

ポリエチレンオキサイドを基体とした
リチウムイオン導電性複合体の
電気化学的特性

令和5年度

三重大学大学院 工学研究科

博士課程前期 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学研究室

阿部綾香

目次

第1章 序論.....	3
1.1.序論.....	4
1.1.1.研究背景.....	4
1.1.2. ガーネット型リチウムイオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ).....	5
1.1.3. ポリマー電解質ポリエチレンオキサイド (PEO).....	6
1.1.4. 溶媒和イオン液体 $\text{Li}[(\text{Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether})]\text{TFSI}$ ($\text{Li}[(\text{G4})]\text{TFSI}$).....	7
1.1.5. 有機電解液 1,2-ジメトキシエタン(DME).....	8
1.1.6. 研究目的.....	8
第2章 実験.....	9
2.1 使用した試薬.....	10
2.2. PEO/LLZTO 複合電解質.....	10
2.2.1 PEO/LLZTO 複合電解質の合成.....	10
2.2.2 PEO/LLZTO/G4 複合電解質の合成.....	11
2.2.3 PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質の合成.....	11
2.3 LFP 系正極.....	12
2.3.1 正極の作製手順.....	12
2.4 キャラクターゼーション.....	12
2.4.1 X線回折(XRD)法による解析.....	12
2.4.2 引張試験による強度測定.....	13
2.4.3 ラマン分光法による構造解析.....	13
2.4.4 示唆熱分析による熱安定性評価.....	15
2.5 合成した試料の電気化学的特性の評価.....	15
2.5.1 コインセルの作製.....	15
2.5.2 交流インピーダンス測定.....	15
2.5.2 充放電試験.....	17
2.5.3 リチウムイオン輸率の測定.....	17
2.5.4 LSV 測定.....	19
第3章 結果・考察.....	20
3.1. PEO/LLZTO/G4 複合電解質のキャラクターゼーション.....	21
3.1.1 PEO/LLZTO/G4 複合電解質の引張試験による強度評価.....	21

3.1.2	PEO/LLZTO/G4 複合電解質の熱特性評価	21
3.1.3	X 線回折による構造解析	22
3.2.	PEO/LLZTO/G4 複合電解質の電気化学的特性	23
3.2.1.	PEO/LLZTO/G4 複合電解質の導電率	23
3.2.2.	PEO/LLZTO/G4 複合電解質のサイクル安定性	25
3.3.	G4 と DME の複合電解質への共添加	25
3.3.1.	共添加の検討	25
3.4.	PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質のキャラクタリゼーション	26
3.4.1.	PEO/LLZTO/G4 複合電解質の引張試験による強度評価	26
3.4.2.	X 線回折による構造解析	26
3.5.	PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質の電気化学的特性	27
3.5.1.	PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質の導電率	27
3.6.	PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質の導電機構	29
3.6.1.	PEO/LLZTO/DME 複合電解質の導電率	29
3.6.2.	DME 添加による Li イオン輸率の変化	31
3.6.3.	ラマン分光法による構造解析	31
3.6.4.	考察	32
3.7.	PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質の電氣的安定性	33
3.7.1.	Li 溶解析出における過電圧の電流密度依存性	33
3.7.2.	LSV	33
3.7.3.	PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質のサイクル安定性	34
3.8.	PEO ₁₈ LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME 10wt.%のフルセルでのサイクル特性	35
3.8.1.	LFP/PEO ₁₈ LiTFSI-2G4-LLZ10 wt.%-DME10wt.%/Li のサイクル特性	35
第 4 章	総括	36
第 5 章	参考文献	38
第 6 章	謝辞	41

第 1 章 序論

1.1.序論

1.1.1.研究背景

現在人類は地球温暖化や環境汚染など様々な環境問題に直面しており、それらの問題に対しての早急な解決策の発見が求められている。近年、電気自動車は、地球温暖化の原因となる二酸化炭素や酸性雨の原因となる窒素酸化物を排出しないことから研究開発が盛んに進められており、その動力源としてリチウムイオン電池に注目が集まっている。

リチウムイオン電池は、メモリー効果が小さい、従来の鉛蓄電池やニッケル水素電池と比べてエネルギー密度が高い、自己放電が小さいなどの利点を持っている。しかし、有機電解液を用いているため液漏れや発火など安全面に課題がある。そこで、電解質に液体ではなく固体を用いる全固体電池の開発に力が注がれている。

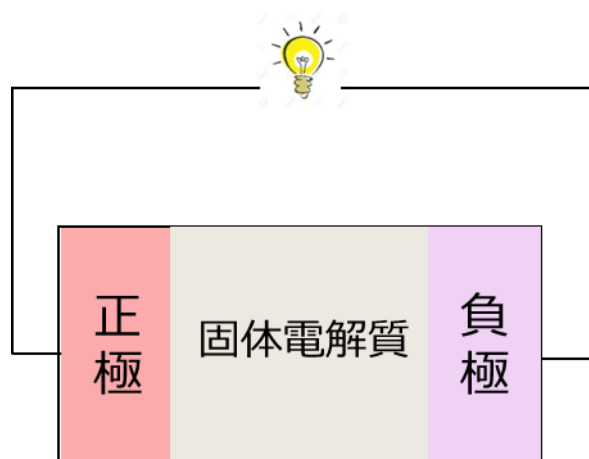


Fig. 1.1.1. 全固体電池の構成

全固体電池は液漏れや発火などの安全面での課題を解決できるうえに、固体電解質の広い電位窓に起因する高いエネルギー密度や、使用劣化による寿命の低下が小さい、作動温度範囲が広いなどの利点を持っている。しかし、固体電解質の室温での伝導度は $10^{-2}\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の範囲で有機電解液よりも低い値である。また、電解質に求められる条件として、電極に用いられる金属リチウムに対する安定性、良好な界面接触性などが挙げられるが、未だに解決されていない。

1.1.2. ガーネット型リチウムイオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)

無機系のリチウムイオン導電体は、主に酸化物系と硫化物系に分類される。硫化物系リチウムイオン導電体は、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [1]や $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [2]で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える導電率が報告されており、電位窓も広いことから全固体電池の実用化に向けた研究が盛んに行われている。硫化物系に比べて扱いが容易な酸化物系では、ペロブスカイト型の $\text{La}_{2/3x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ [3]や NASICON 型の $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [4]が高リチウムイオン導電性を示すものの、リチウム金属と接触すると Ti が還元されて電子伝導性が発現してしまうため、リチウム金属を負極として用いる電池にはそのままでは用いることができない。

ガーネット型リチウムイオン導電体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (以下、LLZ と記す)は、 25°C で $3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高いリチウムイオン導電率を示し、かつ、Li 金属に対して安定であるため、全固体リチウム二次電池の固体電解質として最も有望な化合物である[5]。

LLZ は、合成時の組成制御が難しく、高いリチウムイオン導電率を示す立方晶相[6]とイオン導電率の低い立方晶相[7]、正方晶相[8]の3つの相が LLZ として報告されていた。Fig. 1-2 に LLZ の構造を示す。

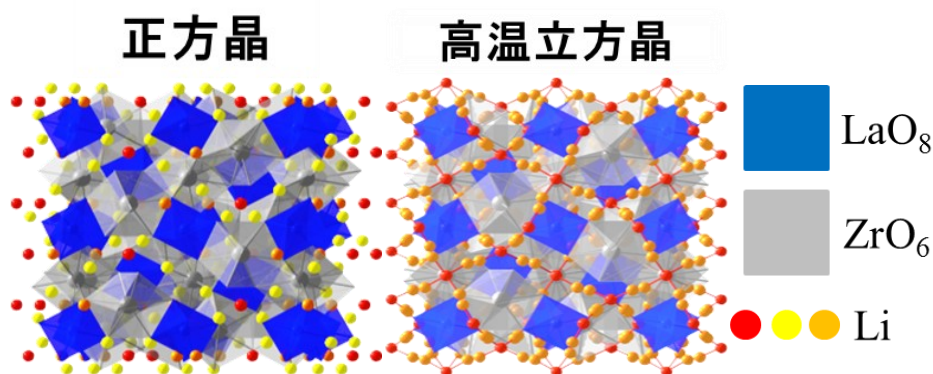


Fig. 1.2.1. LLZ の構造.

正方晶と2つの立方晶の LLZ の構造は、いずれも、 LaO_8 十面体と ZrO_6 八面体が骨格を形成する[9]。Li は、ガーネット構造の四面体位置と格子間の八面体位置を占有する。立方晶の構造では、Li は不規則配列しているが、正方晶の構造では、Li は規則配列している。定比の LLZ は、室温で正方晶相が安定だが、 640°C で導電率の高い立方晶に相転移する[10]。イオン導電率の低い立方晶相は、 400°C 未満で空気中の水と反応して、構造中の Li^+ が H^+ に置換されることで生成する[11]。LLZ の正方晶は、Li が組成比で7付近のとき構造中の Li-Li 間の静電的な反発を緩和するために、結晶構造が歪んで正方晶となる。この問題について、LLZ の元素の一部を電荷の大きな元素に置換し、Li を減少させ、Li を不規則配列させることで室温でも高いイオン導電性を示す立方晶相が得られることが、先行研究で報告されている[12]。LLZ の元素の一部を置換する元素としては、 Li^+ C サイトを置換する Al^{3+} や Ga^{3+} 、 Zr^{4+} B サイトを置換する Ta^{5+} などがあり、高いイオン導電性を示す立方晶を得ている

[13][14]。本研究では Ta をドーブした $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ に注目して実験を行った。

LLZ を全固体電池に用いる上での課題として、部材間の接触性の低さが挙げられる。全固体電池は大きく薄膜型全固体電池とバルク型全固体電池に分けられる。薄膜型全固体電池はスパッタ法、真空蒸着法、パルスレーザー堆積法などの気相法を用いて薄膜を積層させることにより作製されており、容量の小さい電池ではすでに実用化が進められ、サイクル寿命に優れていることが実証されている。バルク型全固体電池は、一般的なりチウムイオン電池と構造的には似ており、違いとしては固体電解質を使用しているという点が挙げられる。正極活物質と負極活物質で電解質をプレスまたはドクターブレード法で作成した膜を厚着して作製するため、接触性の低さは界面抵抗に直結し、性能の低下を招く。そのため、実用化においては界面形成が容易な固体電解質の開発がカギとなっている。

また、リチウムイオン電池は正負極間のリチウムイオンのやりとりで充電・放電を繰り返す。負極に Li 金属を用いた場合の負極側での充放電反応式を以下の式(1.1)に示す。



充電時に析出したリチウムが固体電解質の粒界に沿ってデンドライト状に成長し、電池の容量劣化を招いたり、正極側に到達して電池の短絡を引き起こしたりする。このリチウムデンドライトの抑制も全固体電池の実用化に向けた大きな課題の一つである。

1.1.3. ポリマー電解質ポリエチレンオキサイド (PEO)

ポリマー電解質は高分子材料からなるため柔軟性に優れており、無機固体電解質に比べ電極との接触性が良い。しかし一方で、酸化されやすく、室温でのイオン導電率が低いことが課題になっている。現在使用されているポリマーマトリックスにはポリエチレンオキサイド (PEO) [15][16]、ポリアクリロニトリル (PAN) [17]、ポリメチルメタクリレート (PMMA) [18]、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) [19][20]、ポリビニル (PVC) などがある。

この中でも PEO は、はエーテル結合でつながっており、還元が強いためリチウム金属に対して安定であることや、またエーテル系以外のポリアミン系やポリエステル系、シリコーン系などの高分子よりセグメント運動が行われやすいため、リチウム塩から解離したリチウムイオンを運びやすいといったことが挙げられる[21]。

PEO 系電解質は PEO にリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (LiTFSI) と呼ばれるリチウム塩を溶解させて作成される。LiTFSI は大きいアニオンを持ち、アニオン中で電子が非局在化していることから、リチウムイオンが解離しやすいといったメリットやポリマー電解質を柔らかくする可塑化効果がある。Fig. 1.3.1 にポリマー電解質中をイオンが流れる模式図を示す。エーテル系ポリマー電解質の場合、リチウムイオンはポリマー骨格中の酸素原子により配位結合し、ポリマーのセグメント運動に

より協同拡散的にリチウムイオンが移動し、イオン伝導を示すようになる。また、PEO は 60 °C 以上において非晶質の構造をとり、高温において $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のイオン導電率を示す。

