

ポリエチレンカーボネート/無機固体電解質複合体作製と Liイオン伝導特性評価

農工大院 BASE ○六谷圭吾・富永洋一

【緒言】

リチウムイオン二次電池は、携帯電子機器への利用を始め、近年では電気自動車などへの応用も期待されている。しかしながら、既存の多くは引火性の有機電解液を用いており、液漏れによる発火など安全性に課題がある。このような研究背景の中、電解質の固体化が期待され、なかでも無機固体電解質(ISE)は、広い温度範囲において安定で、高イオン伝導度を示すため次世代の電解質材料として注目されている。なかでも酸化物系 ISE は大気下で安定という大きな利点を持ち、ガーネット型結晶構造をもつ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ や、ペロブスカイト型結晶構造をもつ $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ などがある。どちらも Li^+ が結晶構造中の空孔をホッピングし Li^+ 伝導性を発現するため、 Li^+ 輸率が 1 であることも特有の性質である^[1]。一方で大きな粒界抵抗や加工性に乏しいことが知られていて、いかに改善できるかが今後の電池への応用の鍵となるだろう。先行研究において $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ と代表的なイオン伝導性ポリマーであるポリエチレンオキシド(PEO)を複合化した電解質膜が作製された。PEO とのハイブリッドにより成形加工性の大幅な改善、デンドライトの抑制効果などが報告されている^[2]。そこで本研究では、複合化するイオン伝導性ポリマーとしてポリエチレンカーボネート(PEC)に注目している。PEC は柔軟で、耐酸化性が高いなど、全固体リチウムイオン二次電池への応用が期待されているイオン伝導性ポリマーである^[3]。

【実験】

グローブボックス内で PEC と LLT を重量比 1:1 で秤量し、脱水アセトニトリル中で半日攪拌させた後、60 °C で 2 日間真空乾燥させ、自立膜 PEC-LLT 50 wt% を得た(sample 1~3)。得られたハイブリッド電解質膜についてイオン伝導度を測定し、SEM により膜の表面と断面を観察した。なお、イオン伝導度測定の際は SUS 電極/電解質の密着性向上のため 70 °C、7 MPa で 3 分間セル全体をプレスした。また同様の方法で製膜を試みた PEC-LLZ 50 wt% では、乾燥の際に付着した無色透明な液体を $^1\text{H-NMR}$ 測定によって同定した。

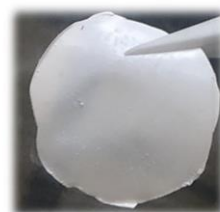


Fig. 1 A PEC-LLT 50 wt% membrane.

【結果と考察】

Fig. 1 に示すような柔軟性を持った自立膜 PEC-LLT 50 wt% が得られた。イオン伝導度の測定の結果、一つのセル室温で $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と高いイオン伝導度を示した。しかしながら、その他では同様の結果が得られていない(Fig. 2)。Sample 3 のモルフォロジーを観察すると平均粒径 300 nm である LLT の μ オーダーの凝集が確認された。イオン伝導度と LLT の分散状態が密接に関係しており、LLT の均一な分散によって形成される Li^+ の輸送経路によって高イオン伝導度を実現したのではないかと予想している。今後均一な分散状態を与える製膜方法を検討する。また PEC-LLZ については自立膜が得られず、PEC の分解生成物であるエチレンカーボネートが確認された。

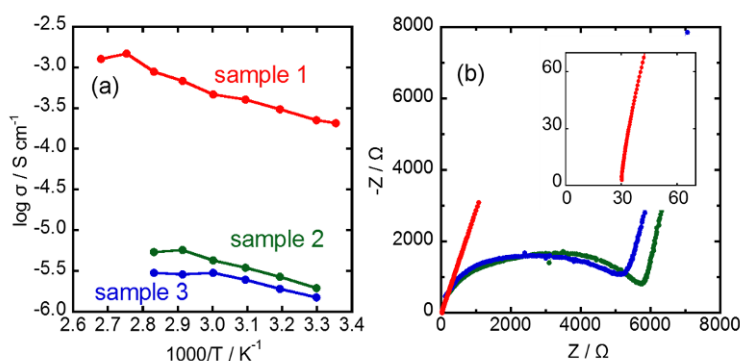


Fig. 2 (a) Arrhenius plots and (b) nyquist plots at 80°C of PEC-LLT 50 wt% membrane.

【参考文献】

- [1] Y. Ren, K. Chen, R. Chen, T. Liu, CW. Nan, *J. Am. Ceram Soc* **98**, (2015) 3603-3623
- [2] J. Zhang, N. Zhao, M. Zhang, *et al.*, *Nano Energy* **28**, (2016) 447-454
- [3] Y. Tominaga, K. Yamazaki, *ChemComm* **50**, (2014) 4448-4450

Preparation and evaluation of the composite electrolytes consisting of PEC and inorganic solid electrolytes
 Keigo Rokutani, Yoichi Tominaga (Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan)
 Tel: +81-42-388-7225, Fax: +81-42-388-7058, E-mail: s156380t@st.go.tuat.ac.jp