

イオン性高分子含有電解液を用いたNa金属電池の高性能化

横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門 准教授 上野 和英

2023年6月6日

1



背景 (次世代二次電池)

◆再生可能エネルギーの貯蔵

◆電気自動車、定置型電源などへの利用



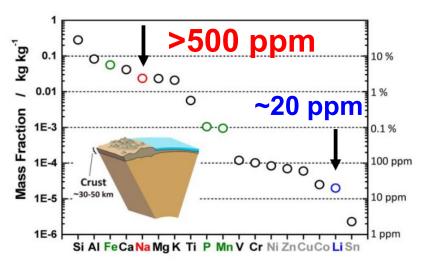
- 「航続距離が短い」
- 「充電に時間がかかる」
- 「価格が高い」
- 「安全性に懸念がある」

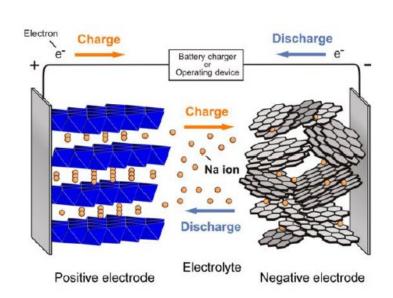
- → 高エネルギー密度化
- → 急速充放電性能
- → 低コスト化
- → 不燃化・難燃化



背景 (Na系二次電池)

地殻中の存在量





N. Yabuuchiet al., Chem. Rev., 2014, 114, 11636-11682.

- LIB同様に1970年代から研究開発が行われてきた
- 近年、リチウム資源の価格高騰、安定供給が問題視
- ナトリウムは資源制約、偏在がない
- 中国CATLがNaイオン電池 (160 Wh/kg)の商用化(2023目途)を発表

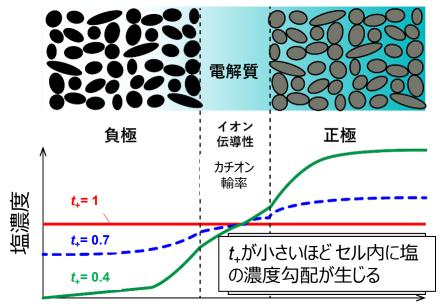


従来技術とその問題点①

急速充放電性能について:

電解質材料の重要パラメータ

- ̄ ▶イオン伝導性
 - <u>▶カチオン輸率 (t+)</u>
- 従来の液体電解質:
- 「イオン伝導率」は高いが、



「カチオン輸率」が低い

従来は t₊~0.3程度でアニオンの方が動きやすく、非効率なイオン伝導

低いカチオン輸率に起因して塩の濃度勾配、濃度分極が発生し、 電池の出力性能が低下 ⇒ 急速充放電のボトルネック課題

4



従来技術とその問題点②

Na系二次電池について:

- Naイオン電池はLIBに比べてエネ ルギー密度が小さい
- 高エネルギー密度化にはNa金属 負極の利用が有効
- Na金属負極に対して安定な電解 液が限られている
 - × カーボネート系電解液
 - $(1 \text{ M NaPF}_6 \text{ in EC/DMC})$
 - × 高解離性TFSA塩

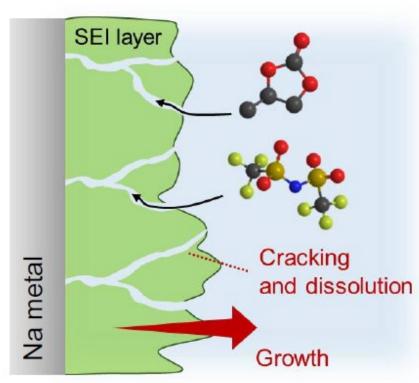
(1M NaTFSA in diglyme)

○エーテル系電解液

(1M NaPF₆ in diglyme)

