

令和2年10月29日

文部科学記者会、科学記者会、
静岡県庁社会部 各報道機関 御中国立大学法人 静岡大学
国立大学法人 東京工業大学

高速リチウムイオン伝導性を示す分子結晶電解質の開発と 電解質の融解・凝固を利用した全固体電池の作製 — 全固体電池の開発に新たな方向性をもたらす発見 —

国立大学法人静岡大学 理学部 化学科の守谷誠講師と国立大学法人東京工業大学 物質理工学院 応用化学系の一杉太郎教授らの研究グループは、高いリチウムイオン伝導性を示し、新しいイオン伝導メカニズムを有する有機分子結晶を開発しました。これは全固体電池の固体電解質として応用が期待される材料であり、室温でのイオン伝導度は既報の分子結晶の最高値と同程度ですが、 -20 度では既報のおよそ 100 倍の伝導度を示します。有機固体電解質としてよく知られるポリマー電解質は低温にすると急激にイオン伝導度が低下することが一般的ですが、本研究で見出した分子結晶ではそれが起きません。例えば自動車への応用を考えた場合、寒冷地でも電池が動作する必要があり、低温でも動作する全固体電池の実現が期待できます。実際に、この固体電解質を融解させ形を整え、その後、凝固させて作製した全固体電池が、高い充放電効率で動作することを確認しました。このように有機分子結晶の将来性を示したことは、国内外で活発化している全固体電池の研究開発に新たな方向性を示すものです。

なお、本研究成果は 2020 年 10 月 28 日に米国化学会誌 Nano Letters にオンライン掲載されました。
(DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c03313)

論文名: High Li-Ion Conductivity in $\text{Li}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2\}(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ Molecular Crystal

著者名: 田中 健二郎、多湖 裕輔、近藤 満、渡邊 佑紀、西尾 和記、一杉 太郎、守谷 誠

問い合わせ先

【研究内容に関すること】

静岡大学 理学部 講師 守谷 誠 (もりや まこと)

TEL: 054-238-4753 E-mail: moriya.makoto@shizuoka.ac.jp

東京工業大学 物質理工学院 教授 一杉 太郎 (ひとすぎ たろう)

TEL: 03-5734-2636 E-mail: hitosugi.t.aa@m.titech.ac.jp

【報道に関すること】

○静岡大学広報室

TEL: 054-238-5179 E-mail: koho_all@adb.shizuoka.ac.jp

○東京工業大学 総務部 広報課

TEL: 03-5734-2975 E-mail: media@jim.titech.ac.jp

1. 発表のポイント

- ・新たな有機固体電解質として、室温・低温下で高い特性を示す分子結晶を開発
- ・分子結晶の融解・凝固という簡便な操作により、薄膜全固体電池を作製
- ・低温動作が可能な固体電解質・全固体電池の開発に新たな方向性をもたらす発見

2. 研究背景と経緯

再生可能エネルギーのさらなる活用や、電気自動車・ハイブリッドカーの普及を通じた持続可能な社会の構築に向け、高性能な蓄電池の開発は社会における重要な課題となっています。なかでも固体電解質¹を用いた全固体電池²への期待が高まっています。この電池は、現行のリチウムイオン電池で問題となっている漏液や発火を抑制し、電池の安全性を向上させることができます。さらに、電池容器内部での直列積層構造の構築による蓄電池の小型軽量化が可能になるという大きな利点を有しています。このような全固体電池を実現するための固体電解質の候補として、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）といった材料が数十年間にわたり精力的に研究されてきました。しかし、全固体電池の実用化や量産、普及には様々な課題が残されているのも現実です。そのため、これら既報の電解質材料に当てはまらない新たな固体電解質の開発は、依然として極めて重要な課題となっています。

