

# MATERIAL STAGE

## 巻頭

日本の資源循環政策とバイオプラスチックをめぐるイノベーションへの期待

## 特集

自動車電動化に向けた次世代電池用電解質材料の開発事例

海洋生分解性プラスチック開発, 評価の最前線

VOC規制の概要と低減化の取り組み事例

6

2021 ◆ Jun

# 高イオン伝導性分子結晶電解質の開発と、高い成形性を活用した全固体電池の作製

守谷 誠 静岡大学 学術院理学領域 講師  
一杉 太郎 東京工業大学 物質理工学院 教授

## 1 固体電解質の分類

地球規模での二酸化炭素排出量削減が求められるなか、安全性とエネルギー密度に優れる全固体電池は次世代蓄電池の有力な候補として大きな注目を集めている。全固体電池の実現には、リチウムイオンを高速に拡散させる固体電解質の開発が欠かせない。そのため、過去数十年間にわたり、セラミックス（結晶性無機物）、ガラス（非晶質無機物）、ポリマー（非晶質有機物）を主な対象とした固体電解質に関する研究が産学において精力的に行われてきた<sup>1)</sup>。

しかし、全固体電池の実用化や普及には様々な課題が残されている。例えば、セラミックス電解質では、伝導パスを介した極めて高いリチウムイオン伝導性を示す物質が見出されているが、試料が粉体として得られるために、現行のリチウムイオン電池量産プロセスが適用できない。そのため、セラミックス電解質を用いた全固体電池では、簡便で低コストな電池量産プロセスの構築が強く望まれている。一方、ポリマー電解質は有機物特有の適度な柔軟性や高い成形性を有するため、全固体電池の製造にロールツーロール法を適用することが可能という特長を持つ。しかし、室温から低温域におけるポリマー電解質の特性が十分ではないことから、ポリマー電解質を用いた全固体電池では動作時に加熱を要することが課題となっている<sup>2)</sup>。

このような背景を踏まえ、我々のグループでは、既報の固体電解質材料とは一線を画す新たな固体電解質の候補として結晶性有機物に注目してきた（図1）。結晶性

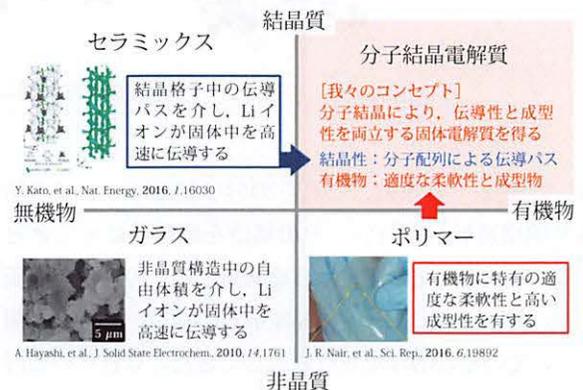


図1 既報の固体電解質と我々が注目している分子結晶電解質

有機物の特徴は、構成要素となる有機基質が結晶格子中で規則正しく配列した構造を有する点にある。この規則的配列を利用し、格子中にイオン伝導パスを構築することにより、有機物特有の適度な柔軟性と、セラミック電解質のような高速イオン伝導を両立する固体電解質材料を開発することが、我々の目指すところである。

## 2 分子結晶電解質の設計指針

我々は、結晶性有機物の構成要素として構造多様性に富むことを特徴とする小分子とリチウム塩（主に  $\text{Li} \{ \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 \}$ （以下、LiTFSAと表記））の組合せからなる種々の分子結晶を作製し、固体電解質としての展開を試みてきた（図2）。その結果、リチウム塩と小分子との自己集積化と結晶化を利用することにより、イオン伝導パスを格子中に有する様々な分子結晶を得ることに成