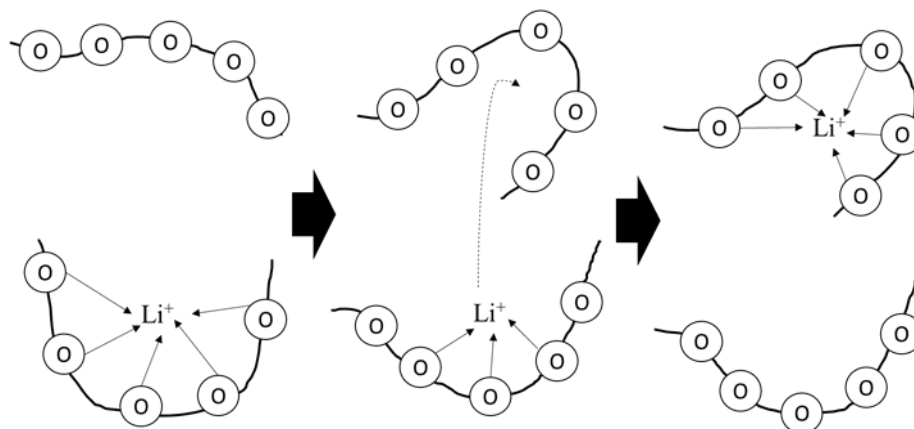


Fig. 1.3.1. ポリマー電解質中を Li^+ イオンが流れる模式図

しかし、実用的なことを考えると、室温環境下で電池を作動させなければならない。室温において PEO は融点以下であるため、結晶化しており、イオン導電率は $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と非常に低い。また、PEO 電解質は酸化されやすいため電位窓が狭く、高電位において PEO 電解質が分解されてしまい、電解質として機能しなくなってしまう。つまり、PEO 系電解質の課題は、室温における高いイオン導電率の実現、電位窓の拡大による高電位での安定性の向上であると言える。

1.1.4. 溶媒和イオン液体 $\text{Li}[(\text{Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether})\text{TFSI}]$ ($\text{Li}[(\text{G4})\text{TFSI}]$)

イオン液体とはイオンのみから構成される液体の「塩」であり、難揮発性・難燃性、高いイオン伝導性、高い熱安定性、優れた電気化学特性を持つことで知られている。

最近の研究では、オリゴ(エチレングリコール)ジメチルエーテル(いわゆるグライム)と Li 塩のある種の濃縮混合物が低融点錯体を形成し、熔融状態でイオン液体のように振る舞うことが示されている[22]。グライムと Li^+ イオンとの強い錯形成により、長寿命の $[\text{Li}(\text{glyme})]^+$ カチオンが生成し、グライム分子はクラウンエーテルのようなコンフォメーションをとる[23]。この種の熔融錯体は溶媒和イオン液体と呼ばれ、配位子分子が塩の陽イオンや陰イオンを強く配位し、ポリマー電解質用の低融点リチウム塩として機能する[24]。テトラグライム (G4) とリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ($\text{Li}[\text{TFSI}]$) の等モル熔融錯体である $\text{Li}[(\text{G4})\text{TFSI}]$ はグライム-リチウム塩溶媒和イオン液体の代表例で

あり、高いイオン伝導度と Li⁺転移数を示す。

1.1.5. 有機電解液 1,2-ジメトキシエタン(DME)

DME は強い溶媒和力を有しており、これを溶媒に用いた電解液は液系のリチウムイオン二次電池に良く用いられる。DME 系の電解液は室温での高いイオン導電率を示すだけでなくサイクル特性にも優れており、DME-4M LiTFSI 電解液を用いたリチウム対称セルは、1mA cm⁻¹, 1h で 1000 サイクル以上作動し、デンドライト形成による短絡は見られなかったという報告がされている[25]。

1.1.6. 研究目的

PEO を基体とした電解質の導電率を改善するためのアプローチとして、PEO の結晶化度を下げることによるセグメント運動の活性化や、Li⁺イオン伝導体の添加による Li⁺イオンの伝導経路の増加が挙げられる。後者の具体例として、無機固体電解質 LLZTO を PEO 系電解質に添加し、PEO/LLZTO 複合電解質を作製する試みがある。PEO 中に均一に LLZTO が分散することによって Li⁺イオンの伝導経路を形成し、純粋な PEO 系電解質に比べて低温での高いイオン導電率(30 °C で $2.1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$)が得られるほか、LLZTO の添加による高電位での安定性の向上、LLZTO の機械的強度と PEO の柔軟性によるデンドライト抑制も確認されており [26]、前述した両者の弱点を補いあうことが可能である。しかしながら、電池の実用化に際して必要な導電率は最低でも 10^{-4} Scm^{-1} である。PEO を基体とした電解質の実用化には、導電率はもちろんのこと、電気化学的安定性にも更なる改善が必要となる。

本研究では、PEO/LLZTO 複合電解質に G4 及び DME を添加した複合電解質を作製し、その導電率や電気化学的安定性などの電気化学的特性、機械的特性について調査した。G4 は PEO₁₈LiTFSI に対して可塑剤として働き、Li⁺イオンの解離を促進することによる Li⁺イオン導電率の改善が見込まれる。DME は先述の通り室温での高いイオン導電率や電気化学的安定性を持ち、添加によりこれらの性能の更なる改善が期待できる。また、G4 と DME は液体であることから、電解質/電極界面の接触性を改善し、電池特性の向上に寄与すると考えられる。

室温での高い導電率と高い電気化学的安定性を併せ持つ電解質を開発することが本研究での目的である。

第 2 章 実験

2.1 使用した試薬

本研究において使用した試薬を Table 2.1.1 に示す。

Table 2.1.1. 本研究で使用した試薬

試薬名	メーカー
① PEO (Mw : 60,000)	Aldrich
② Lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide (LiTFSI)	wako
③ Acetonitrile, Super Dehydrated	wako
④ $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)	株式会社豊島製作所
⑤ Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether (G4)	キシダ化学株式会社
⑥ 1,2-Dimethoxyethane-1M LiFSI (DME)	キシダ化学株式会社
⑦ LiPF_6 (LFP)	キシダ化学株式会社
⑧ アセチレンブラック	Strem Chemicals
⑨ Poly Vinylidene Fluoride (PVDF)	ALDRICH
⑩ N-methylpyrrolidone (NMP)	wako

2.2. PEO/LLZTO 複合電解質

2.2.1 PEO/LLZTO 複合電解質の合成

Fig.2.3.1 に PEO/LLZTO 複合電解質の合成手順を示す。グローブボックス内で所定量の PEO、リチウム塩、LLZTO を電子天秤で秤量し、密閉性の良い容器に入れてアセトニトリルを 50 ml 入れフタをした後、マグネチックスターラーで 300 rpm の速さで 24 時間攪拌した。その後、溶液をテフロンシャーレに移し、シャーレを丸型コック付き密封容器に入れ、外気の侵入を防いだ状態にし、室温で 48 時間以上 N_2 を流しアセトニトリルを揮発させた。アセトニトリルが完全に揮発した後、 110°C で 4 時間真空乾燥させ、自立した PEO 電解質膜を作製した。リチウム塩と PEO のモル比は 18:1 に固定し、LLZTO の添加量は 0~15 wt.%の間で 5 wt.%ずつ変化させて合成を行った。

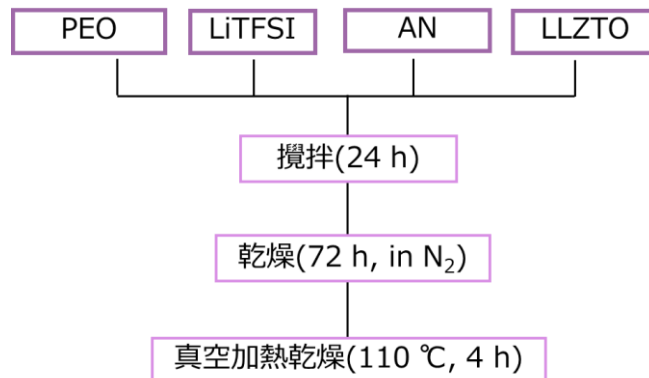


Fig. 2.2.1. PEO/LLZTO 複合電解質合成のフローチャート

2.2.2 PEO/LLZTO/G4 複合電解質の合成

Fig.2.3.2 に PEO/LLZTO/G4 複合電解質の合成手順を示す。手順はおおむね Fig.2.3.1 と同様だが、G4 を PEO に対して 2:1 のモル比になるよう体積で規定し、他の出発物質と共に密閉容器に加えたのち攪拌を行った。G4 と PEO のモル比は当研究室に在籍していた Wang らの論文を基に PEO:G4=1:2 mol とした。 [27]

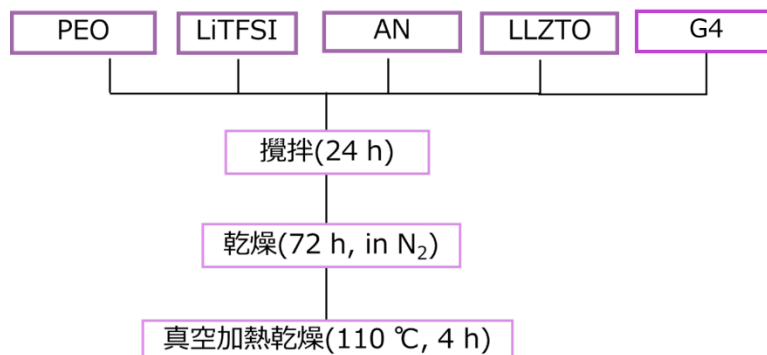


Fig. 2.2.2. PEO/LLZTO/G4 複合電解質合成のフローチャート

2.2.3 PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質の合成

Fig.2.3.2 で作成した電解質に対して DME を滴下し、密閉容器に入れ 60°C で 1 時間加熱した。その後室温になるまでゆっくりと冷却し、自立した電解質膜を得た。DME の添加量は 0~25 wt.% の間で 5 wt.% ずつ変化させ、合成を行った。

2.3 LFP 系正極

2.3.1 正極の作製手順

正極の作成手順について説明する。大気中で正極活物質 LiFePO_4 (LFP)、導伝助剤 (アセチレンブラック) を秤量し、予めバインダー (PVDF) を 5 wt.% 加え 24 h 攪拌させた AN と一緒に軟膏壺に入れ、分散剤 (NMP) を加えたのち、混練機で 2000rpm で 1 分、300rpm で 3 分混練させスラリーを作成した。その後、アルミの集電体に厚さ 1 mil で塗布し、加熱乾燥機 80°C で 1 h 乾燥させたものを 1 ton で一分一軸加圧し、真空乾燥機 80 °C で 24 h 乾燥させ正極材料を作製した。正極活物質、導伝助剤、バインダーを重量比 9:0.5:0.5 で固定した。Fig 2.4.1 にこの手順のフローチャートを示す。



Fig. 2.3.1.LFP 正極材料合成のフローチャート

2.4 キャラクターゼーション

2.4.1 X線回折(XRD)法による解析

試料に原子の間隔と同じ程度の波長をもつ X 線が入射した際、各原子の周りに存在する電子により X 線が散乱し、干渉し合い、ある特定の方向で強め合う。X 線回折法は、これにより物質を構成している原子の種類や配列、構成成分の結晶サイズや結晶化度、密度など

を解析することができる有用な分析方法である。

本研究では XRD 測定に Rigaku 社製の「SmartLab SE」を使用し、X 線源には CuK α 線を使用した。管電圧は 40 kV、管電流は 50 mA、検出器として、D/teX Ultra250 を用いた。測定角は $2\theta/\text{degree}$: $10^\circ - 90^\circ$ 、スキャンスピード $50^\circ/\text{min}$ で試料の同定を行い、結晶構造の変化の有無や電解質の結晶性の変化を確認した。

2.4.2 引張試験による強度測定

引張試験とは試験片に引張荷重を加え、応力とひずみとの関係を測定し、比例限度・弾性限度・下降伏点・降伏点・最大応力などを求める材料試験である。材料の両側を外側に引っ張る力を引張力といい、材料が引張力を受けると、材料のヤング率（縦弾性係数）に応じて材料が伸びる。引張力を加え続けると材料は比例限度に達し、これを超えると応力とひずみの比例関係（フックの法則）が成立しなくなる。さらに引張力を加え続けると永久ひずみが残る弾性限度、そして降伏点に達し、降伏点に達すると応力はいったん下がる（下降伏点）。その後、荷重がかかって最大に応力がかかる状態を「引張強度」といい、材料が破断するまで引張力を加えることで、この強度の測定を行うことができる。