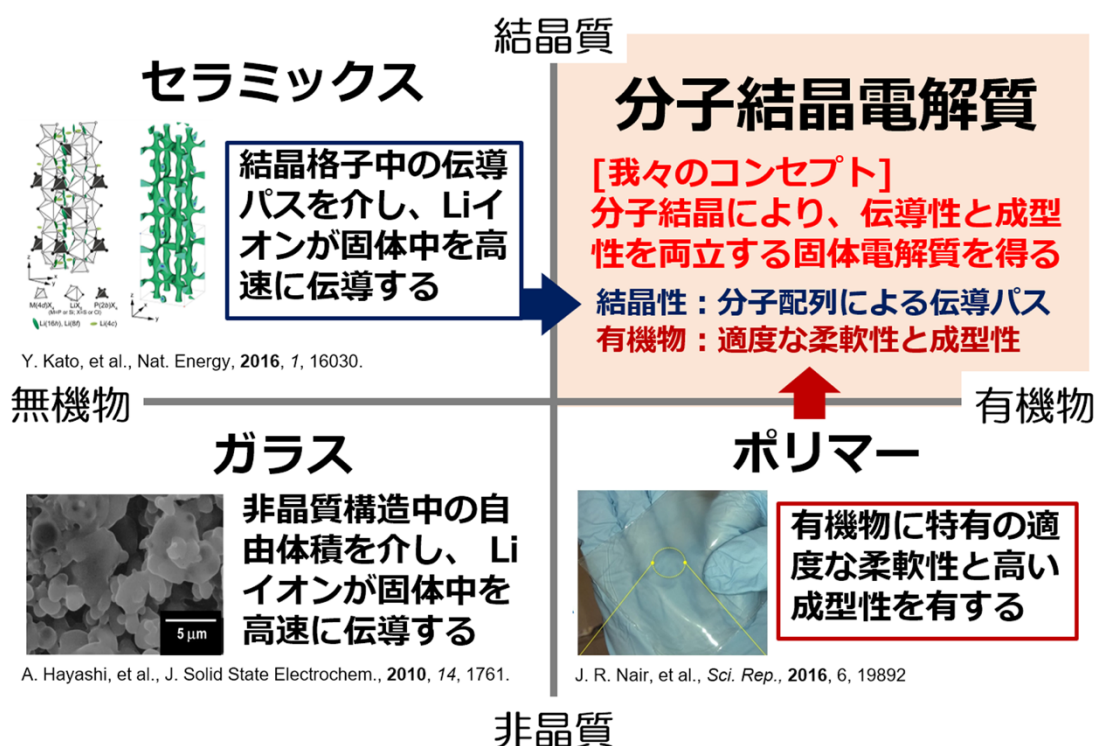


図1. 既報の固体電解質材料と分子結晶電解質の位置づけ

本研究グループでは、このような固体電解質の新たな候補として、結晶格子中で分子が規則的に配列した構造を持つ「分子結晶³」（結晶性有機物）に注目してきました（図1）。分子結晶では、構成要素となるリチウム塩や有機分子の組み合わせや反応比を適切に選択することにより、分子からなるイオン伝導パス（イオンの通り道）を構築することが可能です。また、分子結晶は有機物に特有の適度な柔軟性を有するため、全固体電池の電解質－電極間で良好な界面を形成することが期待されます。分子結晶への注目が

集まる中、最近では、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を示す分子結晶($\text{LiCl}\{(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}\}$)が報告されていますが、この分子結晶は熱的な安定性が乏しく 40°C で分解してしまいます (L. Wunder, M. J. Zdilla, et al., *Chem. Mater.* **2015**, 27, 5479.)。また、活性化エネルギーが非常に大きく、 -20°C での伝導度は $1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ まで低下します。このような背景から、室温以上でも安定に存在し、かつ低温条件下でも高いイオン伝導性を示す分子結晶の合成は、分子結晶電解質の実用化に向けた極めて重要な課題となっています。

3. 研究成果と内容

我々は、リチウム（ビスフルオロスルホニル）アミド ($\text{Li}\{\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2\}$ ：以下、LiFSA と表記) とスクシノニトリル ($\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ：以下、SN と表記) を構成要素として用いることにより、非常に高いリチウムイオン伝導性（イオン伝導性： $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (30°C)、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (-20°C)、リチウムイオン輸率⁴：0.95) を示す分子結晶電解質 $\text{Li}(\text{FSA})(\text{SN})_2$ を得ることに成功しました (図 2)。



図 2. 合成した分子結晶 $\text{Li}(\text{FSA})(\text{SN})_2$ の外観

分子結晶電解質の開発に関するこれまでの研究から、我々は、高 Li イオン伝導性を有する分子結晶の材料設計指針として、「Li 周辺の相互作用の低減」、「Li-Li 間距離の短縮」、「空き配位座の存在」が重要であることを見出してきました (M. Moriya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2017**, 18, 634.)。これら三条件を満足する分子結晶を得るために、今回、着目した構成要素が LiFSA と SN です。