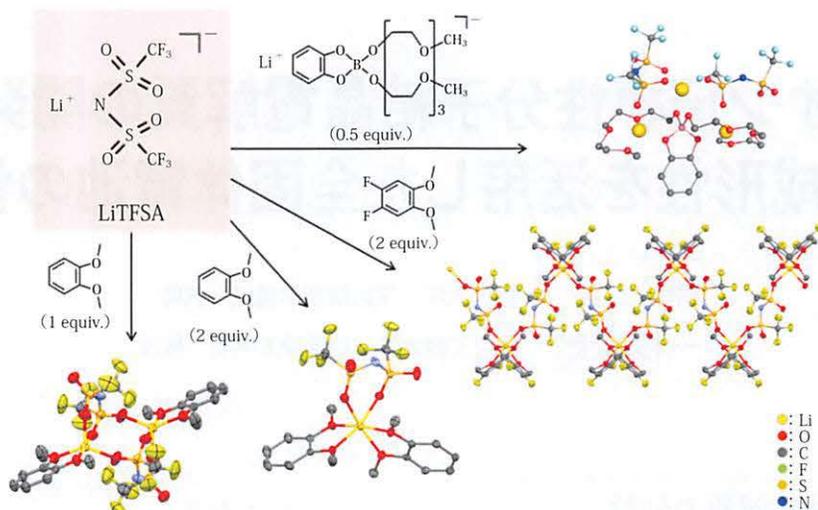


図2 我々が開発してきた分子結晶電解質の例

功してきた<sup>3,4)</sup>。また、これらの分子結晶について単結晶X線構造解析を行い、その構造を明らかにするとともに、各種電気化学測定から電解質としての特性を評価することによって、分子結晶電解質の構造-物性の相関についての基礎的な知見を収集してきた。これらの検討を通し、分子結晶電解質の特性向上には下記の三項目が重要であることを見出してきた。

- Li-Li 間距離の短縮
- 空き配位座の存在
- Li 周辺の相互作用の低減

この知見を踏まえると、分子結晶電解質の特性を向上させるには、サイズが小さく多点配位能を有する構成要素を用い、Li-Li 間距離を短縮させながら空き配位座を格子中に配置することが望ましいと考えられる。また、リチウムイオンと伝導パスの間の相互作用低減については、リチウムイオンが Hard Soft Acid Base (HSAB) 則において硬い酸に分類されることから、ソフトな塩基に分類される官能基を用いて伝導パスを構築することが有効であると推測される。

### 3 高イオン伝導性分子結晶 Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>

上で挙げた特性向上に向けた三項目を満たす構成要素として、我々は、Li {N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>} (以下、LiFSA と表

記) とスクシノニトリル (以下、SN と表記) に注目した (図3)。FSA アニオンは、これまで我々が用いてきた TFSA に比べてサイズが小さく、一方で TFSA と同様に複数のスルホン基を有する。そのため、Li-Li 間距離の短縮と空き配位座の提供という両面で有望な構成要素として選択した。また、SN は HSAB 則においてエーテルやアミンに比べてソフトな塩基として分類されるニトリルを有することから選択した。なお、分子結晶の構成要素に低沸点の有機分子を用いると、加熱条件下において有機分子の脱離が進行し、分子結晶が分解してしまう (多くの場合、リチウム塩が回収される)。そのため、各種あるニトリルの中でも、沸点が高く、サイズも小さいという点に注目し、ジニトリルである SN を用いることとした。

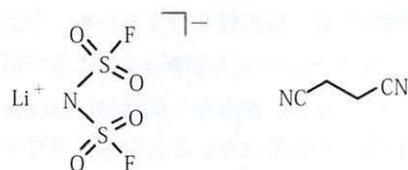


図3 LiFSA (左) とスクシノニトリル (右)

この LiFSA と SN をアルゴン雰囲気下においてモル比 1 : 2 で混合し、均一な融液となるまで加熱した後

に、室温まで冷却することにより、Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>を無色透明の単結晶として得た。Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>の結晶構造は、単結晶X線構造解析により明らかにした。その結果、Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>の格子中ではダイヤモンド構造によく似た三次元骨格がLiイオンとスクシノニトリルによって形成されており、その空隙中にFSAアニオンが存在する構造であることを確認した(図4)<sup>5)</sup>。なお、以前に横浜国立大学の獨古らによってもLi(FSA)(SN)<sub>2</sub>に関する結晶構造解析は検討されており、予備的な結果として、今回我々が報告した構造とよく似た原子配列が報告されている<sup>6)</sup>。

