

分子内相分離を利用した物理架橋型高分子固体電解質の創製及び特性評価

Preparation and Evaluation of Physically Cross-linked Solid Polymer Electrolytes Using Intramolecular Phase Separation

電気環境化学研究室

大橋 秋桜

指導教員 関 志朗, 研究協力者 高橋圭太郎, 大竹祐衣, 阿部遼

工学院大学 先進工学部 環境化学科

キーワード: 相分離, 物理架橋, 高分子固体電解質, 全固体電池

1. 緒言

現在広く使用されているリチウムイオン電池は可燃性の有機電解液が使われており、安全性が懸念される。そこで、電解液の固体化により安全性の向上を図った固体電解質が注目を集めている。固体電解質の中でも高分子固体電解質は、加工成形性や柔軟性を持つが、室温でのイオン伝導度が低い課題がある。^[1]そこで本研究では、高いイオン伝導性と熱安定性及び機械的強度を両立する物理架橋型高分子固体電解質を提案する。物理架橋による高分子固体電解質の創製は、実用化の際の電池作製プロセスの簡易化に寄与すると期待される。本研究では、分子内相分離を利用した物理架橋型高分子固体電解質の性能評価のために、物性及び電池特性を評価する。

2. 方法

電解質塩として $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSA) を、高分子としてイオン伝導を担うエーテル基を側鎖に持つイオン伝導部と物理的に凝集する架橋部を同一分子内に持つ材料: Fig.1 を、溶剤にアセトニトリルを其々使用した。Ar 雰囲気下のグローブボックス内で、 $[\text{Li}]/[\text{O}] = 0.050 \sim 0.250$ になるように調製、攪拌したのち、ガラス板の上に滴下して 12 時間以上静置した。その後 100 °C に保持した状態で 1 時間静置することでアセトニトリルを留去した。

膜厚をスペーサーで規定した後に、上から重りを 1 時間置くことで高分子固体電解質膜を作製した。作製した電解質膜は、熱重量測定 (TG-DTA)、示差走査熱量分析 (DSC) により熱安定性、AC インピーダンス法によりイオン伝導性、CV 測定により Li の溶解/析出特性、LSV 測定により酸化還元特性を其々評価した。

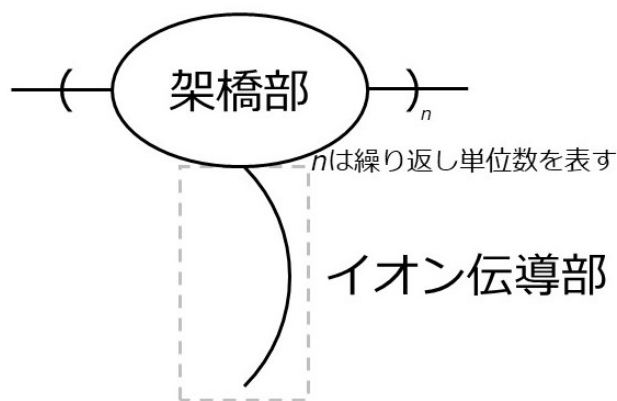


Fig.1 提案する高分子構造のコンセプト。

3. 結果及び考察

Fig.2 に DSC 測定による熱安定性評価の結果を示す。すべての電解質において、高分子の軟化に起因する吸熱ピークが出現した。このピークの出現温度は、 $[\text{Li}]/[\text{O}] = 0.167$ 付近までは、塩濃度の増加に伴い上昇した。これは、エーテル酸素と Li カチオンの擬似的架橋点密度が増加し、高分子中の自由体積が減少したことが理由と考えられる。

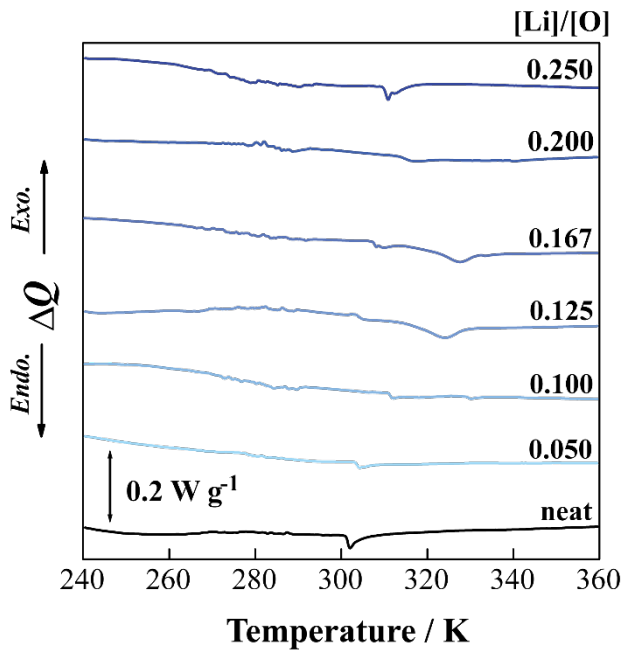


Fig. 2 物理架橋型高分子固体電解質の DSC 曲線.