FSA アニオンは高解離度であり、Li 周辺の相互作用低減に有効な構成要素です。さらに、立体的なサイズが小さいため Li-Li 間距離の短縮にも有効であり、また複数のスルホニル基を有することから空き配位座を提供するという点でも有利な基質といえます。SN は Hard Soft Acid Base (HSAB) 則⁵でソフトな塩基に分類されるニトリル基を有するとともに、高い沸点を持つことから、FSA と組み合わせて用いる構成要素として選択しました。Li イオンは HSAB 則においてハードな酸に分類されます。そのため、ソフトな塩基に分類されるニトリルの利用は、リチウムイオンに働く相互作用低減につながると推測されます。ただし、ここで用いるニトリルの沸点が低い場合、たとえ分子結晶が得られたとしても加熱時にニトリルが揮発し、分子結晶電解質が容易に分解してしまうことも考えられます。このような観点から、高沸点でありながらサイズの小さなニトリルとして、ジニトリルである SN に着目しました。

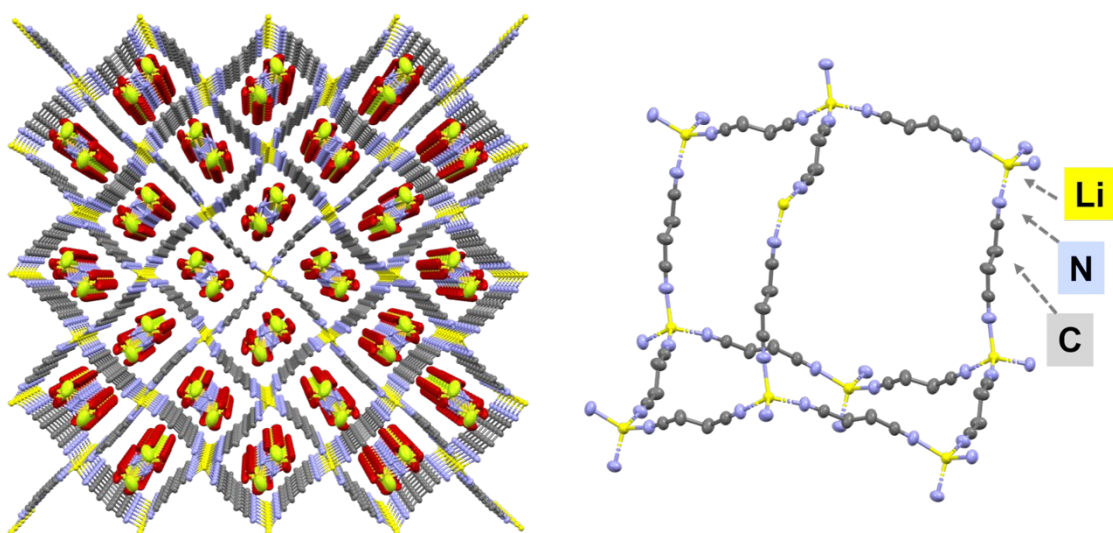


図3．単結晶 X 線構造解析で明らかにした Li(FSA)(SN)_2 の結晶構造（左）パッキング図、（右）Li イオンと SN で形成されるダイヤモンド状構造（FSA アニオンは省略）

この LiFSA と SN を、アルゴン雰囲気下においてモル比 1:2 で混合した後、均一な融液となるまで加熱した後、室温に冷却するという非常に簡便な操作で、 Li(FSA)(SN)_2 を単結晶として得られることを見出しました。単結晶 X 線構造解析の結果から、得られた Li(FSA)(SN)_2 の結晶構造中には、Li イオンとスクシノニトリルとの相互作用によって形成されたダイヤモンド構造によく似た三次元骨格が形成されていることを確認しました（図3）。

このような構造を持つ Li(FSA)(SN)_2 は、加熱条件下で融解させることが可能であることを粉末 X 線回折測定、示差走査型熱量測定の結果から確認しました。また、これらの測定から、 Li(FSA)(SN)_2 の加熱によって得られた融液を融点（59.5 °C）以下に冷却すると、再度結晶化が進行し、ダイヤモンド状三次元骨格構造が再形成されることも明らかにしました。この結果は、 Li(FSA)(SN)_2 が、蓄電池作製時には融液として扱い、電池動作時は固体として利用することが可能な固体電解質であることを示唆する結果と言えます。