Z Na全属の理論容量・1

Ex. 1mol dm⁻³ NaTFSA/PC



Na金属の理論容量: 1165 mAh g⁻¹

エーテル系電解液の低い酸化安定性の課題



新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来電解液の問題点であった、低カチオン輸率 (t₊~0.3)に比べて高いカチオン輸率(t₊=0.8~0.9)を 示す電解液を開発。
- 従来はNa金属上での副反応の影響で利用できなかった カーボネート系溶媒などの電解液材料が利用可能に なった。
- 本技術の適用により、高力チオン輸率電解液とNa金属 負極と高電圧正極材料が適用できるため、Na系二次電 池の高出力、高エネルギー密度化が期待される。



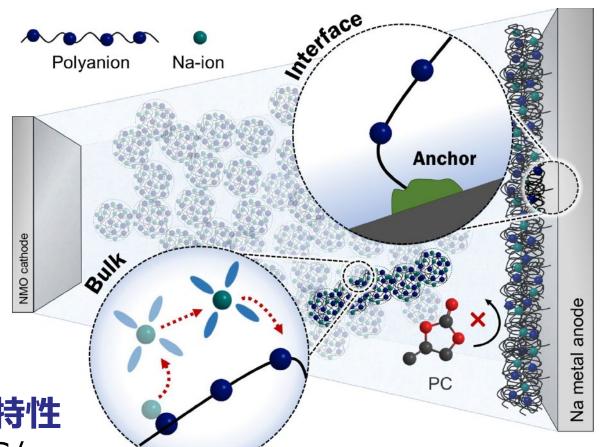
新技術の特徴・従来技術との比較

- 高力チオン輸率電解質としては無機固体電解質(全固体電池)の研究開発が盛んに行われているが、本技術は、高力チオン輸率電解質を「液体」で実現。
- 本技術の適用により、従来の液体電解質を用いたLIBと同様に電極/電解質界面が容易に形成され、従来の液体LIBの製造設備等をそのまま利用することができる。



新技術の特徴(バルク・界面特性)

イオン性高分子 含有電解液



①優れたNaイオン特性

イオン伝導率 1.1 mS/cm

 $t_{+} = 0.9 @ 60 °C$

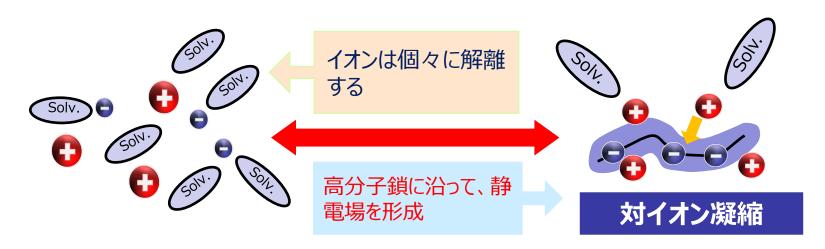
②Na金属の可逆的な溶解·析出



イオン性高分子含有電解液

従来の低分子型 電解液

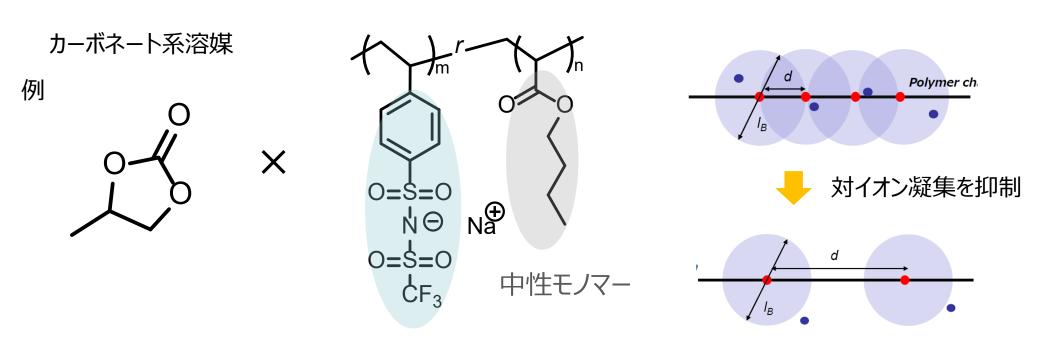
イオン性高分子型 電解液



- アニオンを固定したイオン性高分子(ポリアニオン)を電解質塩として用いると、高いカチオン輸率が期待できる
- 低分子に比べて対イオン凝集が起こりやすく、一般的にイオン解 離性・溶解性が低い課題
- そもそもカーボネートなど非水系溶媒中での検討は少ない



