

Liイオン電池用高分子コンポジット 電解質

東北大学 材料科学高等研究所

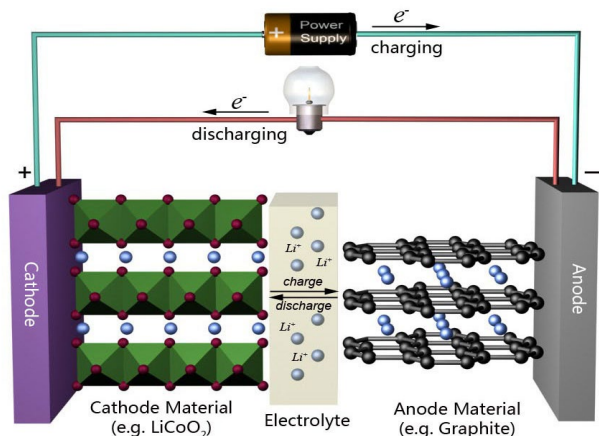
ジュニア主任研究者（准教授）

藪 浩

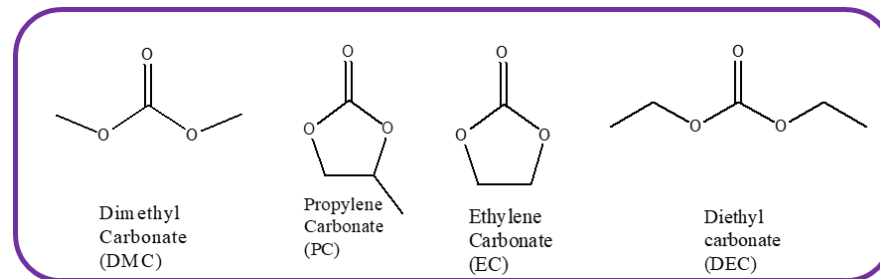
2022年7月14日

従来技術とその問題点

Liイオン電池と有機電解質

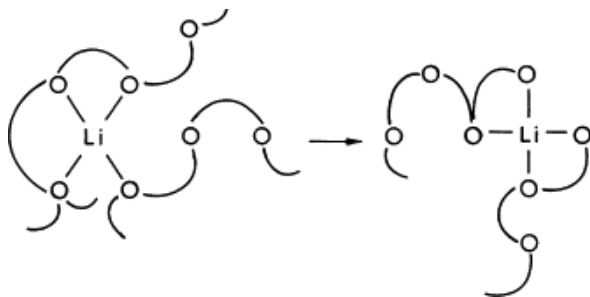


(Image Source: University of Illinois, Urbana)



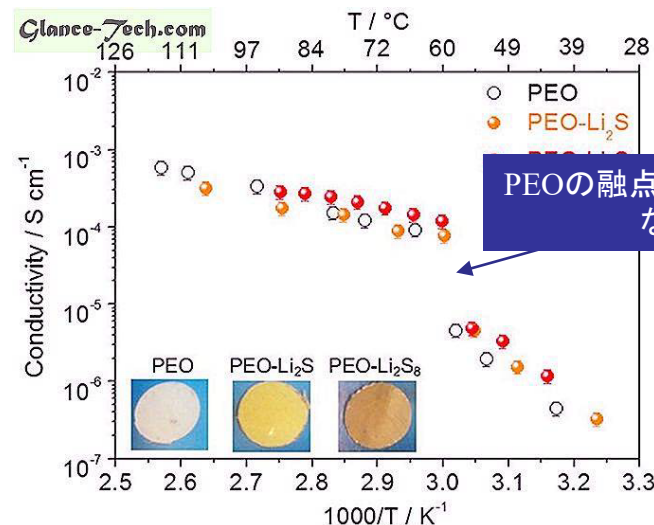
カーボネート系有機溶媒(＋高分子ゲル)
○高いイオン伝導性 ×耐衝撃性・デンドライト形成→発火事故