本実験では引張強度の測定によって電解質の強度を評価し、LLZTO・G4・DME の添加による電解質強度への影響を調査した。

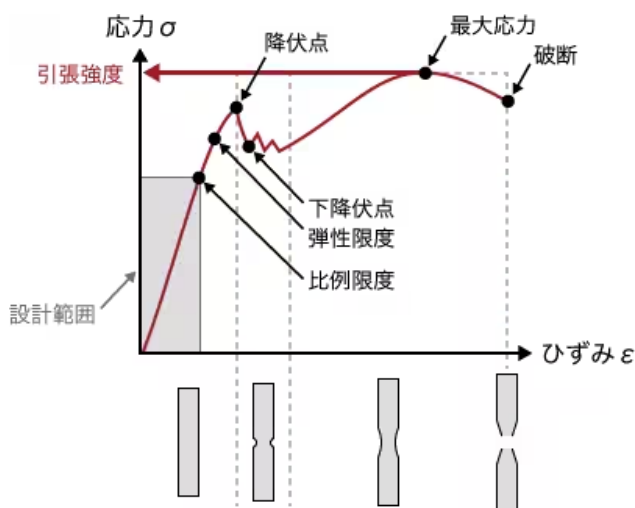


Fig. 2.4.1. 引張試験で得られる応力-ひずみ曲線[28]

2.4.3 ラマン分光法による構造解析

物質に光を照射すると、光と物質の相互作用により反射、屈折、吸収などのほかに散乱と呼ばれる現象が起きる。散乱光は入射した光と同じ波長の光が散乱されるレイリー散乱（弾性散乱）と、分子振動によって入射光とは異なる波長に散乱されるラマン散乱（非弾

性散乱)に分けられる。入射光とラマン散乱光の波長差は物質が持つ分子振動のエネルギー分に相当するため、分子構造の異なる物質間では異なる波長を持ったラマン散乱光が得られる。これを利用して物質の化学結合の情報、分子構造、結晶性の解析が可能であり、これをラマン分光法という。ラマン散乱光は、入射光より波長が長いストークス散乱光と入射光より波長が短いアンチストークス散乱光に分けられる。一般的に強度の大きいストークス散乱光が解析に用いられ、これらの散乱光を回折格子を用いて分光することによってラマンスペクトルが得られる。化学結合の情報はピーク位置から、分子構造の情報や結晶構造の違いはスペクトル全体の波形から、結晶性の違いはピーク半値幅から、応力や歪みなどはピーク位置のシフトから得られる。ラマンスペクトルの例と見方を Fig. 2.4.3 に示す。

本研究では Lambda Vision 社製の顕微ラマン分光システム Micro-RAM300/MET/GR-2 と同社製の分光計測ソフトウェア Raman Scope V3.21 を用いて DME 添加による電解質の構造への影響を調査した。測定は室温、大気下で $0 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で行った。

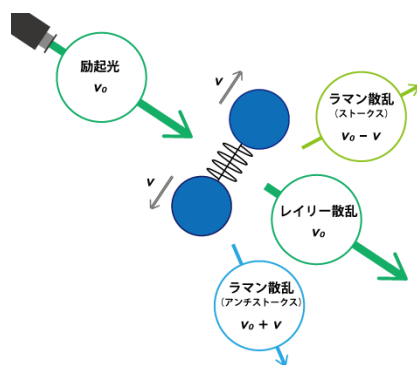


Fig. 2.4.2. ラマン散乱とレイリー散乱のイメージ[29]

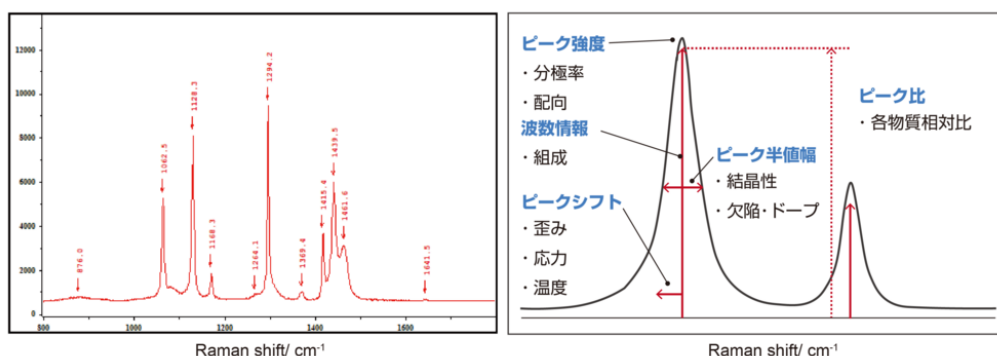


Fig. 2.4.3. (左) ポリエチレンのラマンスペクトル (右) ラマンスペクトルの見方[30]

2.4.4 示差熱分析による熱安定性評価

示差熱分析(DTA)と熱重量測定(TG)は、一般的に TG-DTA のように複合的に用いられることが多く、DTA 測定では、物理変化や化学変化に起因する熱変化を基準物質との温度差として検出することができる。また、TG 測定は、試料に温度変化を与えたときの質量変化を測定する手法であり、化学変化による脱水、分解、酸化、還元や、物理変化による蒸発、昇華、吸着、脱離などによる質量変化を測定する。本研究では Rigaku 製 Thermo Evo Plus 2 を用いて電解質の熱安定性を調査した。測定は N₂ 雰囲気下で行い、基準物質は Al₂O₃、測定パンは Pt 製のものを使用し、室温から 800 °C まで 10 °C/min で昇温させた。

2.5 合成した試料の電気化学的特性の評価

2.5.1 コインセルの作製

本研究では、複合材の電気化学的特性の評価に際してコインセルを作製し、測定に使用した。セルの構成を Fig. 2.5.1 に示す。電極と電解質はポンチで円状に打ち抜き、ウェーブワッシャーによって十分に圧着させた。セルの作製作業はすべてグローブボックス内で行った。作製したセルは、電極と電解質の接触を良くするために 60 °C で 1 時間静置した後に試験に使用した。

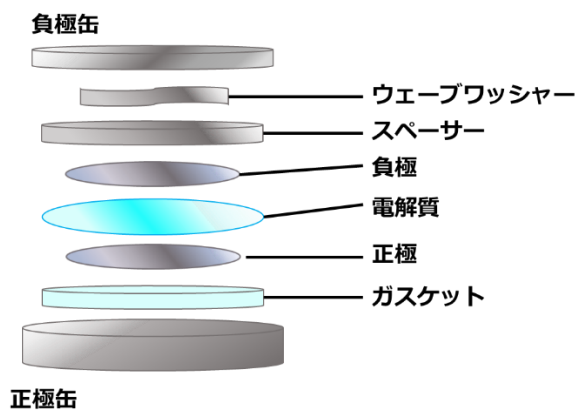


Fig. 2.5.1 コインセルの構成

2.5.2 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス法は、ある試料に対して交流電圧を加え、交流の周波数を変化させていった時の応答を解析することで、物質内部の反応を解析する手法である。特に固体高分子電解質の測定においては、粒子バルク内に由来するバルク抵抗と固体電解質/電極界面の電荷移動抵抗の成分に分離することができるため有用である。これらの成分の緩和時間

の大小関係はバルク＜電荷移動であり、インピーダンスを高周波側から測定するとこの関係に対応した順に半円が現れる。本研究ではインピーダンス測定により抵抗値を求め、その値からイオン導電率を算出した。交流インピーダンス測定には英国 Solartron 社製インピーダンス/ゲイン-フェーズ-アナライザ Solartron1260 を使用し、データの解析には Zplot for Windows を用いた。測定条件を Table 2.5.1 に示す。、二極式の対称セルを用いて交流インピーダンス測定を行うと Fig.2.5.3 に示されるようなプロットが得られる。これは Cole-Cole plot と呼ばれ、横軸 Z_{Re} は抵抗率の実部、縦軸- Z_{Im} は抵抗率の虚部（負）を示している。 Fig. 2.5.3 の半円の右側と実軸との交点 R_b を試料のバルク抵抗＝全抵抗として抵抗値を求め、式(2)を用いて導電率の算出を行った。

$$\sigma = L / (S \times R) \cdots (2)$$

(σ : 導電率 [$S \text{ cm}^{-1}$], L : 試料の厚み [cm], S : 電極面積 [cm^2], R : 抵抗値 [Ω])

また、イオン導電体の導電率は温度に依存し、アレニウスの式として式(3)のように示される。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / RT) \cdots (3)$$

(E_a [eV]: 活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T [K]: 絶対温度)

式 (3) の両辺の自然対数を取ると式 (4) のように表せる。

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_a / R) \times (1 / T) \dots (4)$$

式 (4) から、 $\ln \sigma$ を縦軸に、 $1 / T$ を横軸に取ることによって得られる直線をアレニウスプロットと呼ぶ。これを用いて電解質の温度依存性を測定した。

本実験では、測定には SuS 対称セルを使用した。電極には正極負極ともに 10 Φ に打ち抜いたステンレス箔を使用し、電解質は 14 Φ に打ち抜いたものを使用した。

Table 2.5.1. 交流インピーダンス測定の設定条件

周波数 / Hz	$10^6 - 0.1$
振幅 / mV	10
測定温度 / $^{\circ}\text{C}$	20 - 80

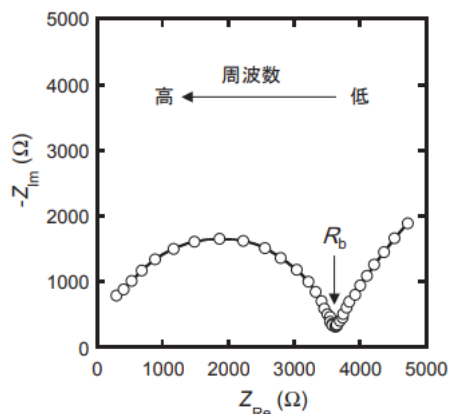


Fig. 2.5.3. 高分子固体電解質の Cole – Cole plot の例

2.5.2 充放電試験

コインセルの電池性能を比較検討するために、東洋システム（株）の TOSCAT を用いて充放電試験を行った。

まず、電解質の動的環境下でのリチウムに対する安定性を調査するために、Li 対称セルでの長時間の充放電試験を行った。電流密度は 0.3 mA/cm^2 、充放電時間は一時間でサイクルさせた。電極には正極負極ともに 10Φ に打ち抜いたリチウム箔を使用し、電解質は 14Φ に打ち抜いたものを使用した。

また、全固体電池における電解質の電気化学的性能を調査するために、正極に 13Φ に打ち抜いた LFP 正極材料、負極に 14Φ に打ち抜いたリチウムを用いたフルセルを作製し、充放電試験を行った。電流密度は $0.1 \text{ mA/cm}^2 \sim 0.3 \text{ mA/cm}^2$ 、カットオフは $2.5 \text{ V} - 4.0 \text{ V}$ でサイクルさせた。

これらの試験はすべて $25 \text{ }^\circ\text{C}$ に保たれた恒温槽内にて行った。

2.5.3 リチウムイオン輸率の測定

リチウムイオン電池では、電解液中のリチウムイオン（カチオン）が電荷を運ぶキャリアとして機能し、電池反応に関わる。しかし、電解質中にはアニオンも存在し、通電させた際リチウムイオンだけでなくアニオンも動いている。リチウムイオン輸率は全電流に対しリチウムイオンがキャリアとして動く割合を表す。イオン輸率は必ずしもイオン伝導度に比例するものではないが、一般的にはこの輸率が高いほど電池性能はよいとされる。

リチウムイオン輸率は交流インピーダンス測定とクロノアンペロメトリー（CA）測定を併用することで測定できる。測定には Solartron 社製インピーダンス/ゲイン-フェーズ-アナライザ Solartron1260 と Bio-Logic 社製の VMP3、充放電試験で用いたものと同様の構成の Li 対称セルを使用した。まず、作製したセルを用いて交流インピーダンス測定を行った。その

後直流分極電圧 ΔV (本研究では 0.01 V とした) を加え、セルを流れる電流の経時変化を記録し、定常状態に達した後に再び交流インピーダンス測定を行った。Li 電極は、リチウムイオンに対してノンブロッキング電極であるが、アニオンに対してはブロッキング電極となる。そのため、セルを流れる電流は電圧印加初期の電流値 I_0 から経時的に減少し、定常状態の電流値 I_s に達する。この時セル中の電流はリチウムイオンによってのみ運ばれることになる。したがって、 I_0 および I_s はそれぞれ式 (5) 式 (6) により表される。ここで、 L は電極間距離 (cm)、 A は電極面積 (cm^2)、 σ はイオン伝導度、 R_o 、 R_b はそれぞれクロノアンペロメトリー測定前後の電解質/電極界面の抵抗、 t_+ はリチウムイオン輸率である。

$$I_0 = \frac{\Delta V}{(R_o + R_b)} = \frac{\Delta V}{\{R_o + (L/A)(1/\sigma)\}} \quad \dots \text{式 (5)}$$

$$I_s = \frac{\Delta V}{(R_s + R_b)} = \frac{\Delta V}{\{R_o + (L/A)(1/\sigma t_+)\}} \quad \dots \text{式 (6)}$$

式 (2.5) より、 σ は式 (2.7) のように表される。

$$\sigma = \frac{I_0(L/A)}{(\Delta V - I_0 R_o)} \quad \dots \text{式 (7)}$$

式 (2.6)、式 (2.7) より、リチウムイオン輸率 t_+ は式 (2.8) のように与えられる。

$$t_+ = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_o)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad \dots \text{式 (8)}$$

