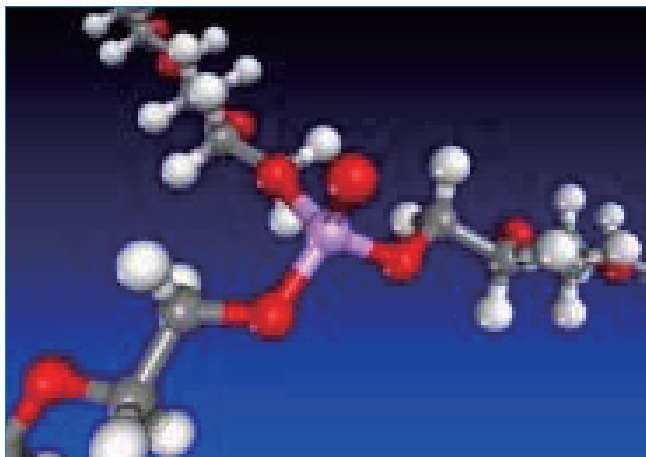


## 新しい高分子電解質の研究

マサチューセッツ州にあるフェニックス・イノベーション社の研究者は、BIOVIAのMaterials Studioソフトウェアを使って、リチウムポリマー固体燃料電池のための新しい固体高分子電解質材料を研究しています。この研究が成功すれば、電池に関係する技術者や研究者に新しい化学を提供することになると同時に、定格値が高く、比出力の大きな新しいリチウムポリマー系が実現することになるでしょう。



この研究に使用された高分子の構造の一例

### はじめに

真に固体のリチウム電池の開発は、適切な固体高分子電解質の同定の成功にかかっています。リチウム・ポリマー系は、最初の真固体電池であって、多くの人々[1]が、再充電可能な電池市場の将来を担うものと考えています。開発中のリチウムポリマー電池には、リチウム化炭素アノードまたはリチウム金属アノードを持つ電池が含まれます。現在、固体高分子電解質 (SPE) での使用が考えられているポリマー・タイプは、ポリ (エチレンオキシド) (PEO) 誘導体です。このポリマーは、リチウムポリマー電池分野への応用に有望な特性を持つ最も初期のポリマーですが、このポリマーのエーテル酸素 (EO) とリチウム陽イオンの化学的特性により、その適用範囲は限られています。新しいポリマーの開発は、改善されたイオン伝導機構の探索を促進するでしょう。現在多くの研究者が、EOへのリチウム陽イオンの配位は、SPEイオン輸送における「高速プロセス」の一部であると考えています。私達の仕事は、高分子基を通してリチウム陽イオンの拡散率を推定するために分子動的シミュレーションによって新しいポリマー構造を同定して評価することです。一度ポリマーの構造が同定されれば、その構造を合成して電気化学的に特性評価を行い、シミュレーションの結果を確認することができます。

この努力が成果を挙げれば、電池に関係する技術者や研究者に新しい化学を提供するとともに、定格値が高く、比出力の大きな新しいリチウムポリマー系が実現するでしょう。つまり、新しいポリマーの化学による新しいSPEは電気エネルギーの貯蔵技術に再革命をもたらすかもしれません。

### 分子シミュレーション

コンピュータ支援分子シミュレーションは、リチウム塩と新しいポリマーとで構成される、シミュレーションされた固体高分子電解質は、陽イオン拡散係数 ( $D_+$ ) と陽イオン輸率 ( $t_+$ ) がポリ (エチレンオキシド) をベースにしたSPEより

## Organization

Phoenix Innovation

## Products

BIOVIA Materials Studio Visualizer  
BIOVIA Materials Studio Discover  
BIOVIA Materials Studio Amorphous Cell  
BIOVIA Materials Studio Conformers

優れた材料を与える可能性を予測します。分子の動的なシミュレーションは、新しいポリマーの $D_+$ は、PEOより約1桁大きく、 $t_+$ はPEOの約2倍になると予測しました。

コンピュータによるシミュレーションは、BIOVIA社 (カルフォルニア州サンディエゴ) から市販されているソフトウェアパッケージBIOVIA Materials Studioの販売前のバージョンで行いました。BIOVIA Materials Studioは、UnixとWindowsの両方のOSで計算が行えるように設計されたクライアント/サーバー・アーキテクチャーを持ったPCベースの新しい製品です。BIOVIAのCerius2ソフトウェアで以前に経験したことを考慮して、BIOVIA Materials Studioののベータ版のテストサイトとしてフェニックス・イノベーション社が選ばれました。これは、より複雑なCerius2システムに匹敵する結果が得られる強力なシステムです。