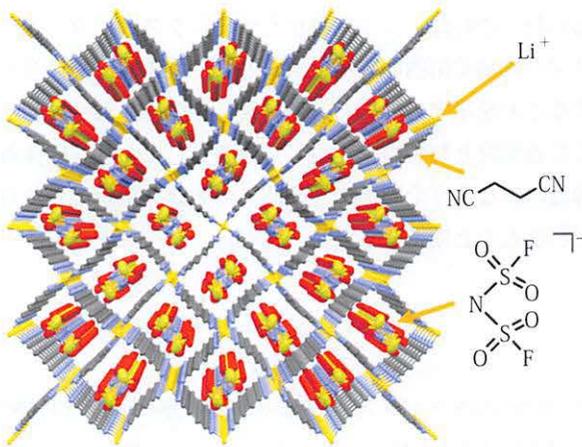


図4 単結晶X線構造解析の結果

Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>の結晶状態におけるイオン伝導性は、Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>の単結晶を粉砕し、得られた粉末を加圧成型することによって得たペレットについて、交流インピーダンス測定を行うことにより評価した。その結果、Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>は30℃で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、-20℃においても $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ という高いイオン伝導性を示すことを確認した(図5)<sup>5)</sup>。アレニウスプロットの傾きより求めたイオン伝導の活性化エネルギー( $E_a$ )は $28 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。この値は、これまでに我々が合成した分子結晶の中で最も小さな値である。さらに、ポリマー電解質における輸率測定の手法<sup>7)</sup>を参考に、リチウム箔を電極として交流インピーダンス測定と直流分極測定を行うことによりリチウムイオン輸率( $t_{\text{Li}^+}$ )を算出したところ、0.95という極めて高い値が得られた。

この活性化エネルギーとリチウムイオン輸率の値は、既報の硫化物系セラミックス電解質<sup>8)</sup>(例えば $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ :  $E_a = 24 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $t_{\text{Li}^+} = 1.0$ )に匹敵する値である。また、最近報告された、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のイオン伝導性を示す分子結晶( $\text{LiCl}[(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}]$ )<sup>9)</sup>と比較しても、今回得られたLi(FSA)(SN)<sub>2</sub>は室温と同程度、-20℃以下の低温域では100倍程度高い伝導度を示している。分子結晶電解質において、40℃から-30℃という広い温度範囲でこのように高い特性が得られたことは、前述の材料設計指針が有効であり、無機材料における固体化学の考え方を導入することによりさらなる高イオン伝導性の実現が可能であることを示唆している。実用面では、分子結晶電解質を利用した、低温で動作可能な全固体電池への期待が高まる。

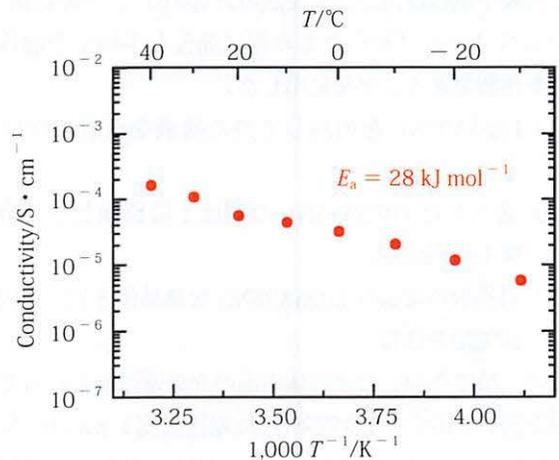


図5 イオン伝導度測定の結果

#### 4 分子結晶の融解-凝固による全固体電池の作製

我々が以前に報告してきた分子結晶の多くは、有機分子を構成要素とすることから、加熱条件下で融解するという特徴を有する。これを参考にLi(FSA)(SN)<sub>2</sub>について、示差走査型熱量測定と視認により相転移挙動を調べたところ、融点(59.5℃)以上に加熱すると結晶が融解し、無色透明の粘性の高い液体となることを確認した。また、この融液を室温まで冷却すると、結晶化が進行することも明らかにした。粉末X線回折測定から、この融液の

固化によって得られた試料では、図4で示したダイヤモンド状の三次元骨格構造が再び形成することを明らかにした。



図6 作成した全固体電池の外観

この結果を踏まえ、Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>の融解-凝固を利用した薄膜全固体電池の作製を試みた(図6)<sup>5)</sup>。その結果、以下の3ステップからなる非常に簡便な手順で全固体電池を作製できることを見出した。

- (1) Li(FSA)(SN)<sub>2</sub>を加熱して得た融液を薄膜LiCoO<sub>2</sub>正極<sup>10)</sup>に滴下
- (2) 滴下したLi(FSA)(SN)<sub>2</sub>の融液上に負極として金属Li箔を静置
- (3) 自然放冷によりLi(FSA)(SN)<sub>2</sub>を結晶化させ、全固体電池を作製

この手順で作製した全固体電池の充放電試験を行った結果を図7に示す。充放電条件は、電流密度1 μA cm<sup>-2</sup>、充電時のカットオフ電圧4.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>とし、100回