I_0 は電圧印加直後の電流値を使用する必要があるが、機械の測定間隔の影響で測定誤差が大きく再現性が取れない。そのため、オームの式を用いて式 (9) から算出した。

$$I_0 = \frac{\Delta V}{\text{電圧印加前全抵抗}} \quad \dots \text{式 (9)}$$

測定により得られた値を式 (8) に代入することでリチウムイオン輸率を求めた。Fig.2.5.4 に電位印加直後と安定後のインピーダンス図の一例を示した。

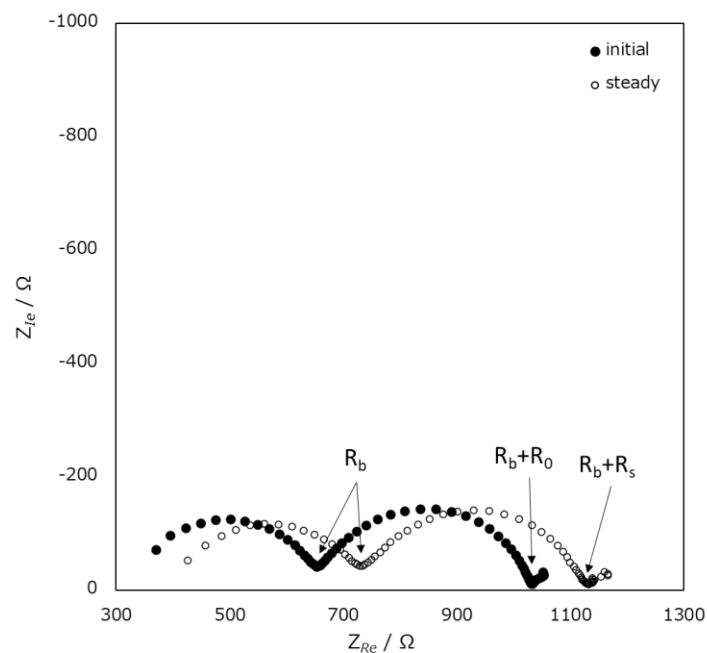


Fig. 2.5.4. 高分子固体電解質のインピーダンス測定の場合

2.5.4 LSV 測定

リニアスイープボルタンメトリー (LSV ; linear sweep voltammetry) は直線的に電位を掃引し、掃引した際に流れる電流を測定し得られる電流-電位曲線から酸化還元特性を調べる測定方法である。本研究では、Bio-Logic 社製の VMP3 を使用し、電解質の電気化学的安定性を調査した。正極にリチウム、負極に SuS を用いて作製したセルを使用した。正極負極ともに 14 Φ に打ち抜いた金属箔を使用した。

第3章 結果・考察

3.1. PEO/LLZTO/G4 複合電解質のキャラクタリゼーション

3.1.1 PEO/LLZTO/G4 複合電解質の引張試験による強度評価

PEO/2G4 電解質に LLZTO を添加した場合の、添加量による強度への影響を測定した。各複合電解質の引張試験の結果を Fig.3.1.1 に示す。PEO₁₈LiTFSI では 0.95 MPa の引張強度を示すのに対し、PEO₁₈LiTFSI-2G4 は 0.234 MPa と大きく強度が低下した。液体を添加したことにより電解質が柔らかくなり、強度の低下につながったと考えられる。しかし、LLZTO を添加すると、添加量増加に伴って強度は改善し、15 wt.%添加した場合に最大値である 0.50 MPa を示す。G4 を添加することで強度は低下するものの、LLZTO の添加により補強が可能であることが確認された。

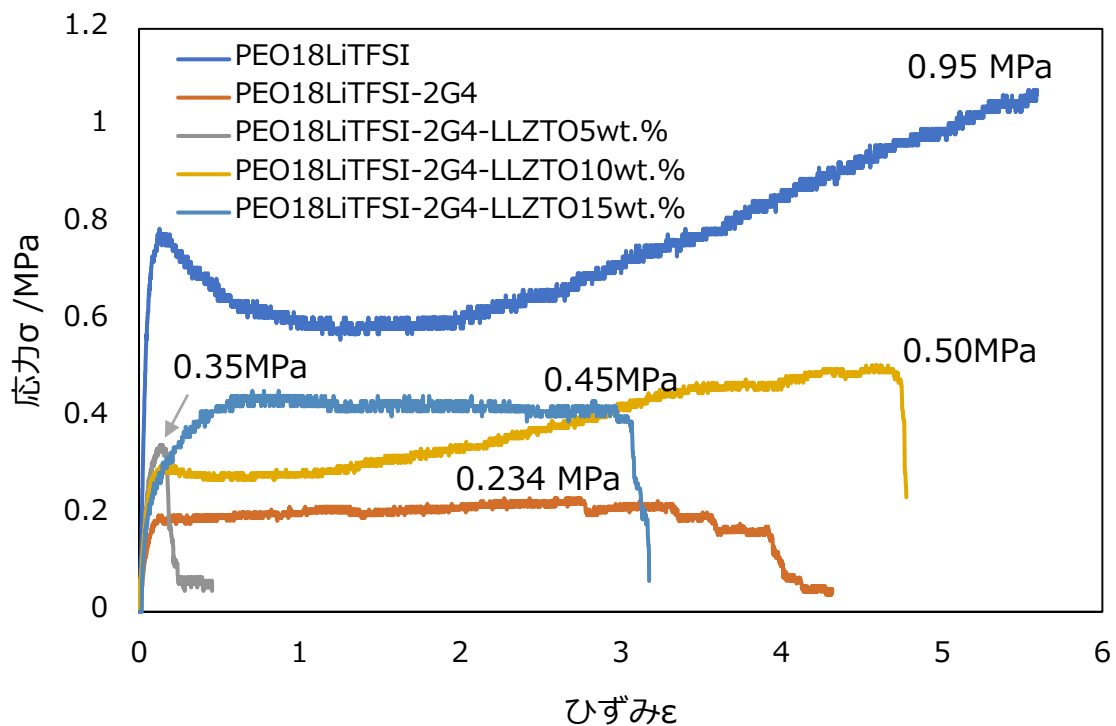


Fig. 3.1.1. PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO x wt.% の引張強度

3.1.2 PEO/LLZTO/G4 複合電解質の熱特性評価

LLZTO 添加量の異なる PEO/LLZTO/G4 複合電解質の TG 測定結果を Fig.3.1.2 に示す。G4 を添加した電解質は 170°C 付近から重量減少が見られるが、これは沸点 162°C の G4 の蒸発によるものと考えられる。300°C 付近の重量減少は PEO の分解を示している。PEO₁₈LiTFSI が 330°C で分解を開始するのに対し、PEO₁₈LiTFSI-2G4 では 310°C あたりで分解が始まっていることから、G4 の添加により PEO の熱的安定性が低下したと考えられ

る。しかし、LLZ を添加量の増加に伴って分解開始温度は徐々に上昇していき、LLZTO を 15wt.% 添加した電解質では 360°C まで上昇した。このことから、G4 の添加により熱的な安定性は低下するものの、LLZTO の添加により PEO の分解の抑制が可能であることが確認された。

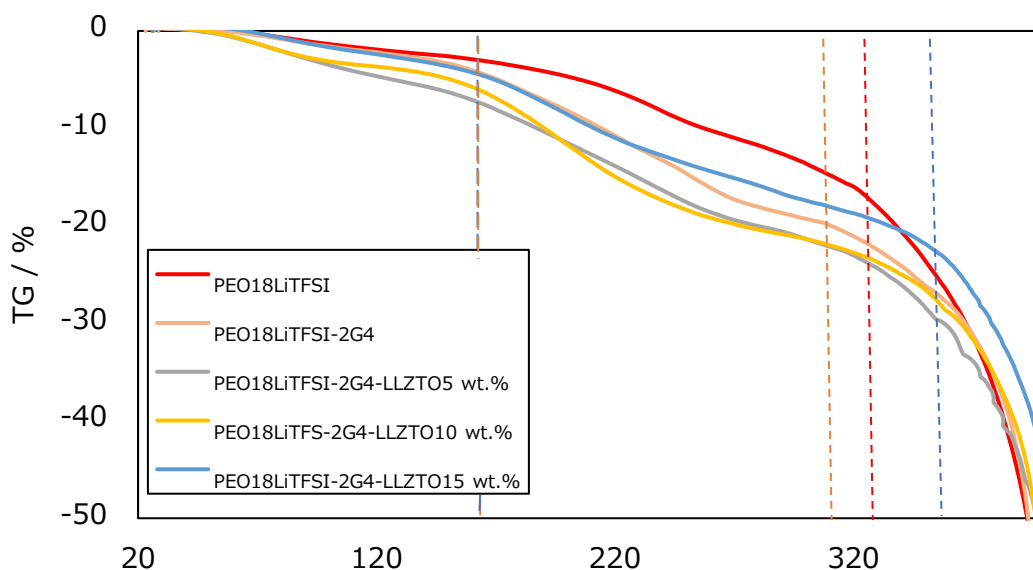


Fig. 3.1.2 PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO x wt.% の TG 測定結果

3.1.3 X 線回折による構造解析

LLZTO 添加量の異なる PEO/LLZTO/G4 複合電解質の XRD 測定結果を Fig.3.1.3 に示す。PEO₁₈LiTFSI-2G4 では PEO のピークに一致するピークが現れ、それ以外のピークが見られないことから、電解質に不純物が含まれていないことが確認された。ピーク強度は純粋な PEO と比べて低下しており、これは Li 塩と G4 を添加したことにより PEO の結晶性が低下したことを示している。LLZTO を添加した電解質では PEO と LLZTO に由来するピークのみが見られ、PEO₁₈LiTFSI-2G4 と同様に合成時の不純物生成や結晶構造の変化などが発生していないことが確認された。また、LLZTO の添加量が増加していくとともに LLZTO 由来のピーク強度が上昇し、PEO 由来のピーク強度は低下した。これは、PEO の網目構造の間に LLZTO が入り込み、秩序だった構造をとることを妨げることにより結晶性が低下しているためであると考えられ、電解質への LLZTO の添加が PEO の結晶化度低下に有効であることを示唆している。

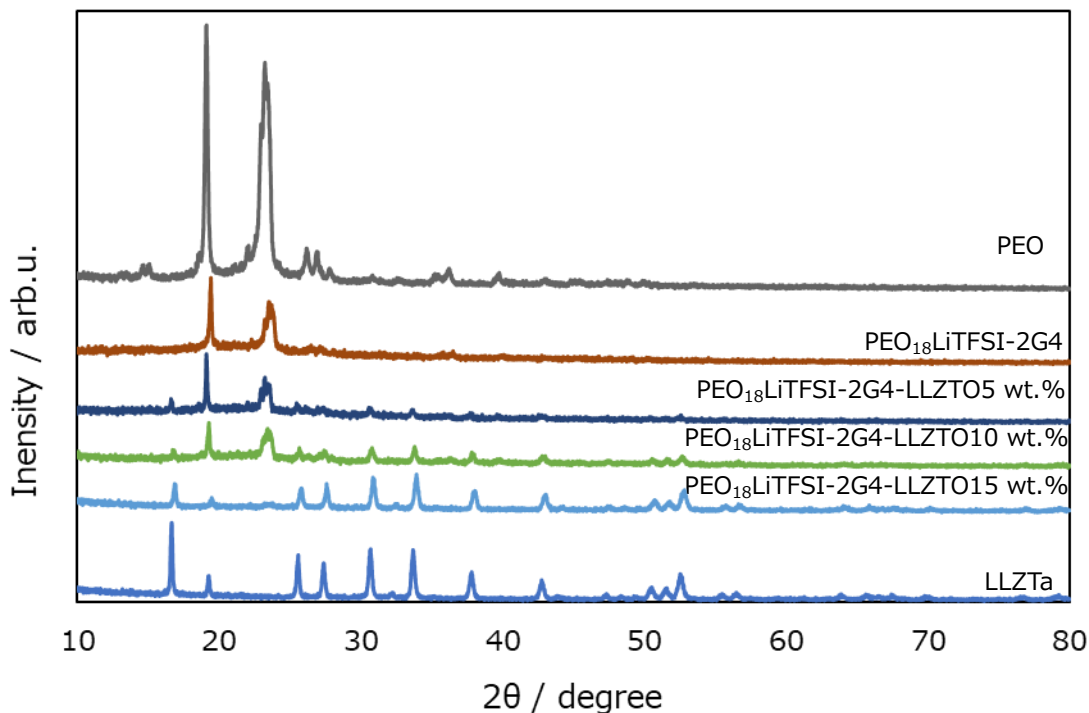


Fig. 3.1.3 PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO x wt.%の X 線回折による解析結果