イオン性高分子含有電解液

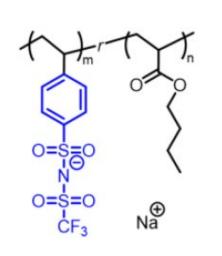


弱配位性アミド系モノマー

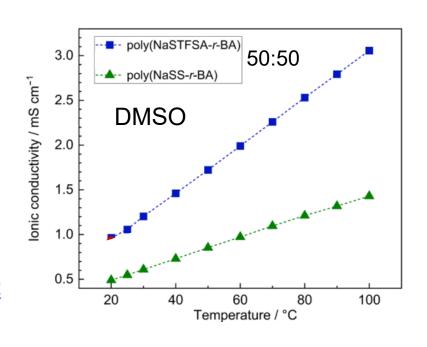
- 弱配位性のアミド系アニオンの利用により非水系溶媒中でも高解 離性を確保
- 中性モノマーの共重合により、高分子鎖上の固定電荷(アニオン)間の距離を確保

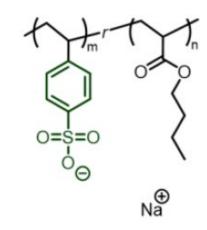


弱配位性アニオンの効果



カーボネート系溶媒にも溶解 (本研究)





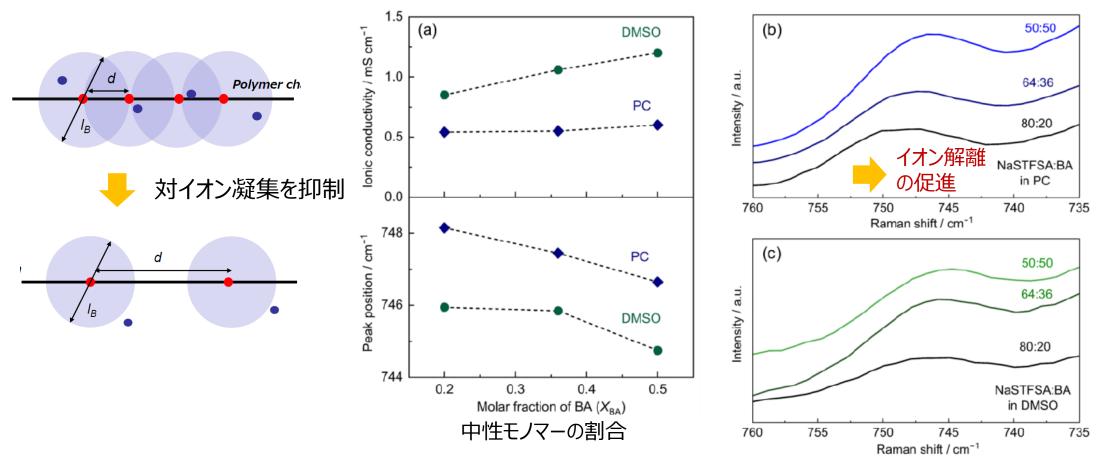
カーボネート系溶媒に溶解せず (比較対象)

- 弱配位性アニオンはより高い解離性を示す
- 弱配位性アニオンを有するイオン性高分子はPCなどカーボネート 系電解液にも溶解する
- 従来のイオン性高分子に比べて高いイオン伝導性を示す



中性モノマーの効果

Ramanスペクトル



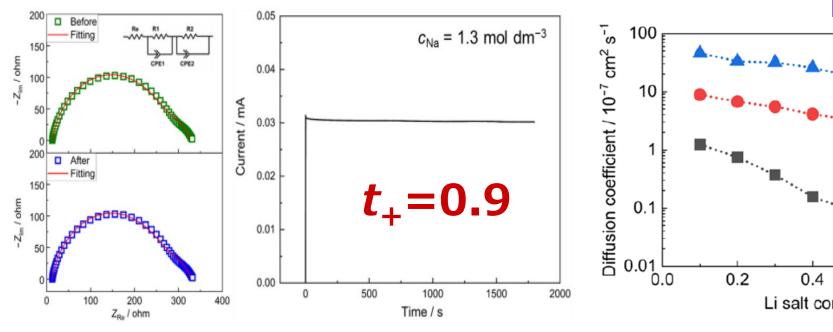
中性モノマーの共重合比の増加により、高分子鎖上の固定電荷 (アニオン)の解離性が増加し、イオン伝導性も増加

