

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
上智大学 理工学部物質生命理工学科	教授	藤田 正博

### 研究テーマ

柔らかい結晶と双性イオンを用いた次世代全固体キャパシタの開発

### 研究報告

#### 1. 研究の背景と目的

現在の電気二重層キャパシタ (EDLC) は、四級アンモニウム塩と有機溶媒からなる電解液を使用することで、2.5 Vの高耐電圧と高出力性能を生み出している。EDLCの電解液を固体化できれば、液漏れの心配がなく、封止構造も不要な理想的なEDLCの開発を促進できる。しかし、EDLCの電極材料は、活性炭と呼ばれるナノポーラスなカーボン材料であるため、ナノポア内に固体電解質を充填し、電極と電解質を物理的に接触させなければならず、溶媒に溶解できるか、温度をかけることで熔融する固体電解質が必要である。これらの課題を解決できる固体電解質の候補として、一般的な有機溶媒に可溶であり、融点以上に加熱すれば熔融する柔軟性イオン結晶 (IPC) に着目した。

柔軟性結晶 (PC) とは、結晶を構成する分子の配向が融け、配向的、回転的な無秩序さが存在する物質として定義される。PC相を発現する温度域では結晶格子中に空隙、および格子欠陥が生じるため、PCは高い可塑性と構成成分の高い拡散性を示す。非常に柔らかい材料であり、薄膜化も可能である。IPCの場合、イオンのみで構成される極限濃厚電解質であり、電極界面において高濃度イオン蓄積を容易に達成できる。これらの特徴をすべて満たす材料はIPCのみであり、IPCは革新的な全固体フレキシブルEDLCの開発に貢献するキーマテリアルとして期待される。最近、報告者のグループでは、*N*-ethyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([P12][FSA]) が広い温度範囲においてPC相を示し、室温でフィルム状に加工できること (図1)、[P12][FSA]とLi塩の複合体が室温において $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を超えるイオン伝導度を示すことを見出した。分子構造の最適化を進めた結果、アルキル側鎖長が長い*N,N*-diethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([P22][FSA]) が、[P12][FSA]よりも高イオン伝導度を示すことを見出した。さらに、代表的なイオン伝導性高分子であるポリエチレンオキシド (PEO) とIPCを混合した複合体のイオン伝導度は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上であった。一方、IPC/Li塩複合体を電解質に用いた全固体キャパシタの作製を行い、1000サイクル以上安定に動作することを報告した。以上述べたように、IPCを基幹物質とする高イオン伝導性と蓄電デバイスの開発に成功している。

本研究では、これまでの取り組みに基づき、次に述べる2点について注力することで、従来系を凌駕する革新的EDLCの開発へとつなげることを目的とした。1)柔軟性イオン結晶 (IPC) /高分子電解質複合体の最適化を行い、電解液に匹敵する高イオン伝導性フレキシブル固体電解質を創製する。2)双性イオンを被覆した電極とIPC/高分子電解質複合体を組み合わせてセルを作製する。

#### 2. 研究成果および考察

PEOに代わる高分子固体電解質材料として注目されているポリエチレンカーボネート(PEC)を用いて、PEC、IPC、Li塩との3成分系複合体を作製した。アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で、PEC

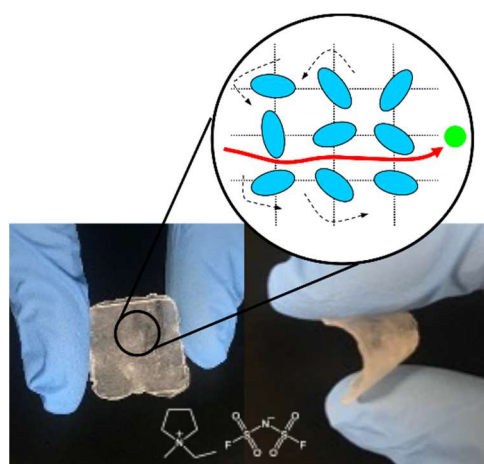


図1 [P12][FSA]の外観とIPC中のイオン伝導 (模式図)