3.2. PEO/LLZTO/G4 複合電解質の電気化学的特性

3.2.1. PEO/LLZTO/G4 複合電解質の導電率

PEO/G4 電解質に LLZTO を添加することによる導電率への影響を測定した。

LLZTO 添加量による室温での導電率の変化を Fig.3.2.1 に示す。室温での導電率は LLZTO 添加量が増加するにつれて向上し、10 wt.%添加した場合に最大値である 3.25×10^{-4} S/cm を示した。15wt%になると導電率は悪化するが、これは、PEO-LLZTO の組成依存性に関する先行研究より、過剰の添加による LLZ の凝集が原因であると考えられる。

添加量の異なる PEO/LLZTO/G4 複合電解質のアレニウスプロットを Fig.3.2.2 に示す。通常アレニウスプロットは直線状であるが、PEO を用いた電解質では 50°C 付近を境に異なったグラフの傾きを示す。これは、1.3 章で述べたように PEO の溶融点が 60°C 付近にあり、溶融点を境にセグメント運動の活発さが大きく変化することに由来している。LLZTO を 10 wt.%添加した電解質はすべての温度で最も高い導電率を示しており、LLZTO を添加していない電解質と比較して溶融点以下での活性化エネルギーが減少している。これは Li⁺の移動経路の増加によるものであると考えられる。これらの結果より、LLZTO の添加が室温での導電率の改善に効果的であることが確認された。

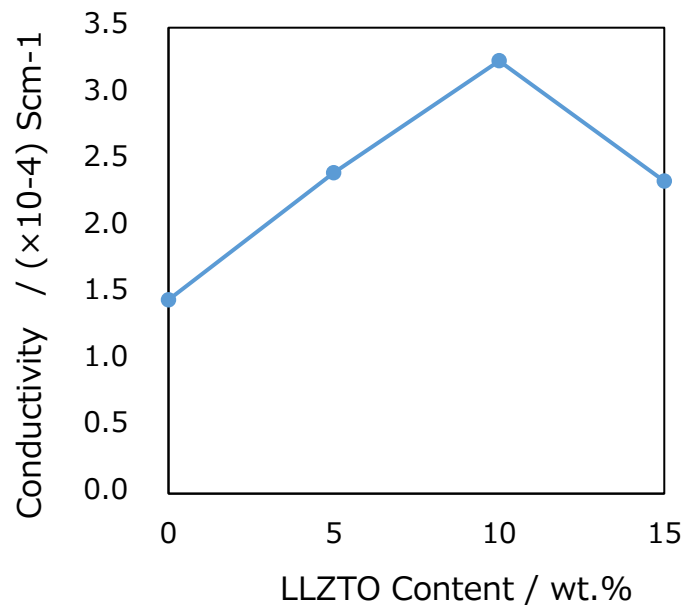


Fig. 3.2.1. PEO₁₈LiTFSI-2G4-xLLZTO の LLZTO 添加量に対する導電率の変化(25 °C)

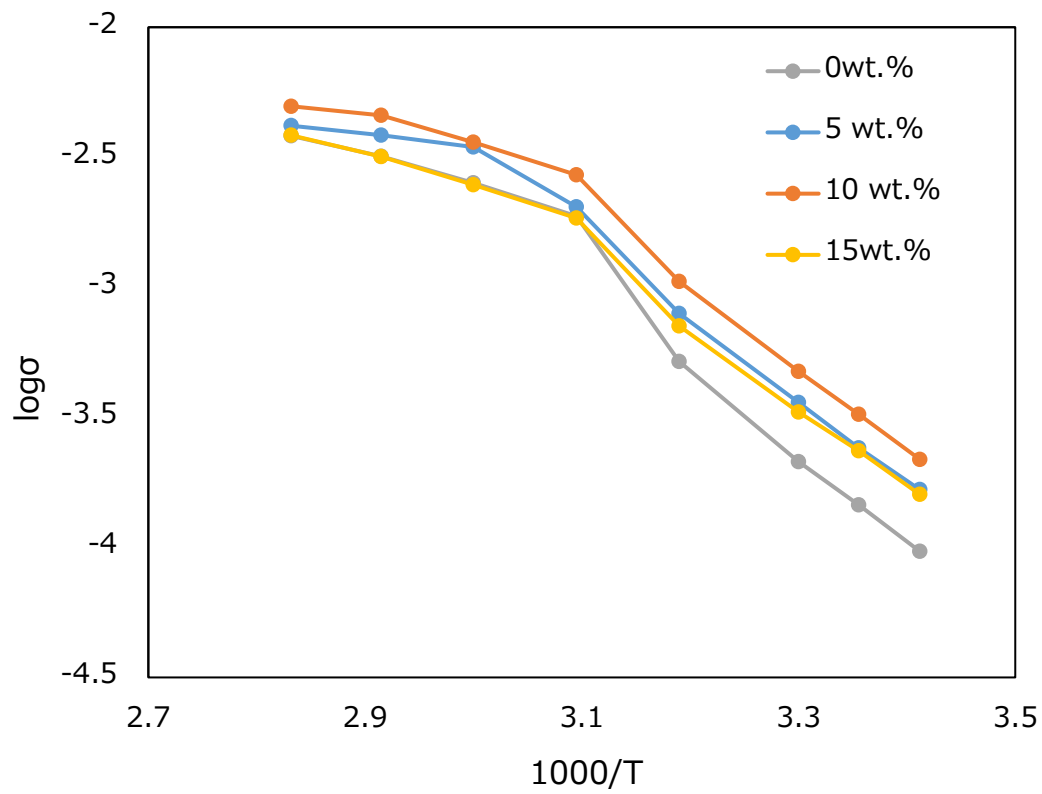


Fig. 3.2.2. PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO x wt.% のアレニウスプロット

3.2.2. PEO/LLZTO/G4 複合電解質のサイクル安定性

Li 対称セルにおけるサイクル試験の結果を Fig.3.2.3 に示す。セルは 0.2 V 程度の過電圧を示しながら 500 時間以上安定に作動し、550 時間付近から電位のふらつきを見せたのち、615 時間で停止した。Ho らの報告によると PEO₁₀LiTFSI-20 wt.% LLZ を用いたセルでは 55 °C,0.2 mA/cm²,0.5 h の条件で 183 h で短絡したが[31]、本実験ではより高い電流密度と低い温度という厳しい条件でも三倍以上長くサイクルし続けた。G4 の添加により複合電解質の濡れ性やリチウムに対する安定性が向上し、サイクル安定性の改善に繋がったと考えられる。

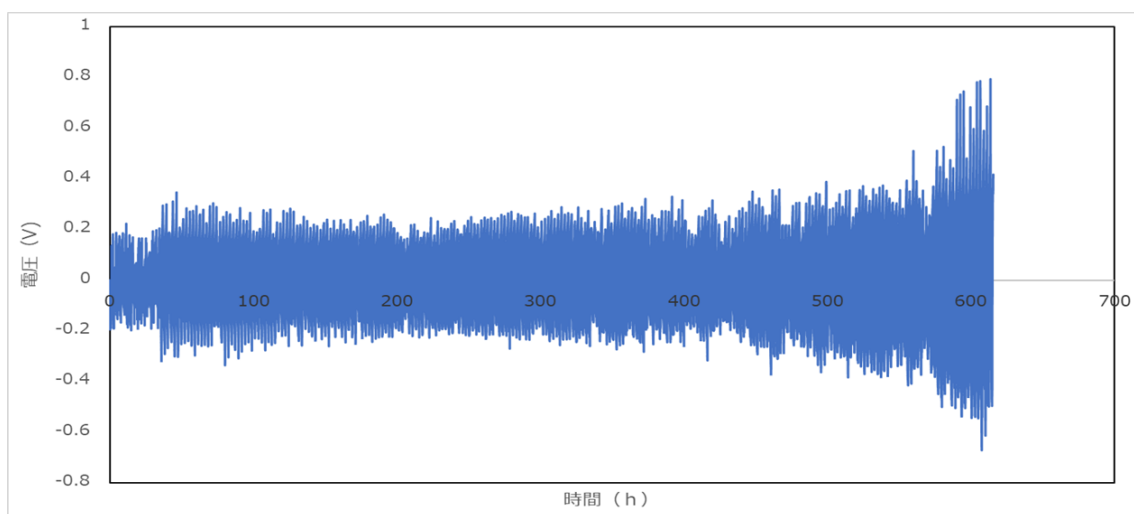


Fig. 3.2.3. Li/PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO 10 wt.%/Li のサイクル特性

3.3. G4 と DME の複合電解質への共添加

3.3.1. 共添加の検討

PEO/LLZTO 複合電解質に G4 を添加することにより、室温での導電率の改善と、Li 対称セルでのサイクル特性の向上を確認した。しかしながら、実用的な視点で考えると、更なる導電率とサイクル寿命を持つ電解質が望ましい。そこで、1.5 章で記述した特徴を持つ DME を共添加することにより、更なる電気化学的特性の改善を試みた。最も高い導電率を示した PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%に DME を添加し、添加による影響を検討した。

3.4. PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質のキャラクタリゼーション

3.4.1. PEO/LLZTO/G4 複合電解質の引張試験による強度評価

PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME10 wt.%の引張試験の結果を Fig.3.3.1 に示す。PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%の引張強度が 0.50 MPa であったのに対し、0.127 MPa と強度は悪化したものの、Fig.3.4.2 に示したように電解質膜の自立に必要なだけの強度は備えていることを確認した。電解質が破断するまでのひずみが小さくなっていることから、DME を添加することにより伸縮性が失われ、引張強度の低下に繋がっていると考えられる。

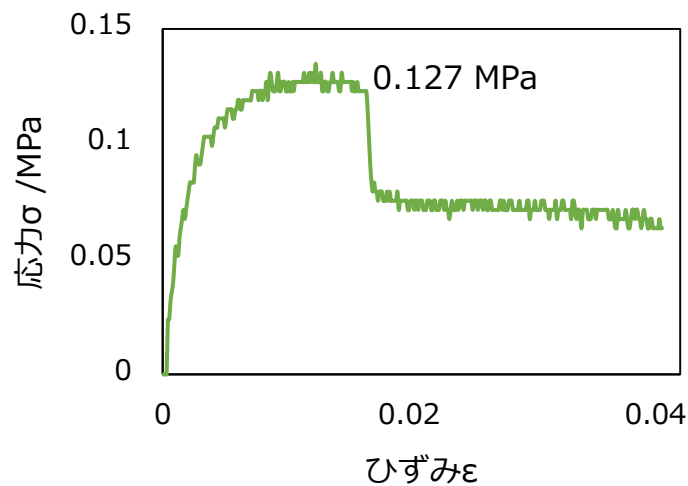


Fig. 3.4.1. PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME10 wt.%の引張強度

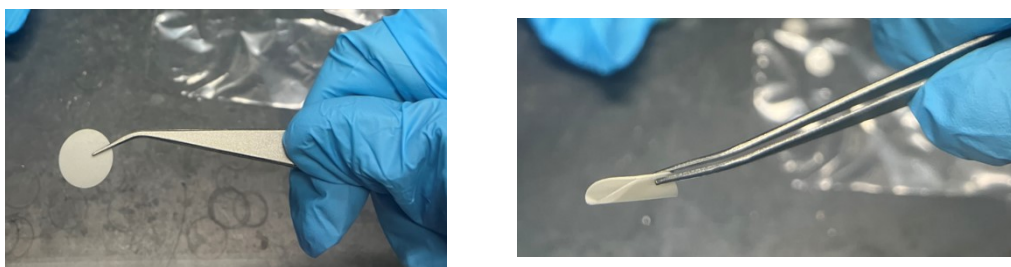


Fig. 3.4.2. PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME10 wt.%の自立している様子 (左) 折り曲げた状態 (右)

3.4.2. X線回折による構造解析

DME 添加量の異なる PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質の X線回折による解析結果を

Fig.3.4.3 に示す。どのすべての電解質で PEO と LLZTO に由来するピークのみが見られ、それ以外のピークが見られなかったことから、合成時の不純物生成や結晶構造の変化などが発生していないことが確認された。また、DME の添加量が増加していくとともに電解質のピーク強度が低下していることから、DME の添加により PEO の結晶性が低下していると考えられる。