ポリエチレンオキシド(PEO)ベース固体電解質



○Liイオンをエチレングリコール基が溶媒和
○室温で固体のため高い耐衝撃性・デンドライト抑制能

×室温で低いイオン伝導性($<10^{-6}$ S/cm)
×低い力学強度(ハンドリングできないほど脆い)
×低いLiイオン輸率(<0.1)



PEOの融点付近で結晶化による大幅な伝導率の低下

<https://jpn.acousticbiotech.com/lithium-ion-sulfur-battery-using-polymer-polysulfide-added-membrane-800168>

開発した高分子電解質

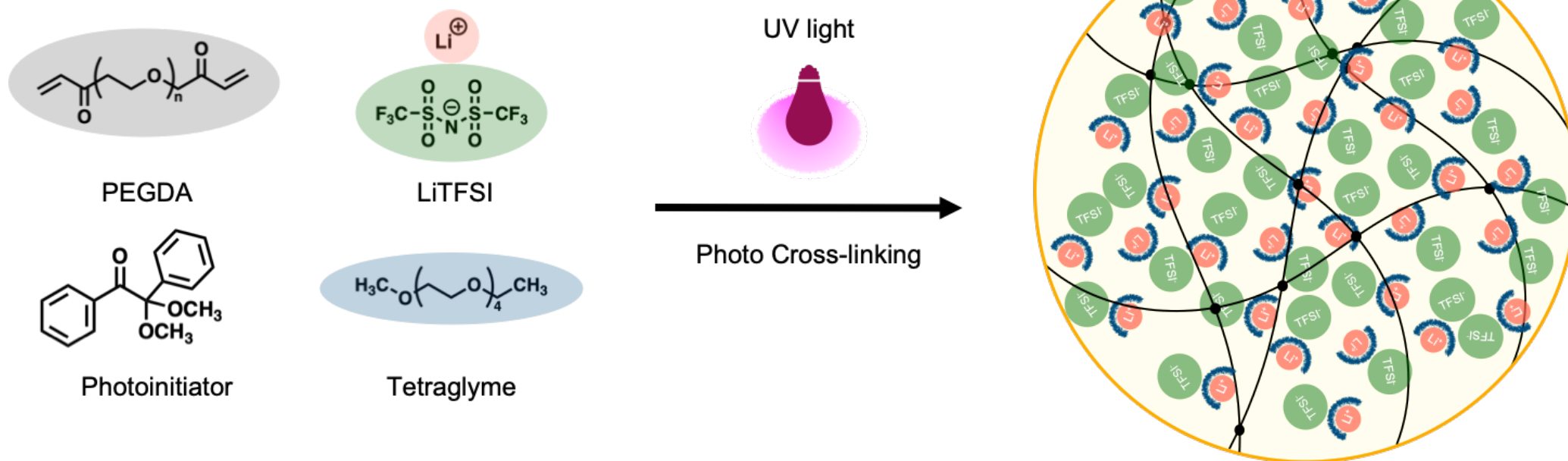


Photo Cross-linked Solid Polymer Electrolytes

- Liイオンをエチレングリコール基が溶媒和
- 室温で固体
- 光架橋による簡便な合成手法
- (高分子系としては)高いイオン伝導性
- ガラス転移点・結晶化などによる性能低下無し

