

高分子固体電解質と $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 電解質の複相化および熱的・電氣的検討

Hybridization of PEO-based polymer electrolyte and $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ inorganic electrolyte, and their thermal and electrochemical properties

早野 達也¹⁾, 加藤 優輝¹⁾, 平岡 紘次¹⁾
指導教員 関 志朗¹⁾

1) 工学院大学 先進工学部 環境科学科 電気化学研究室

近年、電気自動車や再生可能エネルギー用の蓄電池として全固体型リチウム二次電池が注目されている。全固体電池の電解質層には、従来高分子および無機系の材料を単一で用いるが、これらを複相化することで双方の利点を活かした電解質の作製を行った。作製した電解質を、熱的・電氣的検討を行った結果、無機系電解質を複相化することにより、イオン伝導率が向上するといった結果が得られた。

キーワード：全固体電池，複相型固体電解質，イオン伝導度，高分子電解質，無機電解質

1. 緒言

リチウムイオン電池 (LIB) は、放電したエネルギーを、充電を行うことにより再び使用することができる二次電池である。起電力は約 4V であり、他の二次電池の起電力 (ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池は 1.3V、鉛蓄電池は 2V) と比べて高い起電力を示し、エネルギー密度が高いことが特徴である。エネルギー密度が高いことにより、小型で軽量のバッテリーを作ることが可能であり、現在 LIB は、スマートフォンやパソコン、小型ゲーム機、モバイルバッテリーなどに用いられている。また、大型、大容量の LIB を用いた、電気自動車や再生可能エネルギーの受給調整電源まで用途が広がっているが¹⁾、現在普及されている LIB は電解質に可燃性の有機溶媒を用いており、引火性や発火の可能性があるため、安全性の向上が必要とされている。そこで、全固体電池は難燃性の電解質を用いることにより LIB に比べて安全性が向上すると期待され、全固体電池への適用を目的とした難燃性の固体電解質の開発が期待されている。

全固体電池に用いられる電解質には主に無機系と高分子系を用いた固体電解質の研究が行われている。無機系固体電解質は、高分子系に比べてイ

オン伝導が比較的高いという点があるが、電解質の粒界間で発生する粒界抵抗がみられる。また、無機系固体電解質は、硫化物系と酸化物系の 2 種類あり、硫化物系は、酸化物系に比べてリチウムイオンの導電率が高いが、大気中に暴露すると有毒な硫化水素が発生するため危険である。酸化物系は、硫化物系に比べてリチウムイオン導電率は劣るが、化学的に安定性が高いため安全である。

一方、高分子系固体電解質は、無機系に比べてイオン伝導率が劣るが、柔軟性であるため電極との界面形成が容易であることや、粒界抵抗が生じないといった点がある。

本研究では、高分子固体電解質と無機系電解質を複相化することにより双方の利点を活かした固体電解質の作製を行い、ガラス転移温度、イオン伝導率の温度依存性について検討を行った。

高分子電解質としてはポリエチレンオキサイド系マクロモノマー TA-210 (第一工業製薬)、無機系固体電解質として酸化物系の $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO、豊島製作所) を用いた。また LLTO は、cubic,tetra の結晶構造を有しているため 2 つの結晶構造についてそれぞれ検討を行った。

2. 実験

アルゴン雰囲気グローブボックス内で EO:PO=8:2 のモル比であるマクロモノマー TA-210(第一工業製薬)に LiTFSa を [Li]/[O]=0.1 となるように秤量し溶解させ、LLTO (cubic・tetra) の重量比がそれぞれ、1, 3, 5, 10wt% となるようにそれぞれ複相化を行い、そこに光重合開始剤 (DMPA)、アセトニトリルを溶解させ、ホットスターラーにて 10h 攪拌(40°C, 80rpm)した。その後、真空乾燥によりアセトニトリルを揮発させた。この試料をガラス板にキャストし、テフロンスペーサーを用いて、2 枚のガラス板に挟み込み四方をクリップで固定し、ガラス板に挟んだ試料に 5 分間 UV 照射を行うことによるラジカル共重合により複相固体電解質の作製を行った。

作製した電解質を、グローブボックス内で円盤状に打ち抜き、ステンレス製のセルに封入し、複素インピーダンス測定を行い伝導率を求め、その温度依存性を解析した。また、Al 製の密閉パンに封入し、示差走査熱量計(DSC)を用いてガラス転移温度(T_g)を調べた。

3. 結果及び考察

作成した電解質の外観写真を Fig.1 に示す。高分子電解質と LLTO 電解質を複相化することにより白色に変化し、均一に分散が起こっていることを確認した。

複素インピーダンス測定から求めた各複相率におけるイオン伝導率の温度依存性を Fig.2 に示す。その結果、LLTO(cubic)の複相化によりイオン伝導率の向上がみられた。また、LLTO(cubic)の複相率 10wt% において 30°C では、イオン伝導率は 0wt% 時に比べて約 2 倍の高い値を示した。このことより、高分子の運動性の向上や Li^+ の輸送性が変化したと考えられる。加えて、DSC による T_g を調べた結果、複相化による変化が確認され、固体電解質自身の運動性に変化が生じている可能性が示唆された。

4. 結言

本研究では、高分子固体電解質と無機系固体電解質の複相化を行い複相型電解質の作製を行い、ガラス転移温度、イオン伝導率の温度依存性について調べた。その結果、各重量比において伝導率の温度依存性を示した。また、DSC の結果から複相化することにより T_g は変化した。

参考文献

- 1) 日立製作所 プレスリリース;高耐熱全固体リチウムイオン二次電池の基礎技術を開発 p. 1.



Fig.1 複相電解質の外観写真。

(左)LLTO(cubic) 0wt%、(右)LLTO(tetra)10wt%

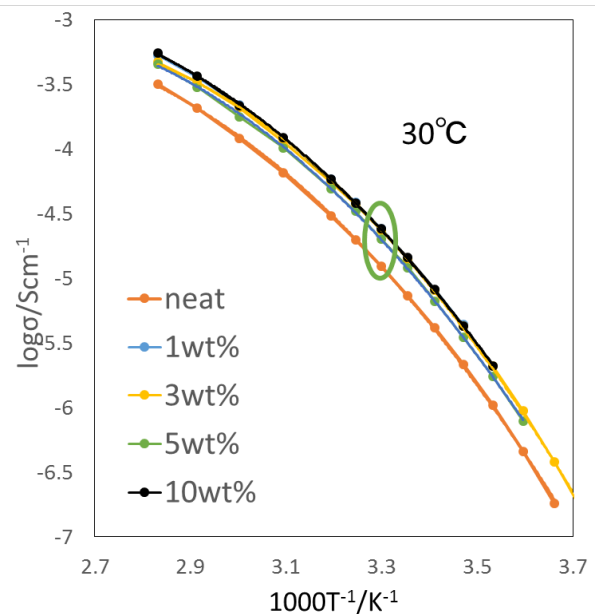


Fig.2 LLTO(cubic)複相電解質のイオン伝導率。