位 (-3.045 V vs. S.H.E.) な Li 金属を用いた高エネルギー密度二次電池に向けて、高イオン導電性、高密着性の有機・無機複合固体電解質保護層を創製し、Li 金属に積層して Li 金属複合負極を作製することを目指した。本助成期間においては、主に Li 金属複合負極用のポリマー・無機複合固体電解質膜の作製を実施した。無機材料の中でもケイ素に着目した。C-C 結合と比べ Si-O 結合は結合エネルギーが高く、Li の析出溶解反応における体積膨張収縮に対して高い安定性が期待出来る。そこで、柔軟性を持つポリマー材料と高い機械的強度を持つ Si-O 結合を掛け合わせた高い安定性と密着性を有する複合固体電解質膜の開発を検討した。

モノマーとして、四官能性のテトラエトキシシラン (TEOS) を、架橋剤としてポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた。架橋反応は、触媒を添加したモノマーと架橋剤の混合溶液を攪拌し、加熱することで膜状の固体を作製した。モノマーと架橋剤の混合比を変えて固体電解質膜を作製した。機械的強度を調べるために弾性率を評価し、イオン導電性を交流インピーダンス測定から評価した。イオン導電率評価時の電解液には、1 mol dm⁻³ の LiFSI/DME を用いた。

作製した固体電解質膜の弾性率を評価した結果、TEOS と PDMS を架橋した膜 (TEOS-PDMS) は最大で約 900 kPa を示した。C-C と C-O 結合のみから形成されるポリエチレンオキシド系の固体電解質膜 (約 400 kPa) と比べて高い弾性率を示した。このことから、Si-O 結合を含むことにより、ポリエチレンオキシド系と比べて弾性率が

高くなることを実験結果として得ることに成功した。また、PDMS 混合量の増加に伴い弾性率が増加することが分かった。イオン導電率測定の結果、TEOS-PDMS は 20 °C で $1.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-2}$ の導電率を示した。ポリエチレンオキシド系の膜と同程度であった。

リチウム析出反応時の形態観察を行った結果、析出前後で比べて固体電解質膜の構造に変化が見られた。リチウム析出後は、膜形状を有しておらず、表面に空隙が多く観察された。このことから、 10 mAh cm^{-2} の析出時の体積膨張により、固体電解質膜が破壊されたと考えられる。この理由として、強度が析出反応の体積変化に対応できなかったことが挙げられる。また、析出前の微細構造観察から膜が均一かつ平滑に作製できていない部分が見られたことから、不均一な領域において強度が弱い部分が存在する事が考えられる。均一なポリマーの製膜が今後の課題であることを明らかにした。今回得られた課題を改善することで Li 析出反応時の体積変化に対応可能となり、固体電解質保護層として電解液との過度な接触低減による不純物との副反応や、機械的強度による物理的押さえ込みによるデンドライト形成の抑制が期待できる。

2. 実施内容および成果の説明 (A 4 で、5 ページ以内)

1. 研究背景

地球環境保全、エネルギーの効率化のために電気自動車 (EV) が注目されている。EV がガソリン自動車並みの航続距離を持つためには、重さ、体積は維持しながら数倍以上エネルギー密度を高める必要があり、本質的な解決のためには新規な電池系の開発が必須である。高エネルギー密度を実現する新規電池系には、水溶液系、有機電解液系 Li 空気二次電池や Li 硫黄二次電池などの金属 Li 負極を用いた電池系が挙げられる。本電池系の大きな課題は、電解液中に混入する水分、CO₂ などの不純物と Li 金属負極との副反応や、不安定な有機電解液の分解による不均一な Li 析出 (デンドライト形成) のため、寿命が短いことである。そのため、副反応を誘発する化学種の透過や接触を抑制でき、かつ Li 金属に安定な固体電解質と Li 金属との界面を形成することが出来れば保護層として機能し、負極における不純物との副反応やデンドライト形成を抑制できると考えられる。固体電解質としてはガーネット型の無機固体、ポリエチレンオキシド系ポリマーなどが挙げられるが、無機固体は Li 金属との界面の接触性が乏しく、ポリエチレンオキシドはイオン導電率が室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ と低い等の問題があり、いまだ最終的な答はない (*H. Yamada, et al., J. Electrochem. Soc., 164, A666 2017.*; など)。そこで本研究では、高イオン導電性、高密着性、高安定性の有機・無機複合固体電解質保護層を創製し、Li 金属に積層して Li 金属複合負極を作製することを目指した。本助成期間においては、主に Li 金属複合負極用のポリマー・無機複合固体電解質膜の作製を実施した。無機材料の中でも比較的 Li 金属に安定なシリカに着目した。C-C 結合の結合エネルギーは 356 kJ/mol, Si-O 結合は 444 kJ/mol と Si-O 結合は結合エネルギーが高いため固体電解質膜において高い機械的強度が期待でき、Li の析出溶解反応における体積膨張収縮で破れないことや、デンドライト形成を物理的に抑制でき、固体電解質膜に高安定性をもたらす可能性がある。そこで、柔軟で密着性の良いポリマー材料と高い結合エネルギーを持つ Si-O 結合を掛け合わせた高密着・高安定性を有する複合固体電解質膜の開発を検討した。