シミュレーションされたポリマー/塩系を構成し最小化するために標準プロトコルを使用しました。ポリマーに関しては、最初に望まれる構造を構築し、それから望まれるリチウム塩を $Li : O = 1 : 8$ の比で導入しました。次に、最急降下法で開始し、それから準ニュートン法に切り換え、最後にTruncated ニュートン法で終わる「Smart Minimizer」オープンションを使って複合エネルギーを最小化しました。次に、実時間100ピコ秒間 (100,000ステップ) のNVE (一定体積一定エネルギー) 集合の下で、Molecular Dynamicsが続きました。この集合では、構造を時間の関数として展開させながらニュートンの運動方程式が解かれます。つづいて、まず無作為抽出法で、それからボルツマン・ジャンプ法の下で、計算を進めながら各配座異性体に対してエネルギー最小化を行い、2組の立体配座解析 (最大1000個の配座異性体) を行いました。これらの解析から出てくる最小エネルギーの配座異性体を計算の次の組に対して選択しました。

BIOVIA Materials StudioのAmorphous Cellモジュールを使って、ポリマー塩構造を8回クローニングし、無限系を表すために限界条件を課しました。指定された密度のアモルファス電池に対してMinimizationsとMolecular Dynamicsを実行しました。後者からは陽イオンと陰イオンの両方に対して拡散係数が誘導され、つづいて、ネルンスト・アインシュタイン方程式を使って直接イオン伝導度が求められ、さらに移動数の計算に至ります。

総イオン拡散係数 $D_I$ はNernst-Einsteinの関係式を介して $\sigma_I$ と関係づけられます。

$$\sigma_I = \frac{cF^2}{RT} (D_I) = \frac{cF^2}{RT} (D_+ + D_-) \quad (1)$$

式中、Fはファラデー定数、cは塩の濃度です。そして、塩は1:1であって、強電解質として挙動するものと仮定されています。陽イオンの輸率は、式(1)に対する仮定と同じ仮定の下で、次のように与えられます：

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (2)$$

同様な式が陰イオンに対しても成立します。

2つの初期構造を使って行った動的なシミュレーションから、イオンパラメーターが決定されました。その値を次表に示します。

Polymer	D <sub>+</sub> (cm <sup>2</sup> /sec)	t <sub>+</sub>	σ <sub>1</sub> (S/cm)
PEO [a]	2x10 <sup>-7</sup>	0.2 [b]	2x10 <sup>-3</sup>
Test Polymer I	3x10 <sup>-6</sup>	0.4	2x10 <sup>-2</sup>
Test Polymer II	4x10 <sup>-6</sup>	0.6	3x10 <sup>-2</sup>

表1 選び出した高分子電解質系に対するシミュレーションされたイオン拡散の結果

[a]このPEOは、低分子量ポリエチレングリコール、すなわち文献値  $\sigma \sim 10^{-3}$  S/cm の液体をシミュレーションした (Herr, R., *Electrochimica Acta* 35, (8), **1257~63**, 1990)。[b]文献値 0.25、Weston, J. E. および Steele, B.C.H., *Solid State Ionics*, 7, **81-88**, 1982。

これらのシミュレーションでは、すべて、支持塩としてO:Li = 8 : 1の比でLiClO<sub>4</sub>が使用されました。上に挙げた結果からわかるように、私達が行った対照物質PEO/LiClO<sub>4</sub>のシミュレーションでは、文献に記載の結果にかなり近い拡散係数と伝導率が得られました。このことはモデリングのプロトコルの妥当性を証明していると思われる。シミュレーションされたさまざまな系に関する結果を比較すると、拡散係数は構造によって多少の変動はありますが、残りの構造のシミュレーションされた伝導率は、ほとんど同じです。試験ポリマーSPEのIおよびt<sub>+</sub>は、シミュレーションされた構造の中で最も高く、次の章で述べるように実験的に測定された値の中で最高値を示しています。これらの結果は非常に印象的ですが、シミュレーションされた物質から何が求められるかを十分正確に表していると考えられないことに注意しなければいけません。シミュレーションは、多くの仮定を含む理想表現なので、輸送-拡散値は高く現れる傾向があります。実際の系ではわからないパラメーターが多くあり、それらは私達のモデルに含まれていません。これらのシミュレーションの結果から収集すべきものは、基本的なポリマー構造に対するさまざまな改変によって示されるデータの傾向です。この点で、モデル化は実験室で現れることを定性的に反映しています。

