

イオン液体×高分子×リチウム塩のテーラーメイド型複合電解質の機能創出 とリチウム金属二次電池の実現

Tailor-made composite electrolytes based on ionic liquids, polymers, and lithium salts for application in lithium-metal batteries

所属機関： Deakin 大学 代表研究者氏名：近藤 慎司

研究期間： 2023 年 4 月 1 日～ 2024 年 3 月 16 日

区分：個人 A

滞在研究機関： Institute for Frontier Materials, Deakin University

共同研究者等： Dr. Fangfang Chen, Prof. Maria Forsyth (Deakin University), Dr. Ivan Popov, Prof. Alexei P. Sokolov (Oak Ridge National Laboratory/University of Tennessee), Prof. Kazuhide Ueno, Prof. Masayoshi Watanabe (Yokohama National University), and Prof. Michel Armand (Center for Cooperative Research on Alternative Energies)

Addressing the critical challenge of low lithium (Li)-ion conductivity in solvent-free solid polymer electrolytes, this study explores a novel poly(ionic liquid)s-in-salt system with exceptionally high Li-salt content. By integrating a low-crystallinity Li-salt with an asymmetric anion, a stable room-temperature molten salt state is achieved within a polymer matrix at an extremely high salt concentration of up to 90 mol%. The study discloses the effect of high salt concentrations on coordination structures, glass transition temperature, conductivity, and decoupling/coupling ion transport from structural dynamics.

海外研究活動概要

持続可能な社会の実現に向け、次世代蓄電池の開発は必要不可欠であり、中でも電気自動車や定置用電源の普及拡大の観点から、Li イオン二次電池(LIB)に対する性能要求が高まっている。現行 LIB の電解液には、電気化学安定性等の理由から、可燃性の有機溶媒が採用されているが、今後の蓄電池の大型化に伴い、安全性が常に懸念点として指摘されている。また、次世代蓄電池として期待される Li 金属の二次電池化は、デンドライト析出による電池短絡が生じ、現行電解液では適用困難である。

上記の課題を解決するために高分子を媒体とした固体電解質の研究が着目されている。1970 年代から既に高分子電解質は提唱されているが、有機電解液と比較して 2~3 桁低いイオン伝導率が実用化を阻んでいる。共同研究者である渡邊教授、Forsyth 教授、Armand 教授らは、イオン輸送が高分子鎖のセグメント運動に Coupling する機構が高いイオン伝導発現の障壁になることを指摘した。このイオン伝導の限界を打破するため、これら運動を Decoupling される高分子電解質の開発を世界に先駆けて行ってきた。

イオンの輸送を制御するためには、イオン-高分子間の相互作用の制御が重要である。本研究では、イオン液体構造を有するカチオン性官能基が高分子鎖上に固定化された cationic poly(ionic liquid) (polyIL)に着目した。非イオン性高分子を媒体に用いた場合、Li イオンと高分子鎖のイオン-双極子相互作用による束縛が生じる一方で、polyIL 系では Li イオンは、アニオンを介在し高分子鎖と相互作用するために異なるイオン輸送機構の発現が予想される。滞在先の Forsyth 研究では polyIL に Li 塩を高濃度で相溶させた polyIL-in-salt 電解質中で Decoupling 輸送を発現することを実験・計算科学的に実証している。しかし、熱力学的に準安定状態である polyIL-in-salt は、結晶化を引き起こすために更なる Li 塩超濃度領域における実験的検証には至っていない。

本研究では、結晶性の低い Li 塩を用いる事で系の結晶化を抑制し、超高濃度領域におけるイオン輸送を明らかにした。本研究活動の結果は、学術論文 2 報 (投稿準備中)、口頭発表を 2 件行い、当初の計画通りに進んだ。また帰国後も本研究の発展的内容として共同研究を継続する関係性を築く事ができた。

成果

過去の研究では(X. Wang *et al.*, *Joule*, 3, 2687-2702, 2019)、弱配位性アミド型 Li 塩を polyIL に相溶させる事で、高 Li 塩含有量(polyIL unit:Li⁺=1:2, カチオンモル比)を有する polyIL-in-salt の作製に成功している。Li 塩含有量の増加に伴い、アニオンが polyIL, Li⁺ の両方に配位した polyIL-anion-Li⁺ co-coordination 構造を形成し、更に高 Li 塩濃度(polyIL unit:Li⁺>1:2) ではアニオンが Li⁺のみに配位した Molten salt 構造を形成する。分子動力学(MD)シミュレーションから、Molten salt 領域内のイオン輸送は高分子のセグメント運動から Decoupling する結果が示唆されたが、実際の系では結晶化が生じる課題があった。