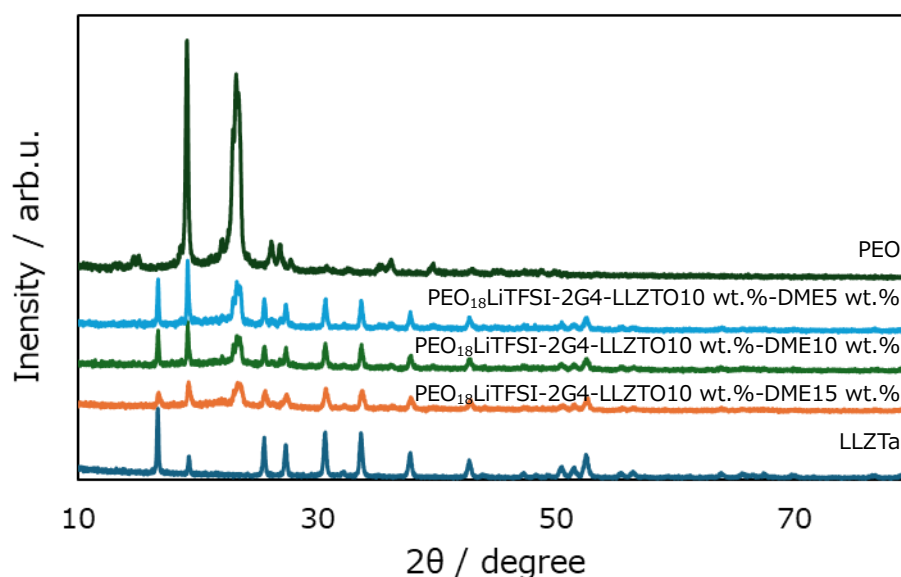


Fig. 3.4.3. PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO 10 wt.-%-DME x wt.-%の X 線回折による解析結果

3.5. PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質の電気化学的特性

3.5.1. PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質の導電率

DME 添加量による室温での導電率の変化を Fig.3.5.1 に示す。室温での導電率は DME 添加量が増加するにつれて向上し、10 wt.-%添加した場合に最大値である 6.01×10^{-4} S/cm を示した。15wt.-%になると導電率は悪化し、それ以降は添加量が増加しても 10wt.-%での値を超えることはなかった。

DME 添加量の異なる PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質のアレニウスプロットを Fig.3.5.2 に示す。DME の沸点を考慮して、20°C~60°Cの範囲でインピーダンス測定を行った。10wt.-%の DME の添加により低温領域での導電率の顕著な増加を確認した。15wt.-%以上添加した電解質では 40°C付近からグラフの傾きに変化が見られ、高温での導電率が低下した。

これらの結果から DME の添加量が 10wt.-%を超えると導電率が悪化することが明らかになったが、どうしてこのような挙動を示すのかは不明であった。原因を解明するために行っ

た実験の結果と考察を次章に記す。

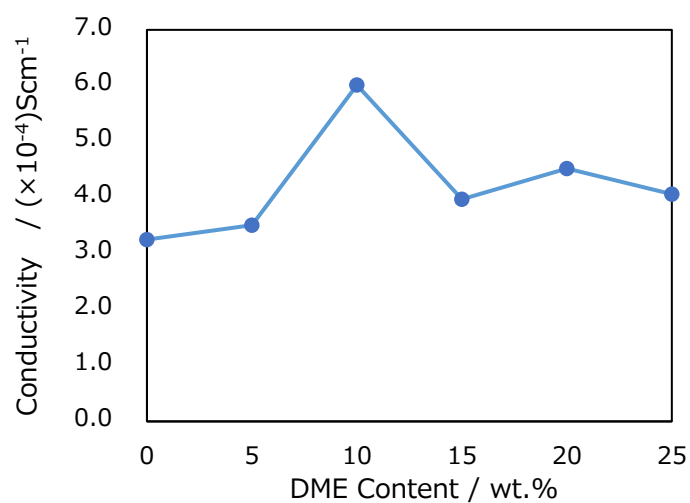


Fig. 3.5.1.DME 添加量に対する導電率の変化(25 °C)

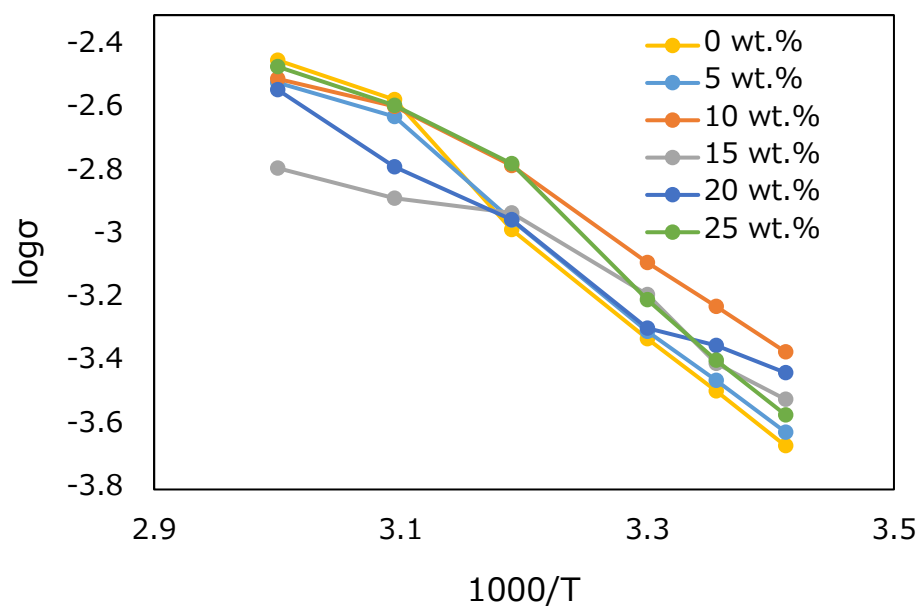


Fig. 3.5.2. PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME x wt.%のアレニウスプロット

3.6. PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質の導電機構

3.6.1. PEO/LLZTO/DME 複合電解質の導電率

G4 と DME の共添加により導電を妨げる反応が起きている可能性を考え、PEO₁₈LiTFSI-LLZTO10 wt.%電解質に DME を添加し導電率の変化を調査した。Fig.3.6.1 に DME 添加量に対する室温での導電率の変化、Fig.3.6.2 に DME 添加量の異なる PEO/LLZTO/ DME 複合電解質のアレニウスプロットを示す。DME 添加量が増加するにつれて導電率は向上し、10 wt.%で最大値を示した後、15 wt.%になると導電率は悪化した。G4 を共添加しない場合でも DME の添加量に対する導電率の挙動が同様であったことから、G4 は DME15 wt.%以上の添加で見られる導電率の悪化に影響を及ぼしていないと考えられる。また、DME と G4 を共添加した場合と比較して導電率の最大値が 1/3 程度になったことから、共添加の必要性が確認された。

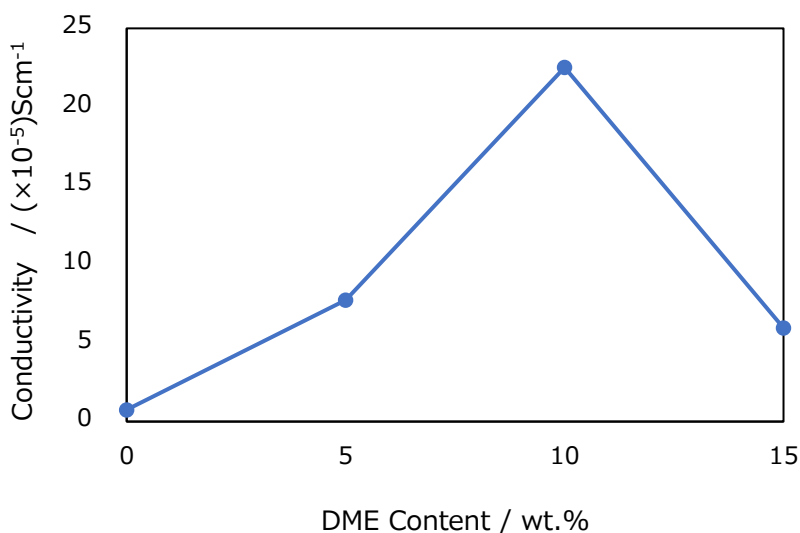


Fig. 3.6.1.DME 添加量に対する導電率の変化(25 °C)

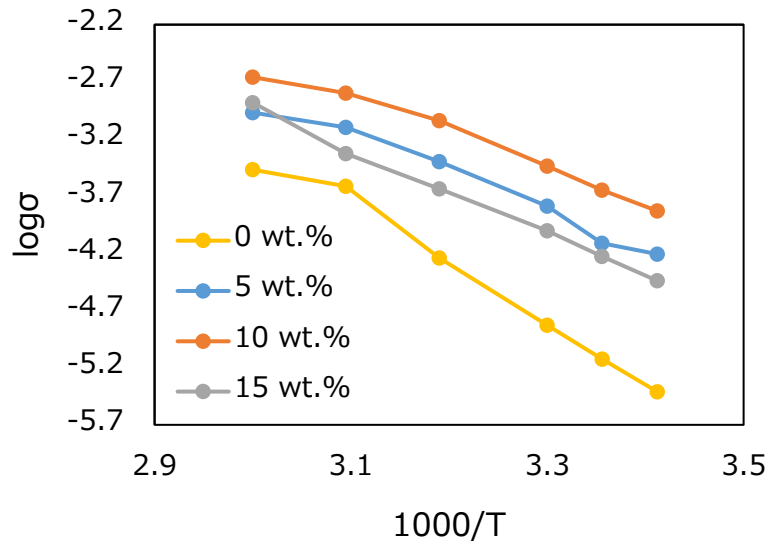


Fig. 3.6.2. PEO₁₈LiTFSI-LLZTO10 wt.%-DME x wt.%のアレニウスプロット

Fig.3.6.3 に PEO をベースにした各種複合体の導電率の温度依存性を示す。PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%と PEO₁₈LiTFSI-LLZTO10 wt.%-DME10 wt.%を比較すると、G4 の添加は溶融点以上での導電率に、DME の添加は溶融点以下での導電率の向上に大きく寄与していることがわかる。また、DME を添加した電解質では、PEO 特有の溶融によるグラフの折れ曲がり小さくなり直線に近い状態をとっている。溶融点以下での導電の活性化エネルギーが PEO の高温相のそれに近いことから、室温での結晶性が低下し、PEO の溶融相に近い状態になっていると考えられる。

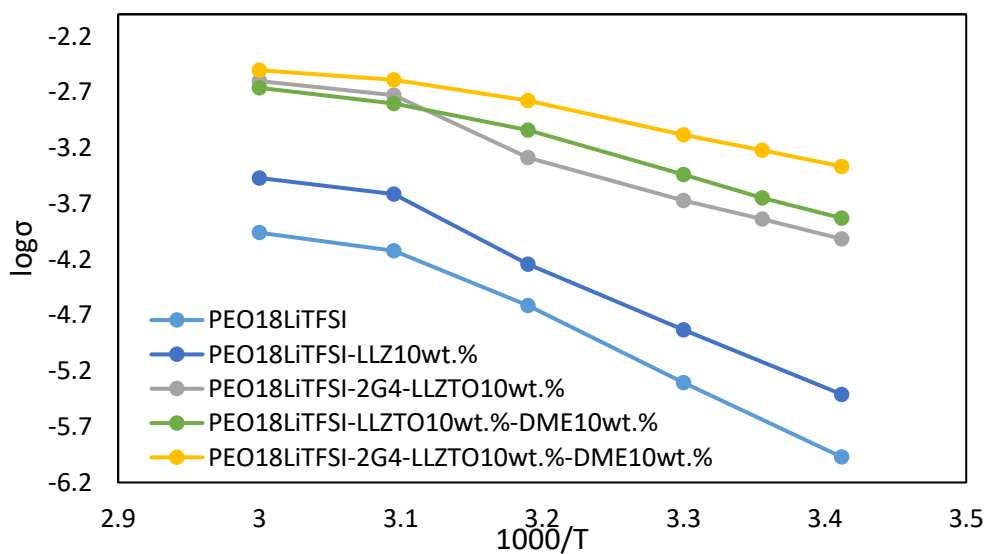


Fig. 3.6.3. PEO₁₈LiTFSI 各種複合体のアレニウスプロット

3.6.2. DME 添加による Li イオン輸率の変化

PEO₁₈-2G4-LLZTO10 wt.%と PEO₁₈-2G4-LLZTO10 wt.% -DME10 wt.%の Li イオン輸率を測定し、DME の添加による影響を調査した。CA 曲線と CA 前後のナイキストプロットを Fig.3.6.4 に示す。得られた値から Li イオン輸率を計算した結果、PEO₁₈-2G4-LLZTO10 wt.%では 0.196、PEO₁₈-2G4-LLZTO10 wt.% -DME10 wt.%では 0.122 であった。DME を添加していない電解質のほうが高い値を示したことから、DME 添加による導電率の改善は、Li イオンの輸送経路増加によるものではないと考えられる。