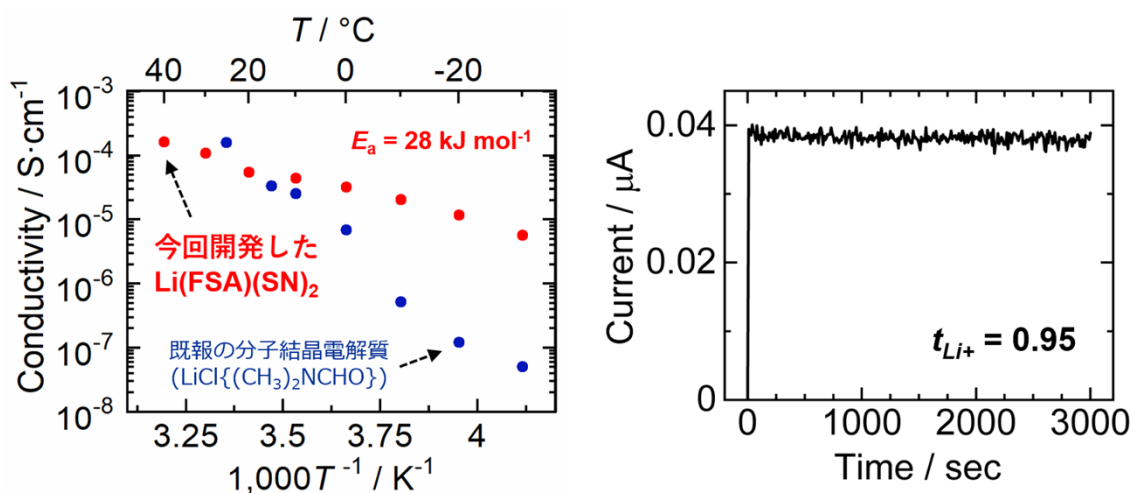


図4． Li(FSA)(SN)_2 の結晶状態におけるイオン伝導度（左）とリチウムイオン輸率測定（右）の結果

Li(FSA)(SN)_2 の結晶状態におけるイオン伝導性は交流インピーダンス法により評価しました。測定は

Li(FSA)(SN)₂ 単結晶を粉砕した後、加圧成型することによって得たペレットを用いて行っています。その結果、Li(FSA)(SN)₂ は室温近傍 (30°C) では $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、-20°C という低温条件においても $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ という、既報の分子結晶電解質の中で最高水準のイオン伝導性を示すことが明らかになりました。さらに、イオン伝導の活性化エネルギー (E_a) とリチウムイオン輸率 (t_{Li^+}) はそれぞれ $E_a = 28 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $t_{\text{Li}^+} = 0.95$ であり、産学で大きな注目を集めている硫化物系セラミック電解質 (例えば Li₁₀GeP₂S₁₂: $E_a = 24 \text{ kJ mol}^{-1}$, $t_{\text{Li}^+} = 1.0$, R. Kanno, et al., *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, 682.) に匹敵することも確認しました (図4)。

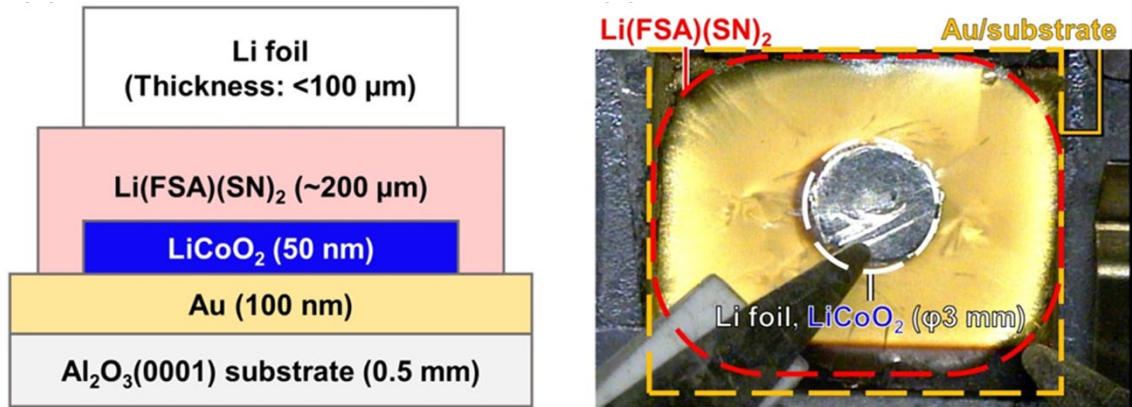


図5. Li(FSA)(SN)₂ を固体電解質として作製した薄膜全固体電池(Li|Li(FSA)(SN)₂|LiCoO₂)の外観

これらの結果をもとに、Li(FSA)(SN)₂ を固体電解質とした薄膜型全固体電池を作製しました。セラミック電解質を用いた全固体電池ではプレス工程を経て電池が作製されることが一般的ですが、Li(FSA)(SN)₂ では「加熱・冷却」による分子結晶の「融解と凝固」を利用した蓄電池作製を試みました。その結果、以下に記す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ました (図5)。