藪浩, 折茂慎一, 木須一彰, グレワルマンジツシン, 「電解質、二次電池及びコンポジット材」
特願2020-111816号 東北大学

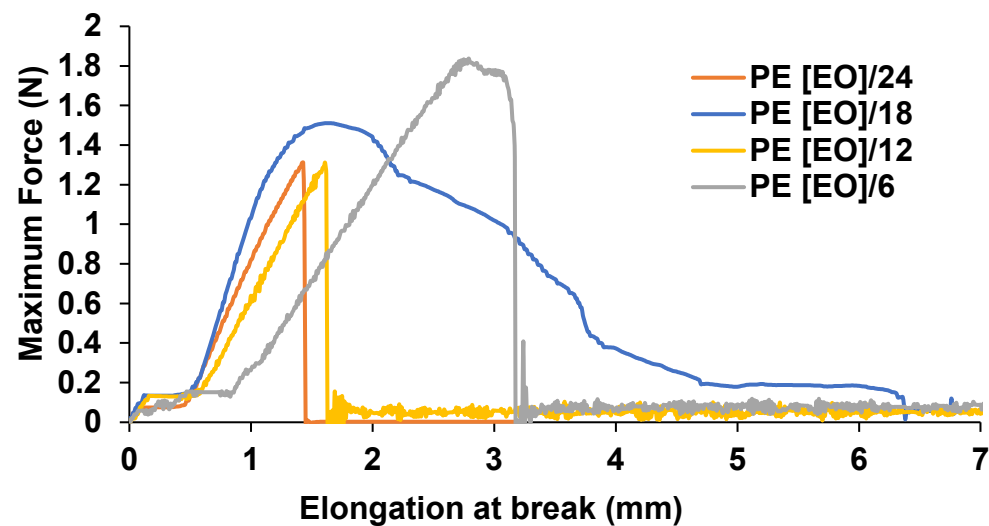
M. S. Grewal*, K. Kisu, S. Orimo, **H. Yabu***

“Solid Photo-crosslinked Polymer Electrolytes Containing Solvate Ionic Liquids: An Approach to Achieve Both Good Mechanical and Electrochemical Performances for Rechargeable Lithium Ion Batteries”

Chemistry Letters, 49(12), 1465-1469 (2020).



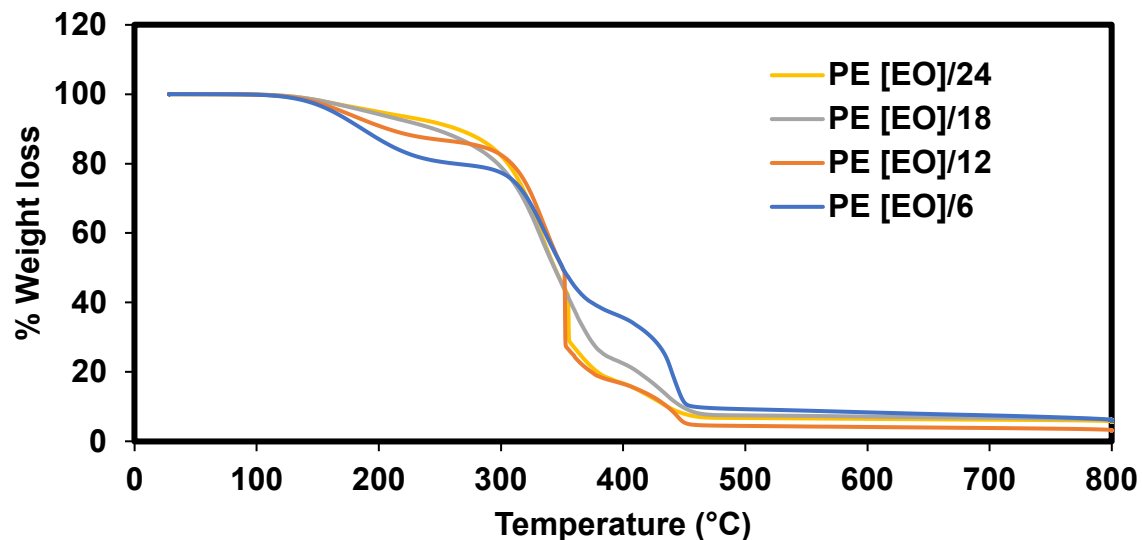
力学特性



Polymer Electrolyte [EO]/[Li ⁺]	<i>F</i> _{max} (N)	<i>Displacement</i> (mm)
PE [EO]/24	1.31	1.43
PE [EO]/18	1.51	1.64
PE [EO]/12	1.29	1.63
PE [EO]/6	1.80	2.89