Fig. 3(a)に昇温過程における高分子固体電解質のイオン伝導度の温度依存性、(b)に 303 K におけるイオン伝導度の塩濃度依存性を示す。[Li]/[O]=0.250 の電解質において、温度依存性が最も高い。また、塩濃度の増加により約 10 倍のイオン伝導度の上昇が確認された。低濃度域では、架橋した高分子中に Li カチオンが捕捉されることにより、イオン輸送に参与する Li カチオンが減少したと考えられる。また、303 K において、[Li]/[O]=0.200 の電解質が最も高いイオン伝導度を示した。これは、一般的に使用されている化学架橋型ポリエーテル系高分子固体電解質と同等の値である。[Li]/[O]=0.200 以上の電解質において、エーテル酸素に対する Li カチオンが過剰となり、擬似的架橋点密度が飽和することにより、Li カチオンの輸送機構が変化したためと考えられる。

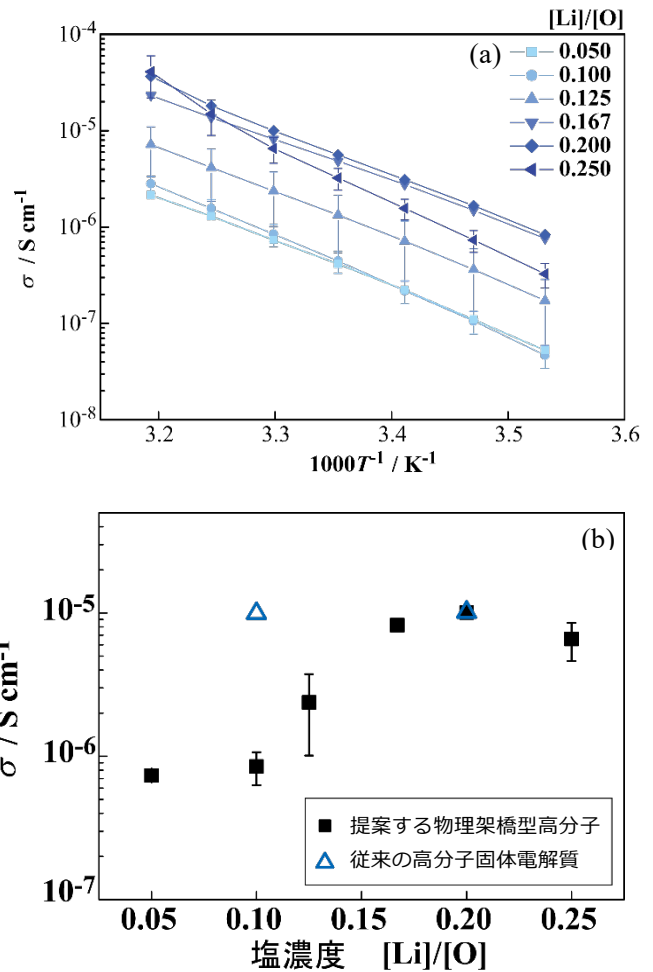


Fig. 3 高分子固体電解質のイオン伝導度の (a)温度依存性、及び (b)303 K における塩濃度依存性.

4. 結言

物理架橋型高分子固体電解質の基礎物性及びイオン輸送特性を評価した。塩濃度の上昇に伴い、高分子固体電解質が軟化する温度の上昇が確認され、エーテル酸素と Li カチオンの配位の増加が示唆された。また、303 K においてイオン伝導度は、塩濃度と共に上昇する傾向にあり、[Li]/[O]=0.200 の時に最大のイオン伝導度を示した。発表当日は、高分子固体電解質の電気化学的特性についても併せて報告する。

参考文献

[1] 渡邊正義, 電気化学および工業物理化学, 65(11), 920-925, (1997).