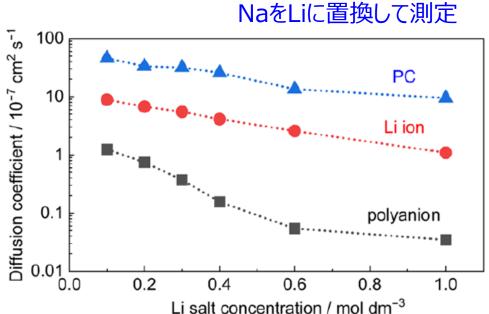


高いカチオン輸率

電気化学測定 (Na対称セル@60°C)

自己拡散係数 (磁場勾配NMR)

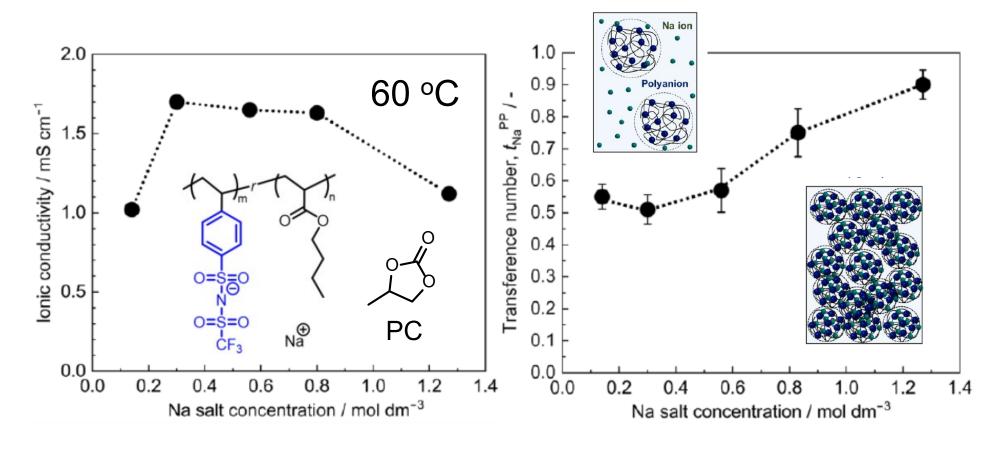




電気化学測定、自己拡散係数測定の両方からイオン性高分子含有 電解液の高いカチオン輸率を確認



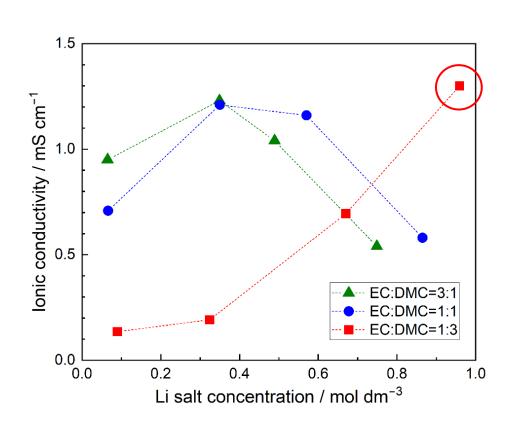
濃度依存性(輸送特性まとめ)