柔軟性と力学強度を両立

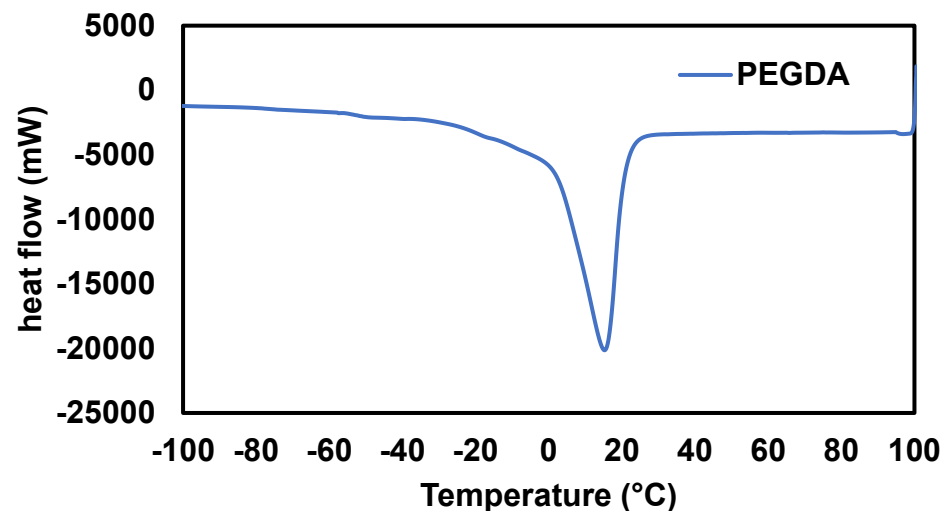
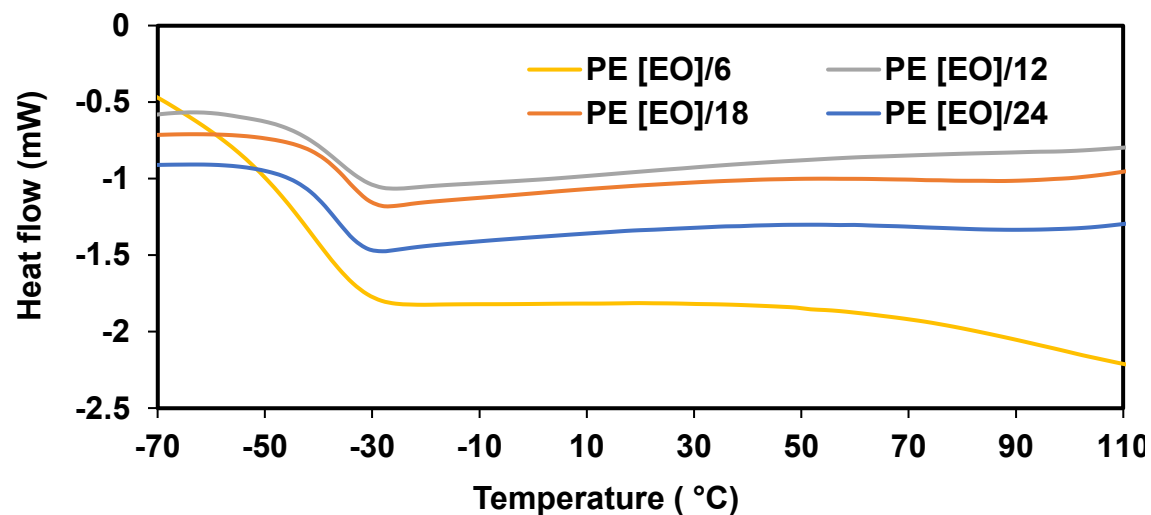
熱特性:耐熱性(TGA)



Polymer Electrolyte [EO]/[Li ⁺]	T_g (° C)	T_5 (° C)	T_{10} (° C)
PE [EO]/24	-38.9	198.40	263.74
PE [EO]/18	-36.4	191.12	254.02
PE [EO]/12	-35.4	170.21	207.25
PE [EO]/6	-36.0	162.20	186.35