2. 実験

図1に本研究で使用したモノマーと架橋剤の構造式、および架橋反応により作製した有機・無機複合固体電解質における分子鎖のイメージ図を示す。モノマーとして、四官能性のテトラエトキシシラン

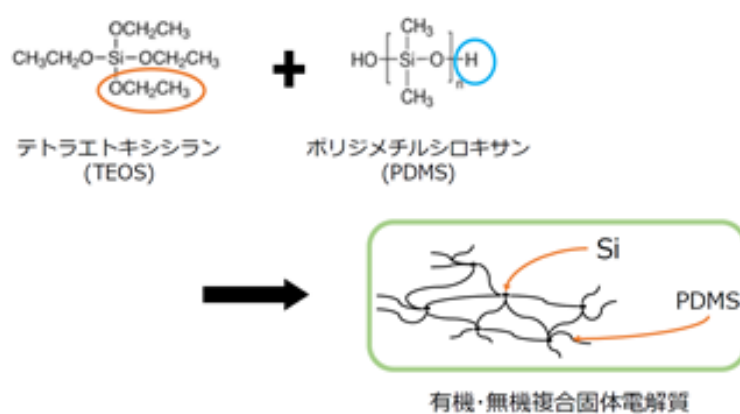


図1 本研究で使用したモノマーと架橋剤の構造式と作製した有機・無機複合固体電解質の模式図。

(TEOS) を、架橋剤としてポリジメチルシロキサン

(PDMS) を用いた。架橋反応

は、触媒を添加したモノマーと架橋剤の混合溶液を攪拌し、加熱して膜状の固体を作製した。モノマーと架橋剤の混合比を変えて固体電解質膜を作製した。作製した固体電解質膜の機械的強度を調べるために熱機械分析装置を用いて室温で弾性率を評価した。イオン導電性は、固体電解質膜を Cu 電極で挟み交流インピーダンス測定から評価した。イオン導電率測定は、固体電解質膜にエーテル系電解液を添加して評価した。また、リチウム析出反応時の固体電解質膜の形態観察を行った。Cu 電極上に固体電解質膜を被覆した電極について、 10 mAh cm^{-2} の (およそ $50 \mu\text{m}$ 厚) リチウム析出反応を実施し、析出後の電極表面を走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 結果と考察

図2に作製した固体電解質膜の弾性率を示す。比較として二官能性の Si 系モノマーを使用して作製した固体電解質膜の結果もあわせて示した。TEOS と PDMS を架橋した膜 (TEOS-PDMS) は、架橋剤である PDMS の含有量が増えるにつれて単調に増加し、TEOS : PDMS

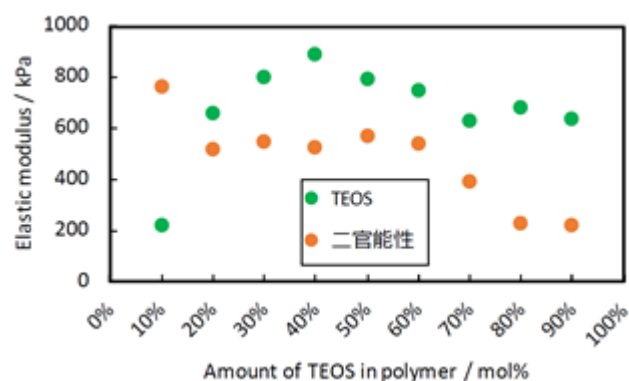


図2 作製した固体電解質膜における弾性率の組成依存性。

= 40 mol% : 60 mol%の組成比において極大値の約 900 kPa を示した. このことから, 架橋密度の増加 (PDMS 混合量の増加) に伴い弾性率が増加することが分かった. 60 mol%以上 PDMS を含有することで急激に弾性率が減少した. また, 二官能性のモノマーを使用した固体電解質膜や C-C と C-O 結合のみから形成されるポリエチレンオキシド系の固体電解質膜 (約 400 kPa) と