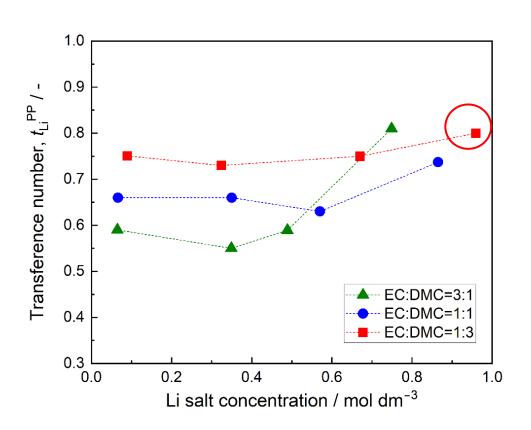


イオン性高分子濃度1.3 mol/dm³と高いとき、1.0 mS/cmのイオン伝導性と非常に高いカチオン輸率 (t₊=0.9)を両立可能



Liカチオンでも可能



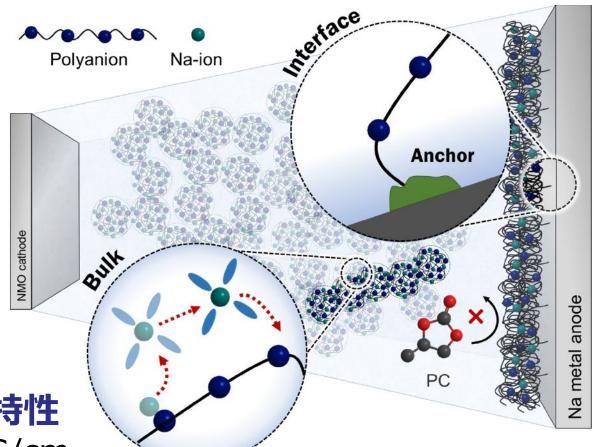


イオン性高分子濃度~1 mol/dm³と高いとき、1.3 mS/cmのイオン伝導性と非常に高いカチオン輸率 (t₊=0.8)を両立可能



新技術の特徴 (界面特性)