## 実験結果

私達は、選定したポリマーを合成し、LiClO<sub>4</sub>を支持塩として高分子電解質を構成しました。次に、これらの物質をインピーダンス分光分析と、クロノアンペロメトリにかけてバルクの伝導率(ブロッキング電極を使用)、輸率[3] (t<sub>+</sub>、リチウム電極を使用) および拡散係数 (D<sub>+</sub>、Maらが記載す

るクロノポテンシオメトリの方法による) を決定しました。これらのデータを次表に要約して示します。

私達の試験SPEに対するt<sub>+</sub>をPEGおよびPEO SPEに対するt<sub>+</sub>

Sample	Experimental t <sub>+</sub>	Literature t <sub>+</sub>	Predicted t <sub>+</sub>
PEO/LiClO <sub>4</sub>	0.20	0.20 [a]	0.2
PEG/LiClO <sub>4</sub>	0.27	0.36 [b] (1M)	---
Test SPE II/LiClO <sub>4</sub>	0.50	-	0.6

表2 選定されたSPEsに対する陽イオン輸率

[a] Sun, H.Y., Takeda, Y., Imanishi, N., Yamamoto, O. and Sohn, H.-J., *J. Electrochem.Soc.*, 147, (7), **2462-67**, 2000.

[b].Ue, M, J. *Electrochem. Soc.*, 141, (12), **3336-42**, 1994.

と比較すると、私達の材料のが優れていることがすぐにわかります。PEGの結果は文献値よりやや低いですが、私達の試験SPE IIの結果はPEGまたはPEOの結果よりいじり高く、試験SPEの結果の信頼性の高さを証明しています。シミュレーションされた傾向もこれらの結果を予測しています。

拡散の測定はMaらによって記載されているクロノポテンシオメトリー法にしたがって行われました。この方法によって得られた対照物質と試験物質に対するD<sub>+</sub>の測定結果は次の通りでした。

表3からわかるように、実験的に決定した私達のD<sub>+</sub>値は、対

Sample	D <sub>+</sub> Experimental (cm <sup>2</sup> /sec)	D <sub>+</sub> Predicted (cm <sup>2</sup> /sec)
PEO/LiClO <sub>4</sub>	9.0x10 <sup>-8</sup>	2x10 <sup>-7</sup>
PEG/LiTF [a]	7.5x10 <sup>-8</sup> (literature value)	-
Test SPE II/LiClO <sub>4</sub>	5.0 x10 <sup>-7</sup>	4x10 <sup>-6</sup>

表3 各種SPEに対する陽イオンの拡散に関する結果の比較

[a]. Ma, Y., Doyle, M., Fuller, T.F., Doeff, M.M., Dejonghe, L.C. and Newman, J., *J. Electrochem Soc.*, 142, (6), **1859-68**, 1995.

照(PEO)と試験SPEの両方に対して、コンピュータによる予測の傾向と一致しています。PEO/LiTFの文献値は参照値として使用され、私達の結果に相当します。モデルは、結晶領域を持たないか、別の形態的な不規則性を持った理想的なモデルなので、ここでも、シミュレーションされた結果は実験結果より高い値を示しています。

## 参考文献

1. Saltz, M., "Current Rechargeable Chemistries Threatened by Lithium-Polymer", *Industrial News*, Frost & Sullivan, <http://www.frost.com/verify/newsletter/industrials/97-07/art04.html>, December, 7, 1999.
2. Mao, G., Perea, R.F., Howells, W.S., Price, D.L. and Saboungi, M.-L., *Nature*, 405, **163-65**, 2000.
3. see for example, Fritz, and Khun, *J. Power Sources*, 41, **253-261**, 1993 and Capuano, F., Croce, F. and Scrosati, B., *J. Electrochem. Soc.* 138, (7), **1918-1922**, 1991.
4. Ma, Y., Doyle, M., Fuller, T.F., Doeff, M.M., Dejonghe, L.C. and Newman, J., *J. Electrochem Soc.*, 142, (6), **1859-68**, 1995.