- (1) 正極となる LiCoO₂ 薄膜上に Li(FSA)(SN)₂ を加熱することで得た融液を滴下
- (2) 滴下した Li(FSA)(SN)₂ の融液上に、負極となる金属 Li を静置
- (3) 自然放冷による結晶化を経て、Li(FSA)(SN)₂ を固体電解質とする全固体電池を作製

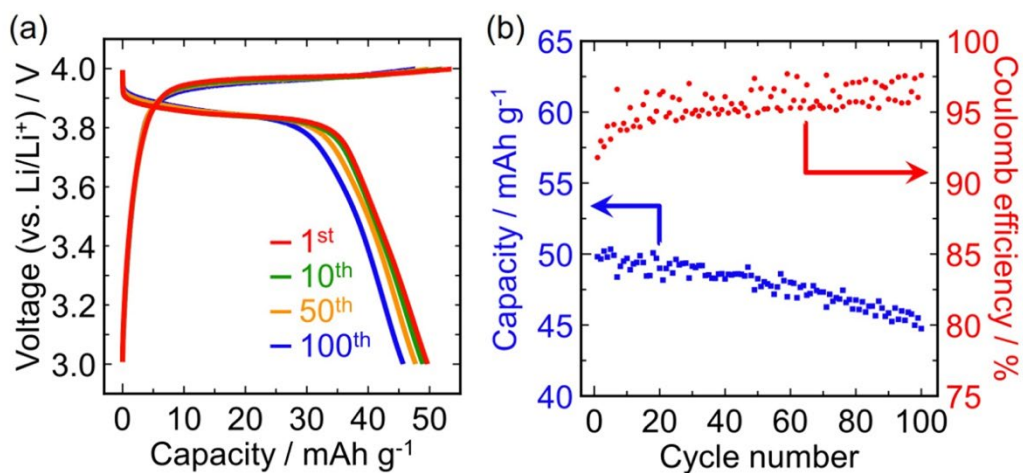


図6. 作製した薄膜全固体電池の充放電試験結果

この手順で作製した全固体電池について、電流密度 $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ 、充電時のカットオフ電圧 $4.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$

として 100 回の充放電試験を行ったところ、放電容量はサイクル毎に減少したものの、100 サイクル目の放電容量は初期放電容量の 90%を維持されることを明らかにしました（図 6）。この結果は、固体電解質として Li(FSA)(SN)_2 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す。

4. 今後の展開

今回の結果から、分子結晶は高いイオン伝導性に加え、有機物特有の柔軟性や融解－凝固といった相転移挙動を利用した良好な固体電解質－電極界面の形成が期待できることが明確になりました。この結果は、分子結晶が有機系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す。今後は、分子結晶電解質の特性をさらに向上させながら、分子結晶が持つ特徴的な物性を固体電解質の新たな機能として反映させることを目指します。このような分子結晶電解質が得られれば、「電極の膨張収縮を吸収できるような全固体電池」や、「電極の膨張収縮にともなうクラックが形成した場合には、大電流を一時的に加えることで電池内部の温度を上げ、融液となった分子結晶電解質でクラックを塞ぐという自己修復性を有する蓄電池」の実現といった、全固体電池の開発に新たな方向性がもたらされると期待されます。

本研究は科学研究費補助金 若手研究（B）15K21045, 17K14460, 20K21079、基盤研究（A）18H03876、JST さきがけ「新物質科学と元素戦略」、JST CREST「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」の一環として行われ、2020 年 10 月 28 日（米国時間）に米国化学会誌「Nano Letters（ナノ・レターズ）」でオンライン公開されました。

5. 付記

本研究は、静岡大学大学院総合科学技術研究科の田中健二郎（修士 2 年）、東京工業大学物質理工学院応用化学系の渡邊佑紀（博士 1 年）らと共同で行われました。

6. 用語解説

- (1) 固体電解質：固体状態でイオンを伝導させることができる材料。
- (2) 全固体電池：全ての構成要素（正極、負極、電解質）が固体材料からなる電池。現行のリチウムイオン電池では固体電解質の代わりに有機溶媒を主な成分とする液体の電解液が使用されている。
- (3) 分子結晶：分子を構成要素とする結晶。
- (4) リチウムイオン輸率：電解質中でイオン伝導が起きる際に、全ての伝導イオンのなかでリチウムイオンが占める割合。電解質中をリチウムイオンのみが伝導する場合には 1 となる。
- (5) HSAB 則：酸－塩基の相互作用を「硬い（Hard）」酸・塩基、「軟らかい（Soft）」酸・塩基に分類する経験則。硬い酸は硬い塩基と、柔らかい酸は軟らかい塩基と強く相互作用する。