のエチレンカーボネートユニット (EC) とLiFSAの比 ( $[Li]/[EC]$ ) を0.3に固定し、PEC/LiFSA複合体 (SPE) に所定量の[P22][FSA]を添加し、SPE- $x$ を作製した ( $x$ は[P22][FSA]の質量パーセント濃度を表し、0~90 wt%の範囲で添加した)。PEC/LiFSA複合体は、[P22][FSA]の添加量の増加に伴い柔軟になった。DSC測定により、IPC- $x$ の熱的特性を評価した。SPEのガラス転移温度 ( $T_g$ ) は[P22][FSA]の添加量に伴い低下したことから、[P22][FSA]はPEC/LiFSA複合体中において可塑剤として機能することがわかった。SPE-70とSPE-90において、[P22][FSA]の固相間転移 ( $T_{s-s}$ ) に由来する吸熱ピークが $-34^{\circ}\text{C}$ に観測された。50 wt%以下において、IPCはPEC/LiFSA複合体中でアモルファス化していることが示唆された。

[P22][FSA]濃度が10 wt%のとき、イオン伝導度はPEC/LiFSAよりも低下したが、20 wt%以上では増加した。25 $^{\circ}\text{C}$ において、SPE-70が最も高いイオン伝導度を示し、その値は $2.81 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。[P22][FSA]を添加することで、室温におけるSPEのイオン伝導度がPEC/LiFSAよりも4桁以上向上した。SPE- $x$ の60 $^{\circ}\text{C}$ におけるリチウムイオン輸率 ( $t_{Li^+}$ ) は、 $x=0, 10, 30, 50, 70, 90$ のとき、それぞれ0.53, 0.68, 0.54, 0.68, 0.30, 0.10であり、SPE-50までは高い値を維持していた。IPCの添加によりPECのリチウムイオン伝導性が向上することがわかった。

イミダゾリウム系、ピロリジニウム系、ホスホニウム系双性イオンを合成した。DSC測定の結果、いずれの双性イオンも融点 ( $T_m$ ) は100 $^{\circ}\text{C}$ 以上であった。これら双性イオンのメタノール溶液を調整し、スピンコート法により、電極上に双性イオンを塗布した。AFM観察により、塗布した双性イオンの厚みは数十nmであることが示唆された。今後は、塗布方法、溶媒の種類、溶液の濃度を最適化し、電極界面に双性イオンを均一に被覆できる条件を明らかにする必要がある。それら電極と固体電解質を組み合わせたセルの作製と評価を行う予定である。

### 3. 将来展望

モノがインターネット経由で通信するIoT時代の到来と共に、センサ端末の高性能化が喫緊の課題となっている。センサ端末の電源となるEDLCの高性能化は、社会全体の生産性と効率の向上に貢献できる。本研究の進展により、漏液の心配がない安全な全固体フレキシブルEDLCの開発が促進されると期待される。柔らかい固体電解質である柔粘性イオン結晶 (IPC) と双性イオンは、EDLC以外の蓄電デバイス (リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池など) の電解質としても適用可能であり、高いポテンシャルを有する。さらに、固体電解質のアドバンテージも活かしたデバイス設計として、正極、電解質、負極を何層にも重ね合わせたバイポーラ型デバイスなどの作製も可能であり、IPCおよび双性イオンの活躍の場は益々広がるものと予測される。

### 4. 研究発表

1. 赤壁秀歩・竹岡裕子・陸川政弘・藤田正博, 柔粘性イオン結晶とイオン伝導性高分子を用いた固体電解質の作製と評価 (III) —諸特性に及ぼす添加剤の効果—, 第12回イオン液体討論会, 2022年11月24日
2. 赤壁秀歩・竹岡裕子・陸川政弘・藤田正博, 柔粘性イオン結晶とイオン伝導性高分子を用いた固体電解質の作製と評価 (II) —イオン伝導機構解析—, 第71回高分子討論会, 2022年9月7日
3. 赤壁秀歩・関口椋太郎・竹岡裕子・陸川政弘・藤田正博, 柔粘性イオン結晶とイオン伝導性高分子を用いた固体電解質の作製と評価 (I) —諸特性に及ぼすIPC添加の効果—, 第71回高分子年次大会, 2022年5月26日