

スルホン化ポリイミド薄膜のカーボネート系溶媒下における物性と Li イオン電池の人工カソード電解質界面への展開

(北陸先端大¹・香大創造工²・京大産連本部³・名工大院工⁴・信大院総合理工⁵・信大工⁶・信大アクア・リジェネレーション機構⁷・立教大院理⁸) ○青木 健太郎¹・Athchaya Suwansoonorn¹・生田 聖也¹・原 光生²・宮崎 司³・山本 勝宏⁴・藤 優斗⁵・Mayeesha Marium⁶・是津 信行⁷・永野 修作⁸・長尾 祐樹¹

Physical properties of sulfonated polyimide thin films under carbonate-based solvent and its application to an artificial cathode–electrolyte interphase in Li-ion battery

(¹JAIST, ²Fac. of Eng. and Design, Kagawa Univ., ³SACI, Kyoto Univ., ⁴Grad. Sch. of Eng., Nagoya Inst. Tech., ⁵Grad. Sch. of Sci. and Tech., Shinshu Univ., ⁶Fac. of Eng., Shinshu Univ., ⁷ARG, Shinshu Univ., ⁸Grad. Sch. of Sci., Rikkyo Univ.) ○ Kentaro Aoki,¹ Athchaya Suwansoonorn,¹ Seiya Ikuta,¹ Mitsuo Hara,² Tsukasa Miyazaki,³ Katsuhiko Yamamoto,⁴ Yuto Fuji,⁵ Mayeesha Marium,⁶ Nobuyuki Zettsu,⁷ Shusaku Nagano,⁸ Yuki Nagao¹

Cathode–electrolyte interphase (CEI), a surface layer at the cathode interface during the initial charge-discharge process, plays a pivotal role in the performance of Li-ion batteries. Notably, artificial CEI, a pre-designed CEI constructed in battery fabrication, has gained significant attention^[1]. In this study, we propose that lyotropic liquid crystalline polymer electrolytes form organized structures on the cathode surface, leading to the promoted Li-ion desolvation and concentration, and improved battery performance. In this study, we evaluated the molecular assembly structure and Li-ion conductivity of Li-ion conductive alkyl sulfonated polyimides (ASPI, **Figure 1**). It was revealed that by adding carbonate solvents used in Li-ion batteries (EC–DMC), ASPI thin films formed organized structures and improved Li-ion conductivity (**Figure 2**). This organized structure was observed in *ca.* 15 nm ultra thin films by neutron reflectometry, indicating surface derived structure. Moreover, using ASPI as an artificial CEI improved capacity retention rate in the discharge process.

Keywords : Li-ion Battery, Polymer Electrolyte, Lyotropic Liquid Crystal, Organized Structure, Grazing Incidence X-ray Scattering (GI-XRS)

Li イオン電池の性能向上に向けて、充放電の初期過程でカソード界面に形成されるカソード電解質界面(CEI)を、電池作成時に事前に構築する人工 CEI が注目されている^[1]。我々は、リオトロピック液晶性高分子電解質が電極表面で組織構造を形成することで Li イオンの脱溶媒和や濃縮効果が誘起され、Li イオン電池性能向上に寄与すると考えた。本研究では、

Figure 1 に構造を示す Li 型アルキルスルホン化ポリイミド(ASPI)の分子集合構造と Li イオン伝導性を検討した。その結果、約 500 nm の膜厚の ASPI 薄膜は Li イオン用のカーボネート系溶媒(EC–DMC)滴下により組織構造を形成し、Li イオン伝導度が向上することを見出した

(**Figure 2**)。また中性子反射率測定の結果、約 15 nm の超薄膜でも同様の組織構造が観測され、界面由来の構造であることが示唆された。さらに、ASPI 超薄膜を Li イオン電池の人工 CEI に活用することで、放電時の容量保持率が向上することを見出した。

参考文献: [1] J. Xu, *Nano-Micro Lett.*, **2022**, *14*, 166. 謝辞: Li イオン交換樹脂はオルガノ株式会社から提供を受けた。また、本研究は JST-CREST(JPMJCR21B3)の支援を受けて実施した。

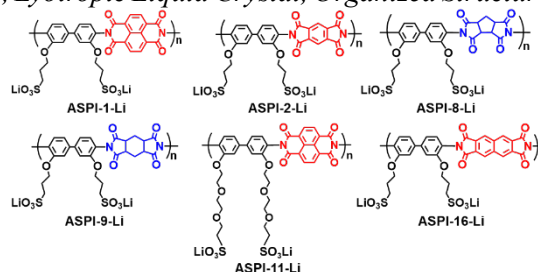


Figure 1. Chemical structures of ASPIs.

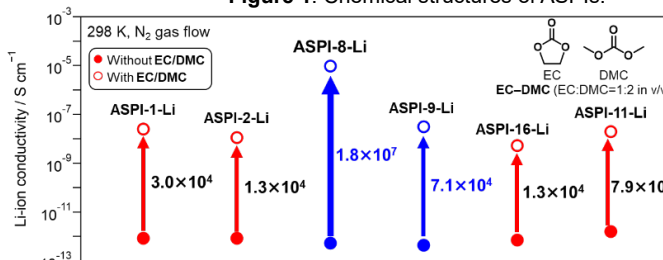


Figure 2. Li-ion conductivity of ASPIs with and without EC–DMC.