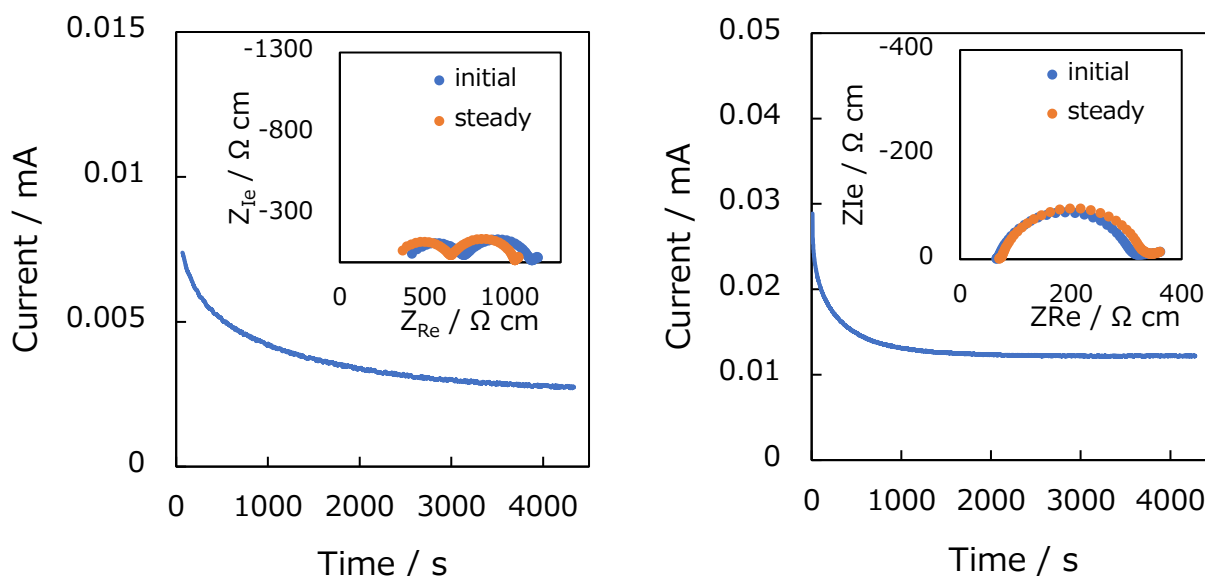


Fig. 3.6.4. PEO₁₈-2G4-LLZTO10 wt.% (左) と PEO₁₈-2G4-LLZTO10 wt.% -DME10 wt.% (右) の CA 曲線と CA 前後のナイキストプロット

3.6.3. ラマン分光法による構造解析

ラマン分光法による構造解析を行った結果を Fig.3.6.5 に示す。DME の添加によりリチウムイオンと DME が錯体を形成し、導電率に影響を及ぼしている可能性を考えたが、PEO 由来のピークのみが現れ、特定の組成での特異なピークなどは見られなかった。この結果より、DME の添加による導電率の向上は物質の構造変化や特殊な錯体形成によるものではないと考えられる。

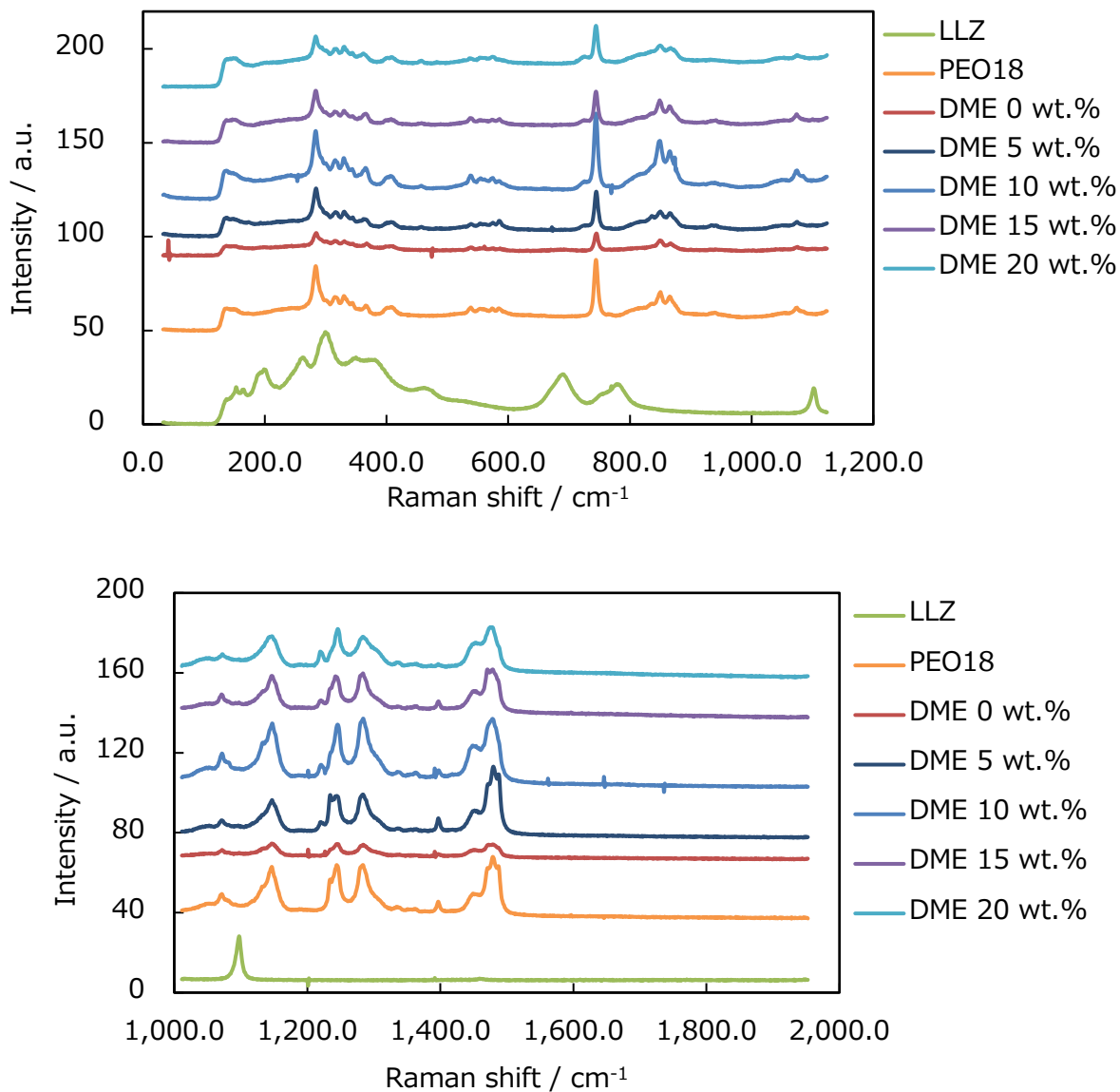


Fig. 3.6.4. PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME x wt.%のラマン分光法による構造解析

3.6.4. 考察

特異な配位などが見られず、Li イオン輸率も向上していないことから、DME の添加による導電率の改善において最も大きく寄与しているのは、セグメント運動によるリチウムイオンの輸送が活発化したことであると考察する。また、DME の添加により PEO の結晶性が低下し、セグメント運動によるイオンの輸送が活発化しており、カチオンだけでなくアニオンも輸送されてしまっているために Li イオン輸率が低下していると考えられる。DME の添加量増加により導電率が悪化する理由としては、DME に含まれているアニオンが Li イオンの輸送を妨害している可能性が考えられるが、更なる調査を要する。

3.7. PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質の電氣的安定性

3.7.1. Li 溶解析出における過電圧の電流密度依存性

PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%, PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME10 wt.%の過電圧の電流密度依存性を Fig.3.7.1 に示す。過電圧は通電後 10 分の値を採用した。DME を添加していない電解質と比較して、DME を添加した電解質では充電・放電共に過電圧が減少し、電流密度が高くなるほど顕著であった。この結果から、DME の添加が過電圧の抑制に効果的であることが確認された。

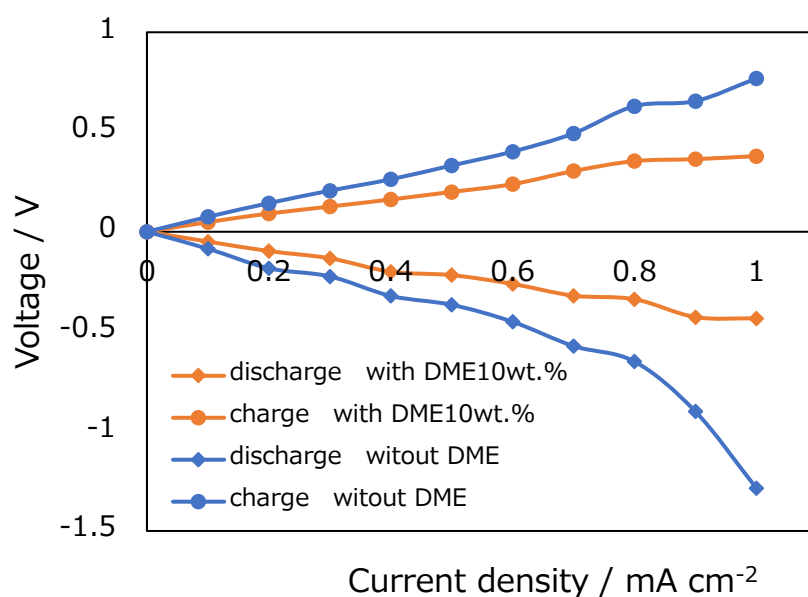


Fig. 3.7.1. PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%, PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME10 wt.%の電流密度に対する過電圧

3.7.2. LSV

LSV によって PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME10 wt.%の電気化学的安定性を測定した結果を Fig.3.7.2 に示す。4.4 V 付近で電流の急激な増大が見られたが、これは電解質の酸化分解によるものである。PEO₁₈LiTFSI の酸化分解電位が 4.0 V であるのに対し、電位窓が大きく拡大したことが確認された。

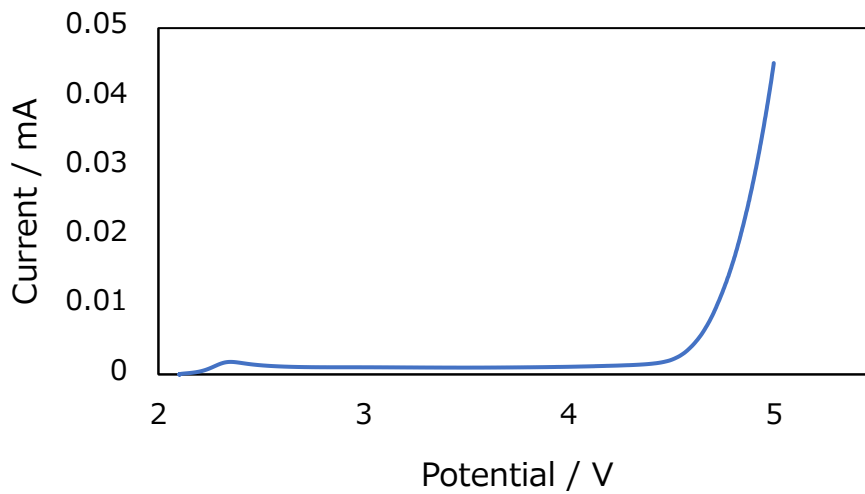


Fig. 3.7.2. PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME10 wt.%の LSV 曲線

3.7.3. PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質のサイクル安定性

DME 添加量が異なる PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質のサイクル特性を Fig.3.7.3 に示す。どの電解質も、PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%と比較して長時間動作した。5 wt.% DME 添加のセルは 1000 時間程度の分極では有意なセル電圧の上昇は見られず、10 wt.% DME を添加したセルは、1500 時間サイクルし続けた後に短絡した。これらの結果より、PEO/LLZTO/G4/DME 複合電解質は、リチウム金属に対して優れた安定性をを持つことが示された。

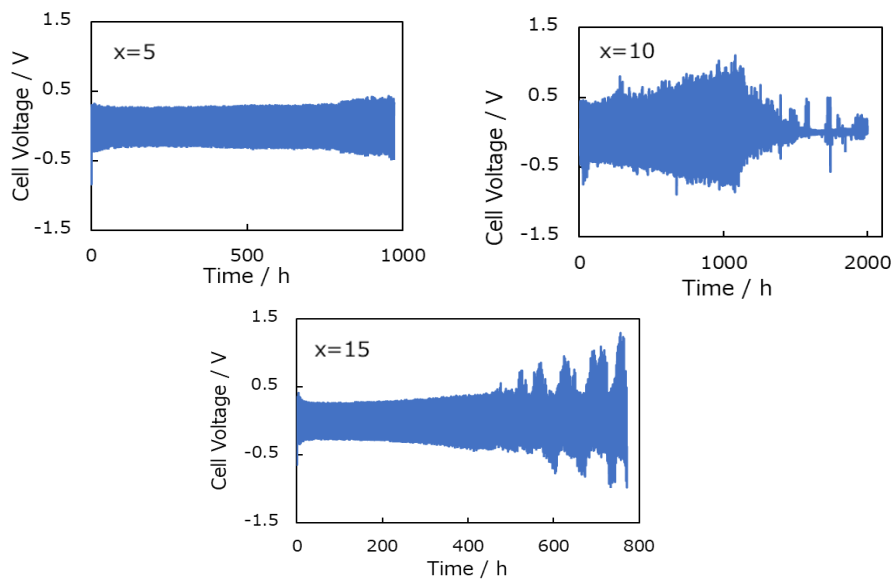


Fig. 3.7.3. PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME x wt.%のサイクル特性