イオン性高分子 含有電解液



①優れたNaイオン特性

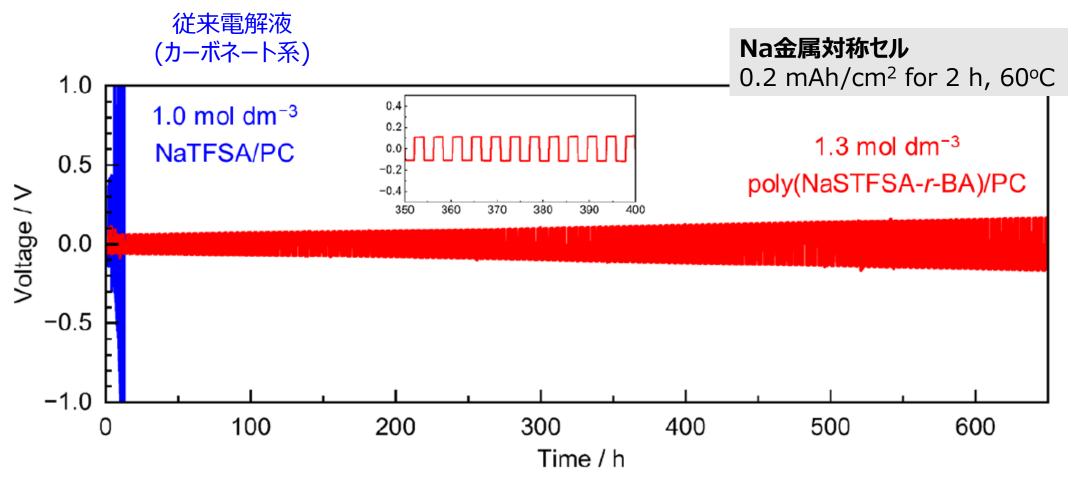
イオン伝導率 1.1 mS/cm

 $t_{+} = 0.9 @ 60 oC$

②Na金属の可逆的な溶解·析出



Na金属 析出·溶解試験

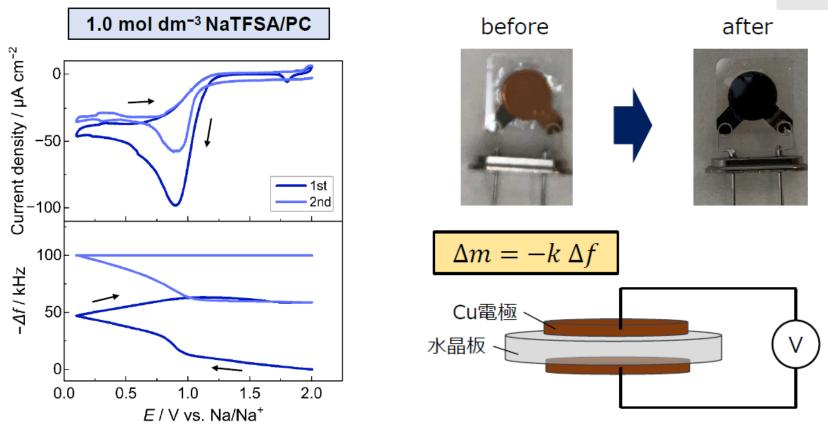


 Na金属に不安定なカーボネート溶媒を用いているにもかかわらず、 Na金属の可逆な析出・溶解挙動を発現 (>600 h)



電極表面分析 (EQCM)

Cu電極(W.E.) Na金属(C.E.&R.E.) Scan rate: 0.1 mV/s 60°C



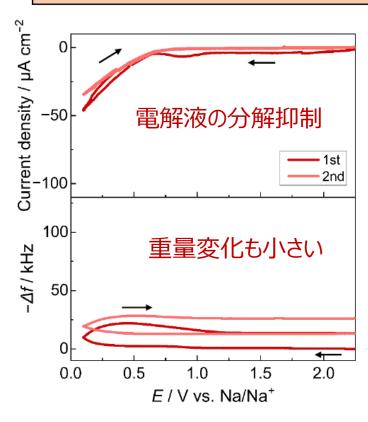
電解液の分解(PC, NaTFSA)により形成された表面被覆層(SEI層)は、後続の分解を抑制できない



電極表面分析 (EQCM)

Cu電極(W.E.) Na金属(C.E.&R.E.) Scan rate: 0.1 mV/s 60°C

1.3 mol dm⁻³ poly(NaSTFSA-*r*-BA)/PC



before



after



見た目から、表面に高分子膜が結着している状態を確認 カーボネート溶媒(PC)で洗浄しても剥がれ落ちない

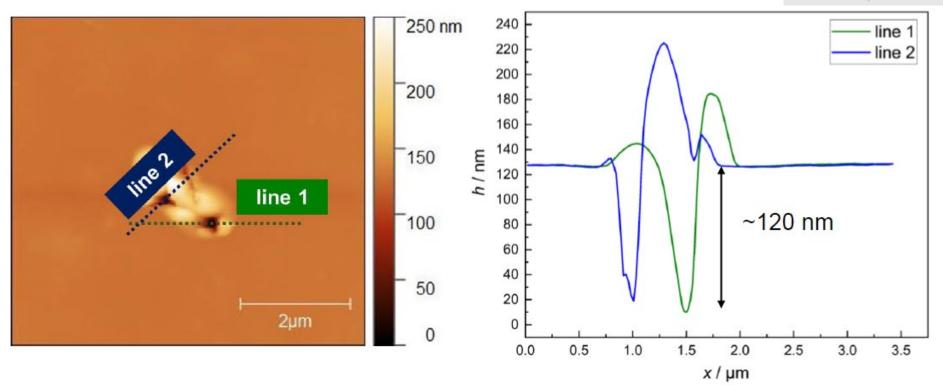
イオン性高分子含有電解液で還元電流と重量変化の抑制を確認



モデル電極のAFM表面観察

*CA(0.1 V for 20h vs. Na/Na+)測定後、電極をPC, DMEで 洗浄し、**乾燥状態**で測定

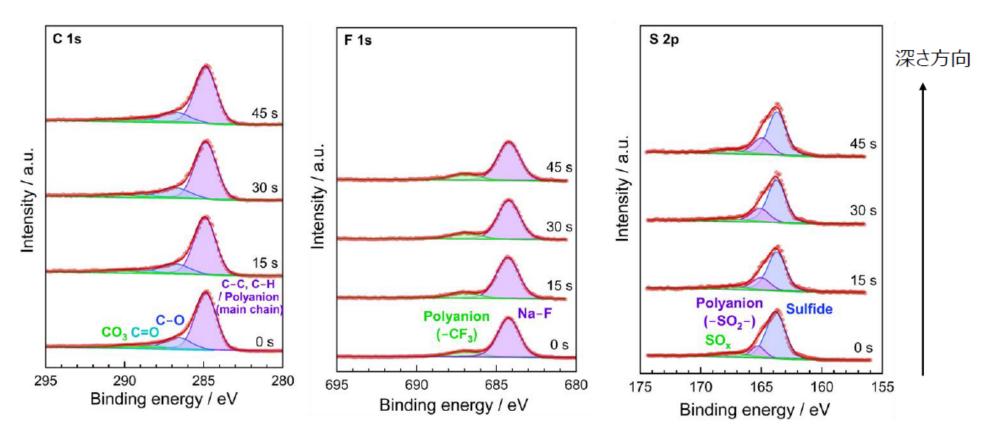
Cu電極(W.E.) Na金属(C.E.&R.E.)