本研究では結晶性の低い非対称 Li 塩を選択し、polyIL に相溶させる事で非常に高い Li 塩含有量(polyIL unit:Li⁺=1:8)においても長期間結晶化が生じない安定な熔融塩を形成可能である事が分かった。MD シミュレーションからアニオンの配位状態を定量的に解析した結果、1:2 組成では 95 %のアニオンは-co-coordination 構造を形成しているのに対し、1:8 組成では内 41%のアニオンが Molten salt 構造を形成する。Li イオン輸送を ⁷Li-¹H decoupling MAS NMR により解析した結果、1:2 から 1:8 へのシフトに伴い、Li イオンの運動は、polyIL から解離している挙動が確認された。一方で、系のイオン伝導と構造緩和時間をそれぞれの広帯域誘電分光(BDS)及びレオロジー測定により算出したところ、1:2 ではイオン伝導緩和時間が構造緩和時間よりも短い Decoupling 輸送が観測されたのに対して、予想に反して 1:8 では両者の緩和時間が同程度の Coupling 輸送が観測された。また、系のガラス転移温度(T_g)に着目すると、molten-salt 領域が形成する 1:2 を境に減少から増加挙動に転じ、Li 塩単体の T_g に近づく事が確認された。これらの結果から、1:2 を超える超高濃度化により polyIL の相互作用から解離した molten salt 領域が形成される一方で、その領域内のイオン輸送は、系の構造緩和並びに Li 塩の T_g に Coupling することが明らかとなった。イオン伝導率は 1:2 を超える領域では低下するが、結晶化が生じないために大幅なイオン伝導の低下は抑制できた。また複数の Li 塩を組み合わせ、 T_g を下げる事でイオン伝導の増加を確認した。Li 塩の超高濃度化は、Li イオン輸率を大幅に増加させる事が分かり、電池の高速充放電性能の向上に繋がる事を明らかにした。

今後の展望

本研究では、cationic polyIL に高濃度 Li 塩を相溶させた polyIL-in-salt 電解質の課題である結晶化に対して、低結晶性の Li 塩を適用するシンプルな方法で非常に高い Li 塩含有量においても安定な熔融塩の形成に成功し、そのイオン輸送機構の推移を明らかにした。中でも実験・計算科学の連携により、定量的に配位構造の変化に伴うイオン輸送挙動を明確化する事が可能となり、更なる高イオン伝導化に繋がる設計指針が明らかとなった。冒頭で述べた通り、本系のイオン輸送は高分子と Li イオンの相互作用を如何に制御するかが重要な因子の一つであるが、本研究では詳細に議論は出来ていない。今後の展望では、polyIL やアニオンの化学構造を適切に設計する事で、系中のイオン間相互作用の制御し、更なる高イオン伝導化を試みる。

1 年間の滞在期間を振り返ると、滞在先の Deakin 大の研究者に加え、他国の著名な研究者との共同研究を通して、研究を非常に円滑に進める事が出来た。日本に居た時にはあまり実感しなかった国際的な研究のスピード感は、学会を通して多くの研究者と交流する事で強く感じた。これからは国内の大学で研究を行うが、今後のキャリアを形成していく上で、国際的な競争力に負けない研究力を如何に身に付けていくか改めて考える機会となった。

研究の発表

口頭発表

1. Shinji Kondou *et al.*, "Ion Transport Mechanism in Poly(Ionic Liquid) Electrolytes with High Li-Salt Concentrations for Lithium-Metal Batteries", 38th Australasian Polymer Symposium, 19-21th Feb. 2024.
2. Shinji Kondou, "Enhanced Decoupling Ion Transport in Poly(Ionic Liquid)s-in-Salt Electrolytes by Exceeding Lithium Salt Solubility Limitation", StorEnergy Symposium, 8th Dec. 2023.

誌上発表

1. Shinji Kondou *et al.*, "Poly(ionic liquid) electrolytes at an extreme salt concentration for solid-state batteries", *Research Square* (DOI: <https://www.researchsquare.com/article/rs-4541056/v1>)