3.8. PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME 10wt.%のフルセルでのサイクル特性

3.8.1. LFP/PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME10wt.%/Liのサイクル特性

作製した電解質が全固体電池においても正常に作動するかを確認するために、フルセルでのサイクル特性を調査した。23 サイクル目で 113.32 mAhg⁻¹の最大容量を示し、140 サイクル後も 103.84 mAhg⁻¹と容量を維持し続けた。初期のサイクルで最大容量を示さなかったのは、室温での測定であり、電解質が固体であることから正極に電解質が染み込むのに時間を要したためであると考えられる。以上の結果より、作製した複合電解質は全固体電池に応用可能であり、室温で安定に動作することが確認された。

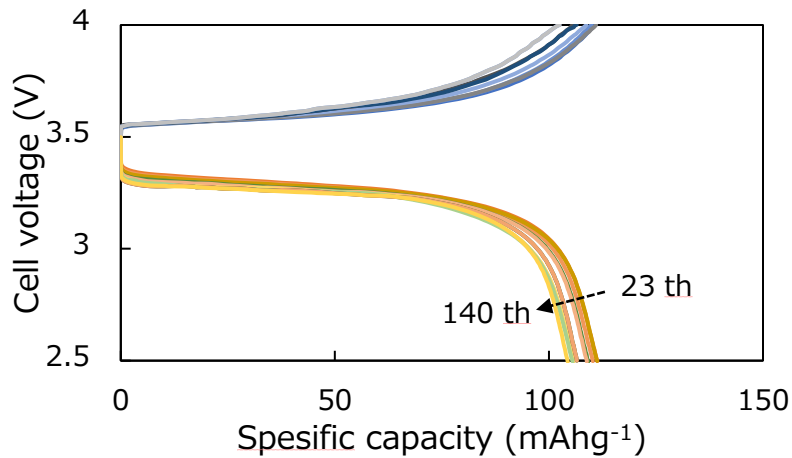


Fig. 3.8.1. LFP/PEO₁₈LiTFSI-2G4-LLZTO10 wt.%-DME 10wt.%/Liのサイクル特性

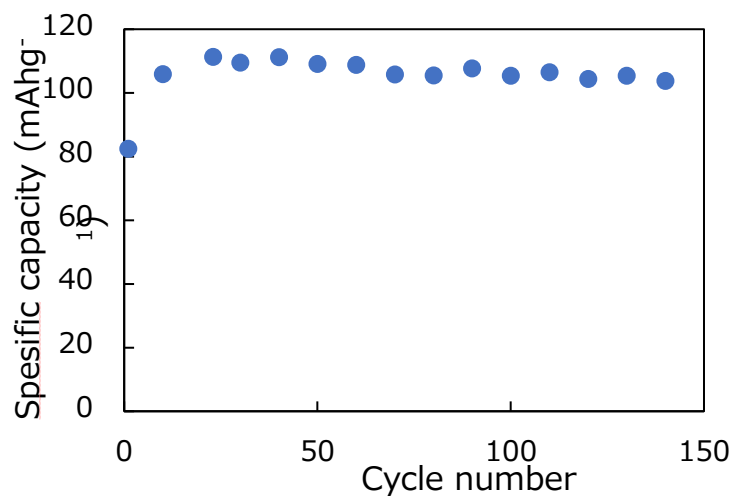


Fig. 3.8.2. サイクル数と容量の関係

第 4 章 総括

本研究では、PEO/LLZTO 複合電解質に G4 および DME を添加することで、室温での高い導電率とリチウムに対する高い安定性をもつ複合電解質の作製を試みた。

G4 の添加による影響

PEO/LLZTO 複合電解質に対する G4 の添加により、導電率の大幅な改善が見られ、PEO₁₈LiTFSI-2G4-10 wt% LLZTO において室温で 3.25×10^{-4} S/cm を示した。LLZTO の添加量を変化させていくと、10 wt.% 添加した場合に最も高い導電率を示したが、これは 15 wt.% 以上では添加量が過剰になり、LLZTO が凝集するためであると考えられる。また、サイクル特性も大きく改善し、この電解質を用いて作製した Li 対称セルは、 0.3 mA/cm^2 , 1 h, 25 °C の条件で 615 h サイクルし続けた。これは G4 を添加していない PEO/LLZTO 複合電解質の約 3 倍の時間であった。機械的特性については悪化が見られたものの、LLZTO の導入により改善が可能であることが確認された。

DME の添加による影響

PEO/LLZTO/G4 複合電解質に対する DME の添加により、導電率の大幅な改善が見られた。PEO₁₈LiTFSI-2G4-10 wt% LLZTO-DME 10 wt.% において室温で 6.01×10^{-4} S/cm を示した。DME の添加量を変化させていくと 10 wt.% で最大値を示した。このような挙動を示す理由が不明であったため、導電メカニズムの調査を行い、セグメント運動の活発化が導電率の改善に大きく寄与していると結論付けた。DME の添加による導電率の改善が一定量で頭打ちになる原因はいまだに不明であり、更なる調査を要する。また、電気化学的安定性も大きく向上し、電流密度 1 mA/cm^2 の電流を流した際の過電圧が半分以下に抑制されたほか、酸化分解電位が 4.0 V から 4.4 V に向上した。サイクル特性の改善も見られ、DME を 10 wt.% 添加した電解質を用いた Li 対称セルでは 0.3 mA/cm^2 , 1 h, 25 °C の条件で 1500 h 以上サイクルし続けた。LFP を正極に用いてフルセルでのサイクル特性を確認したところ、23 サイクル目で 113.32 mAhg^{-1} の最大容量を示し、140 サイクル後も 103.84 mAhg^{-1} と容量を維持し続け、全固体電池での正常な動作が確認された。

第 5 章 参考文献

参考文献

- [1] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, *N. Mate.*, 10, 682, (2011).
- [2] H. Yamane, Masatoshi Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *SSI*, 178, 1163, (2007).
- [3] Y. Inaguma, L.Q. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta and M. Wakihara, *SSC*, 86, 689, (1993).
- [4] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 590, (1989).
- [5] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 7778, (2007).
- [6] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 590, (1989).
- [7] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 7778, (2007).
- [8] C. A. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke, W. Weppner, *Inorg. Chem.*, 50, 1089-1097, (2011).
- [9] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, J. Akimoto, *Chem. Lett.*, 40, 60-62, (2011).
- [10] Y. Matsuda, M. Matsui, N. Imanishi, *N. Soku.*, 42 (2), 62-68, (2015).
- [11] S. Toda, K. Ishiguro, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *SSI*, 233, 102-106, (2013).
- [12] Y. Matsuda, M. Matsui, N. Imanishi, *N. Soku.*, 42 (2), 62-68, (2015).
- [13] 坂元希美枝、三重大学修士論文、(平成 26 年度).
- [14] J.L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, J. Sakamoto, *Journal of Power Sources*, 206, 315, (2012).
- [15] De B, Yadav A, Khan S et al (2017) A facile methodology for the development of printable and flexible all solid-state rechargeable battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces* 9:19870–19880
- [16] Zhang Z, Zhao Y, Chen S et al (2017) An advanced construction strategy of all-solid-state lithium batteries with excellent interfacial compatibility and ultralong cycle life[J]. *J Mater Chem A* 5
- [17] Liang Y, Lin Z, Qiu Y (2011) Fabrication and characterization of LATP/PAN composite fiber-based lithium-ion battery separator[J]. *Electrochim Acta* 56:6474–6480
- [18] Romero M, Faccio R, Vázquez S et al (2016) Enhancement of lithium conductivity and evidence of lithium dissociation for LLTO-PMMA nanocomposite electrolyte[J]. *Mater Lett* 172(jun.1):1–5Return to ref 25 in article
- [19] Chen YT, Jena A, Pang WK (2017) Voltammetric Enhancement of Li-Ion Conduction in Al-

- Doped $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte[J]. J Phys Chem C
- [20] Zhang X, Liu T, Zhang S, Huang X, Xu B, Lin Y, Xu B, Li L, Nan CW, Shen Y (2017) Synergistic coupling between $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ and poly (vinylidene fluoride) induces high ionic conductivity, mechanical strength, and thermal stability of solid composite electrolytes[J]. J Am Chem Soc 139(39):13779–13785
- [21] D. F. Shriver & G. C. Farrington, Chem. & Eng. News, pp. 42 (1985)
- [22] T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, Chem. Lett., 39 (2010), pp. 753-755
- [23] K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, J. Am. Chem. Soc., 133 (2011), pp. 13121-13129
- [24] C.A. Angell, Y. Ansari, Z.F. Zhao, Faraday Discuss, 154 (2012), pp. 9-27
- [25] J. Qian, W.A. Henderson, W. Xu, P. Bhattacharys, M. Engelhard, O. Borodin, J.G. Zhang, Nat. Commun. 2015, 6, 6362.
- [26] Jingxian Zhang a b, Ning Zhao b, Miao Zhang a, Yiqiu Li b, Paul ,K. Chu c, Xiangxin Guo b, Zengfeng Di a, Xi Wang a, Hong Li d , Nano Energy Volume 28, October 2016, Pages 447-454
- [27] Hui Wang , Masaki Matsui, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto, Dongmin Im, Dongjoon Lee and Nobuyuki Imanishi, Membranes 2013, 3, 298-310
- [28] キーエンス. <https://www.keyence.co.jp/ss/products/recorder/testing-machine/material/tension.jsp>
- [29] Jasco. <https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/raman/raman1.html>
- [30] HORIBA. <https://www.horiba.com/jpn/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectroscopy/>
- [31] H. Ho et al, Advanced Energy Materials, 9 (2019) 1804004

第 6 章 謝辭

本研究を行うにあたり、エネルギー変換化学研究室関係者各位をはじめとした多くの方々にご協力を頂きました。ここに深く感謝を申し上げます。

名誉教授の山本治先生には三年間指導教官を担当していただき、大変お世話になりました。研究の方向性を示していただいただけでなく、常に温かいご指導を頂きました。また、学会参加・論文執筆の機会も与えて下さり、貴重な経験を多くいただきました。心から感謝申し上げます。

教授の今西誠之先生には、研究成果の中間報告会を通じた的確なご指導や、学会発表に関するフィードバックなどを頂きました。心から感謝申し上げます。

准教授の森大輔先生は、研究室運営に関わって下さり、生活面を含めた学生の指導や機器の取り扱いのご教授を頂いただけでなく、研究で行き詰った際には的確なアドバイスをくださいました。心から感謝申し上げます。

助教授の田港聡先生には、実験のアドバイスや測定機器の取り扱いを教えていただき、トラブルがあった際には親身になって相談に乗っていただきました。長時間の拘束になってしまった際にもにこやかに対応して下さり、相談しやすい雰囲気を作ってくださいました。心から感謝申し上げます。

名誉教授の武田保雄先生には研究成果の中間報告会やゼミ発表会を通じてアドバイスを頂き、時には参考になる論文の提供もしていただきました。心から感謝申し上げます。

退職なさった技術職員の市川貴之氏には実験機器のメンテナンスについて多くのことを教えていただき、また故障があった際の対応でも大変お世話になりました。心から感謝申し上げます。

同じく技術職員の中村昇二氏には実験機器のトラブルがあった際の対応や、実験機器の立ち上げなど、多くのご協力を頂きました。心から感謝申し上げます。

退職なさった事務職員の西川香代氏には研究生活に関わる事務作業全般や、研究に必要な物品の手配などを執り行っていただきました。心から感謝申し上げます。

事務職員の山崎尚美氏には研究生活に関わる事務作業全般や物品の手配、出張の際の手続きなどを執り行っていただきました。心から感謝申し上げます。

また、卒業された先輩方には温かいご指導を頂いただけでなく、卒業されてからも定期的な交流を続けていただきました。そして研究室生活を共に過ごした同期、後輩たちのおかげでこの三年間は私にとって忘れられないものとなりました。心から感謝します。これからも何卒宜しくお願い致します。

最後に、家族には長きにわたる学生生活を支援していただきました。心から感謝します。

この三年間で得た学びを活かし、社会に貢献していくことで皆様への恩返しとさせていただきます。大変お世話になりました。

令和6年3月