- 形成されたイオン性高分子膜の厚みは、120 nm であることを確認
- 高分子サイズを考慮すると、イオン性高分子が多層に絡み合うこと により薄膜を形成



表面分析(XPS)



- PCの分解物 (CO₃, C=O等) やイオン性高分子の分解物 (CF, SO_x)
 は微量で、イオン性高分子にアサインされるピークを検出
- イオン性高分子の吸着と電解液分解の抑制に関係性あり

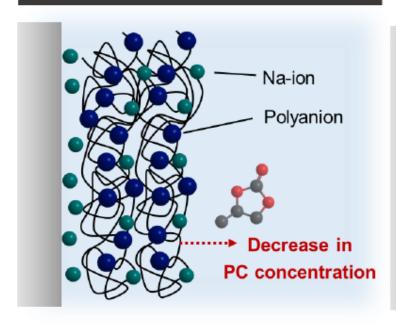


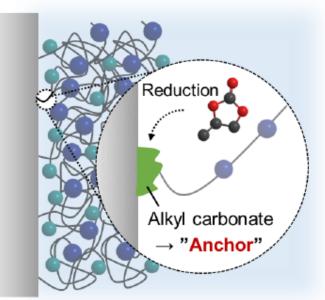
メカニズム

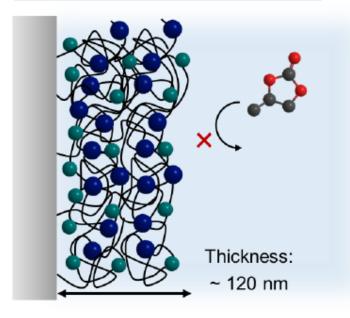
Dense accumulation of polyanion chains

Anchoring polyanion chains onto an electrode surface

Suppression of electrolyte decomposition







- イオン性高分子鎖層はNaイオン伝導性かつ高カチオン輸率であり、 均一なNaイオンフラックスを実現 →デンドライト成長の抑制
- 電極表面にイオン性高分子鎖が多層で吸着し、Naイオン伝導性を 示しつつ、電解液成分の分解を抑制している



Na金属電池 (出力特性)

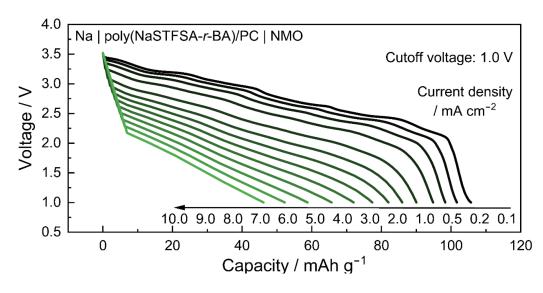
Na/Na_{0.44}MnO₂セル

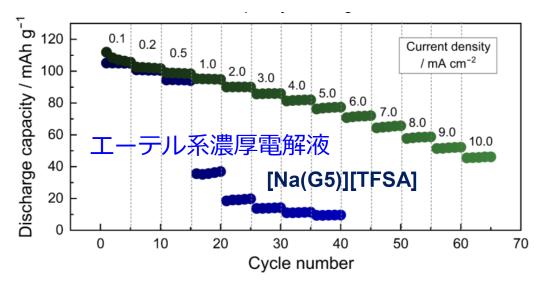
Charge: 0.1 mA/cm²

Discharge: 0.1~10 mA/cm²

NMO loading: 4.7 mg cm⁻²

Separator: Glass separator (GA55)