比べて高い弾性率を示した. このことから, 架橋点が多いこと, Si-O 結合を含むことにより, 弾性率が高くなることを実験結果として得ることに成功した. イオン導電率評価のために交流インピーダンス測定を行った結果, ナイキスト線図よりイオンブロッキング挙動に由来する直線的なプロット得られた. 温度を上げて測定すると, 電解質膜の抵抗に由来する値が小さくなることが分かった. 図 3 に作製した固体電

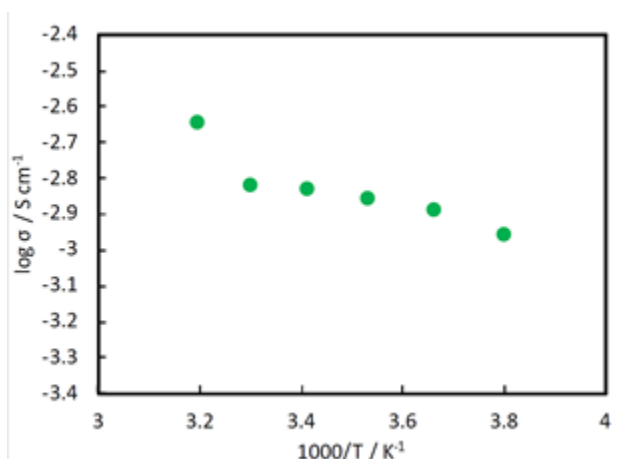


図 3 作製した固体電解質膜 (TEOS : PDMS = 40 mol% : 60 mol%の組成比) におけるイオン導電率の温度依存性.

解質膜 (TEOS : PDMS = 40 mol% : 60 mol%の組成比) のイオン導電率の温度依存性を示す. TEOS-PDMS は 20 °C で $1.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示し, 固体電解質膜として比較的高いイオン導電率を示した. 二官能性の Si 系モノマーを使用して作製した固体電解質膜のイオン導電率は 20 °C で $0.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ とおよそ半分程度の値であった. 以上の検討から, 四官能性の TEOS をモノマーとすることで, 比較的高いイオン導電率で弾性率が高く歪みづらい固体電解質膜を作製することに成功した.

続いて, 作製した固体電解質膜 (TEOS : PDMS = 40 mol% : 60 mol%の組成比) を Cu 電極上に被覆して作用極とし, 対極を金属 Li 電極とした二極式電気化学測定セルを組んで Cu 電極上でのリチウム析出反応時における固体電解質膜の形態観察を行った. 図 4 に 10 mAh cm^{-2} の (およそ 50 μm 厚) リチウム析出反応前後における固体電解質膜表面の SEM 画像を示す. 析出前後で比べて固体電解質膜の表面構造に変化が見られた. リチウム析出前は, コントラストに差は確認されず, 固体電解質膜表面に目立った凹凸が無く平滑であることが分かった. 一方リチウム析出後は, 膜形状を有しておらず, 表面に空隙が多く観察された. このことから, 10 mAh cm^{-2} の析出時の体積膨張により,

固体電解質膜が破壊され、一部析出した粒状のリチウムが観測されたと考えられる。この理由として、分子鎖の長さ由来する膜強度が析出反応の体積変化に対応できなかったことが挙げられる。また、分子レベルにおいて架橋が均一に進行せずに、架橋密度が小さく強度が弱い領域が存在するために膜が破壊されたことも一因として考えられる。架橋反応により形成する網目構造のサイズや分布を調べ、均一なポリマーの製膜を行うこと、モノマーの分子量で網目サイズを制御して強度を改善することが今後の課題である。今回得られた課題を改善することでLi析出反応時の体積変化に対応可能となり、固体電解質保護層として電解液との過度な接触低減による不純物との副反応や、機械的強度による物理的押さえ込みによる dendrite 形成の抑制が期待できる。