の充放電試験を行った。その結果、放電容量はサイクル毎に減少したものの、100サイクル目においても、放電容量は初期放電容量の90%を維持していた。この結果は、固体電解質としてLi(FSA)(SN)<sub>2</sub>を利用した全固体電池が、高い充放電効率で安定的に動作することを示すものである<sup>5)</sup>。

## 5 まとめ

今回の結果から、分子結晶電解質では構成要素を適切な選択により、高イオン伝導性の発現や、融解-凝固を利用した全固体電池の作製が可能であることを明確になった。これは、分子結晶がセラミックス、ガラス、ポリマーに続く第四の固体電解質として大きな可能性を有することを示すものである。今後、分子結晶電解質のさらなる開発と特性向上を推し進めることにより、固体電解質のみならず全固体電池の開発に大きな革新がもたらされるものと期待している。

### 参考文献

- 1) Manthiram, A.; Yu, X.; Wang, S. Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes. *Nat. Rev. Mater.* 2017, 2, 16103
- 2) Zhou, D.; Shanmukaraj, D.; Tkacheva, A.; Armand, M.; Wang, G. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects. *Chem* 2019, 5, 2326-2352

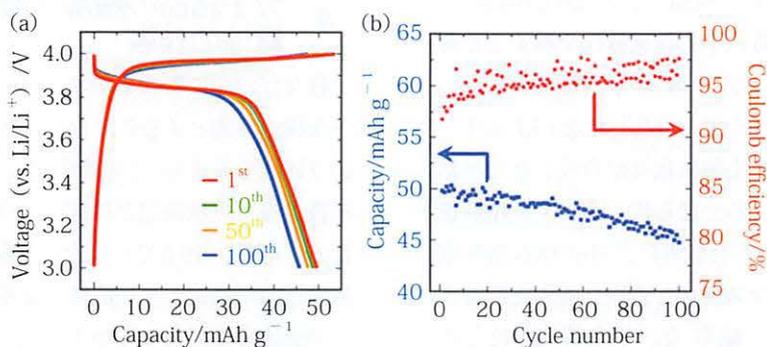


図7 作製した全固体電池の充放電試験の結果

- 3) Moriya, M. Construction of nanostructures for selective lithium ion conduction using self-assembled molecular arrays in supramolecular solids. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2017**, *18*, 634-643
- 4) 守谷 誠, イオン伝導パスを有する分子結晶の構築と選択的ナリチウムイオン伝導, 高分子論文集, 2017, *74*, 482-493
- 5) Tanaka, K. ; Tago, Y. ; Kondo, M. ; Watanabe, Y. ; Nishio, K. ; Hitosugi, T. ; Moriya, M. High Li-Ion Conductivity in Li  $(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$  Molecular Crystal. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 8200-8204
- 6) Ugata, Y. ; Thomas, M. L. ; Mandai, T. ; Ueno, K. ; Dokko, K. ; Watanabe, M. Li-Ion Hopping Conduction in Highly Concentrated Lithium Bis (Fluorosulfonyl) Amide/Dinitrile Liquid Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 9759-9768
- 7) Evans, J. ; Vincent, C. A. ; Bruce, P. G. Electrochemical Measurement of Transference Numbers in Polymer Electrolytes. *Polymer* **1987**, *28*, 2324-2328
- 8) Kamaya, N. ; Homma, K. ; Yamakawa, Y. ; Hirayama, M. ; Kanno, R. ; Yonemura, M. ; Kamiyama, T. ; Kato, Y. ; Hama, S. ; Kawamoto, K. ; Mitsui, A. A Lithium Superionic Conductor. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682-686
- 9) Chinnam, P. R. ; Clymer, R. N. ; Jalil, A. A. ; Wunder, S. L. ; Zdilla, M. J. Bulk-Phase Ion Conduction in Cocrystalline LiCl-N,N-Dimethylformamide : A New Paradigm for Solid Electrolytes Based upon the Pearson Hard-Soft Acid-Base Concept. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5479-5482
- 10) Haruta, M. ; Shiraki, S. ; Suzuki, T. ; Kumatani, A. ; Ohsawa, T. ; Takagi, Y. ; Shimizu, R. ; Hitosugi, T. Negligible "Negative Space Charge Layer Effects" at Oxide-Electrolyte/Electrode Interfaces of Thin-Film Batteries. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 1498-1502