- エーテル系濃厚電解液[Li(G5)][TFSA]に比べて、優れたレート特性 (45% 容量維持 @10mA/cm²)を発現
- \rightarrow [Na(G5)][TFSA]: 2.4 mS/cm, t₊ = 0.024
- ➤ イオン性高分子電解液: 1.1 mS/cm, t₊ = 0.9



Na金属電池(サイクル特性)

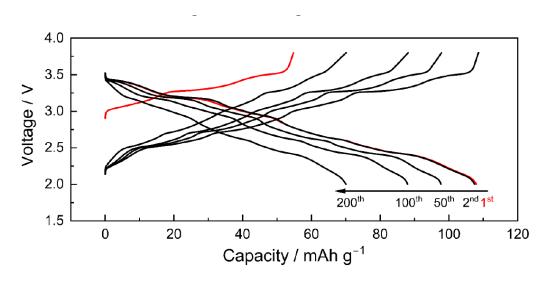
Na/Na_{0.44}MnO₂セル

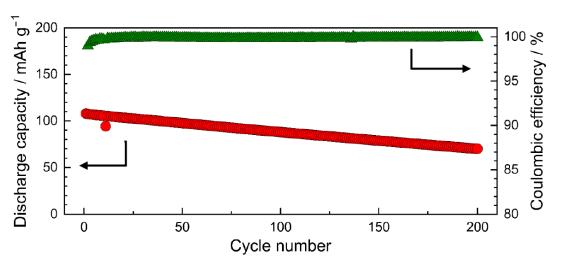
Charge: 0.1 mA/cm²

Discharge: 0.1~10 mA/cm²

NMO loading: 4.7 mg cm⁻²

Separator: Glass separator (GA55)





- 優れたサイクル特性 200回以上、クーロン効率 >99.8%
- 容量低下は集電体として用いたアルミ箔の腐食が原因と考えられる



想定される用途

- 本技術の特徴を生かして、Na系二次電池の高出力、高エネルギー密度化が期待される。
- 上記以外に、イオン性高分子を添加剤として用いても、電極表面改質の効果が得られることも期待される。
- 従来の低分子液体電解質や無機固体電解質(全固体電池)との組み合わせによって電池の更なる高性能化も可能と思われる。



実用化に向けた課題

- 実用化に向けて、イオン伝導性を従来電解液レベルまで向上できるよう技術を確立する必要がある。
- 現在、Na,Liについて高カチオン輸率を実証済み。 Li金属上でのイオン性高分子の界面集積と電解液 分解抑制の効果は検討中。
- 今後、高容量・高電圧電極の利用やLi系への展開 についてもデータを取得し、実電池に適用する場合の条件設定を行っていく。



企業への期待

- 未解決の「イオン伝導性の向上」については、新 規弱配位性モノマーの開発により克服できると考 えている。
- 例えば、フッ素系の弱配位性(高解離性)アニオンの技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、Na/Li系二次電池を開発中の企業、電池材料分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。



本技術に関する知的財産権

発明の名称:二次電池の電解液、および、二次電池

● 出願番号 : 特願2022-169141

● 出願人 :横浜国立大学

● 発明者 : 上野 和英・近藤 慎司・坂下 裕亮・獨古

薫・渡邉 正義

【学術論文】

Na系 ACS Appl. Mater. Interfaces, **2023**, 15 (9), 11741-11755. Li系 ACS Appl. Mater. Interfaces, **2022**, 14 (16), 18324-18334.



産学連携の経歴

- 2020-2022年度 NEDO「官民による若手研究者発掘支援事業」採択・実施
- 2012-2022年度JST ALCA-SPRING(次世代蓄電池)事業に参画、材料研究と実電池開発のギャップも経験
- 2018-2022年度これまで複数の国内企業と二次電池、電解質材料について共同研究開発の実施経験あり



お問い合わせ先

横浜国立大学 研究推進機構 産学官連携推進部門 産学官連携支援室

T E L : 045 - 339 - 4450

FAX: 045-339-3057

e-mail: sangaku-cd@ynu.ac.jp