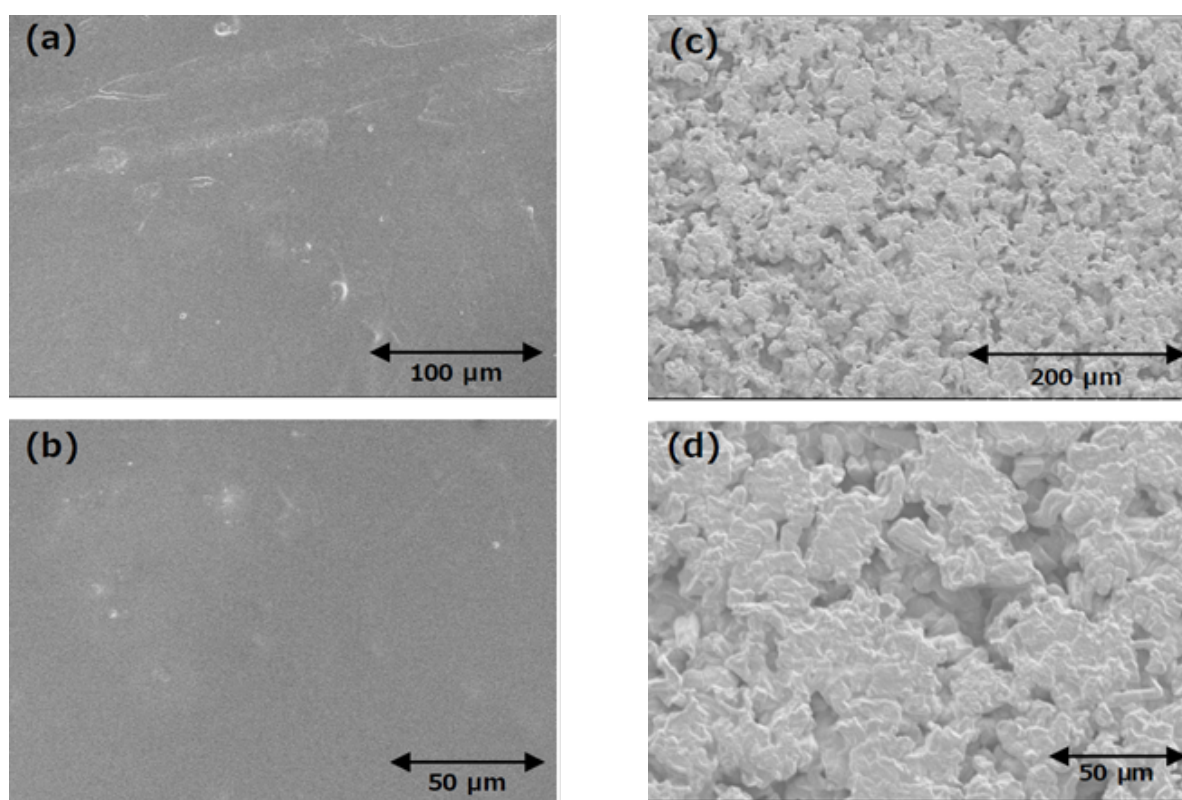


図4 リチウム析出反応前後における固体電解質膜表面のSEM像。(a,b)析出前、(c,d)析出後。

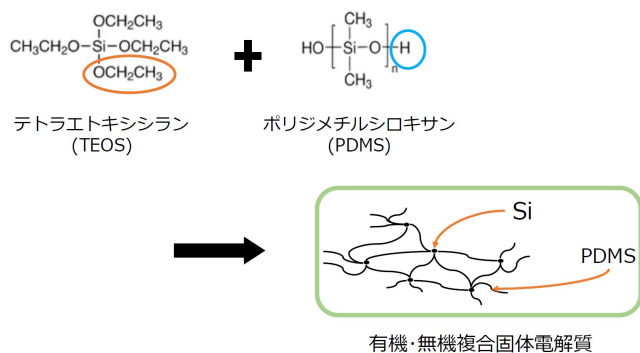


図 1 本研究で使用したモノマーと架橋剤の構造式と作製した有機・無機複合固体電解質の模式図