十分な耐熱性

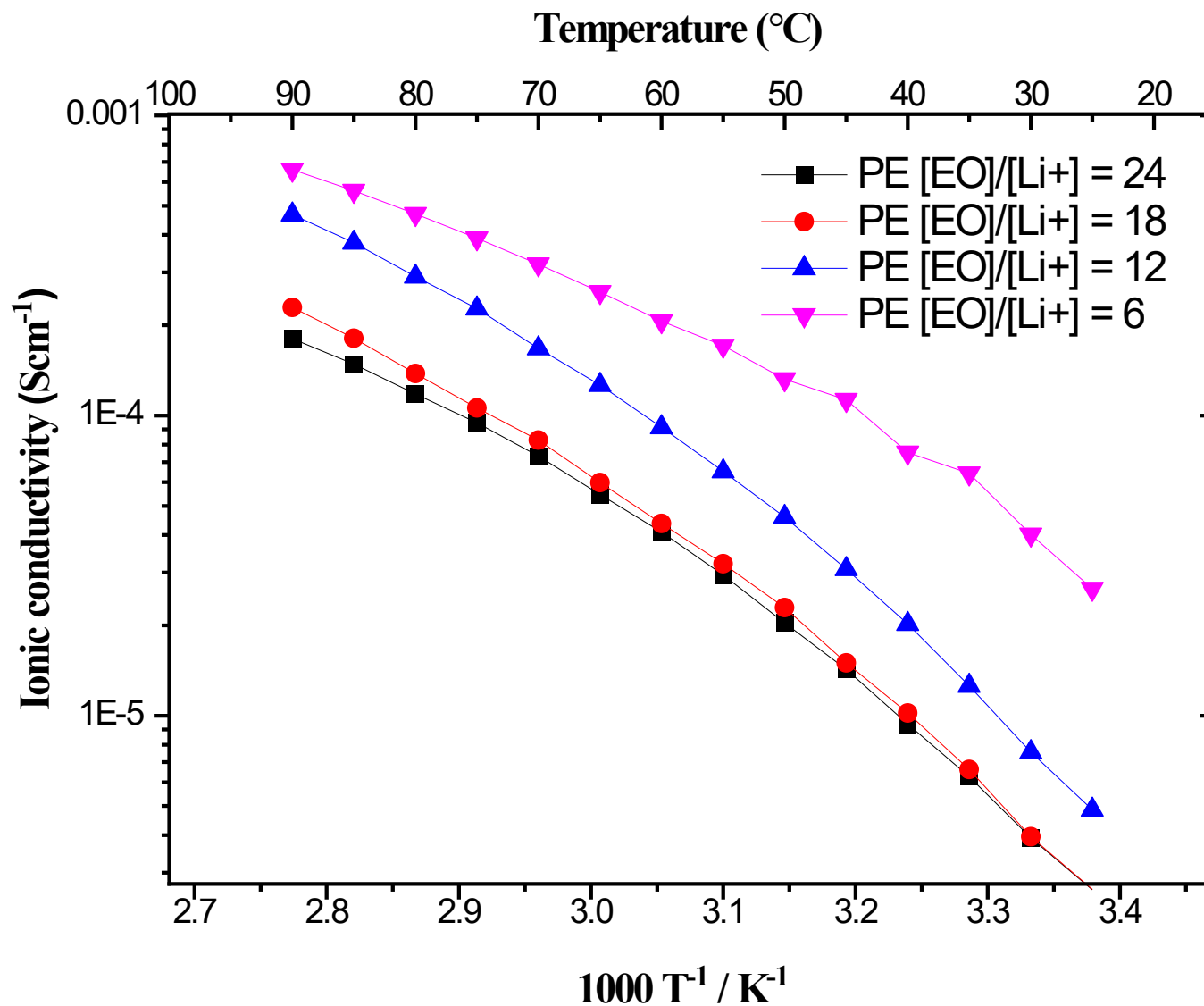
熱特性: T_g (DSC)



Polymer Electrolyte [EO]/[Li ⁺]	T_g (°C)
PE [EO]/24	-43.2
PE [EO]/18	-39.6
PE [EO]/12	-47.3
PE [EO]/6	-7.2

室温以下の T_g →PEO結晶化の影響なし

Liイオン伝導性: Arrhenius Plots



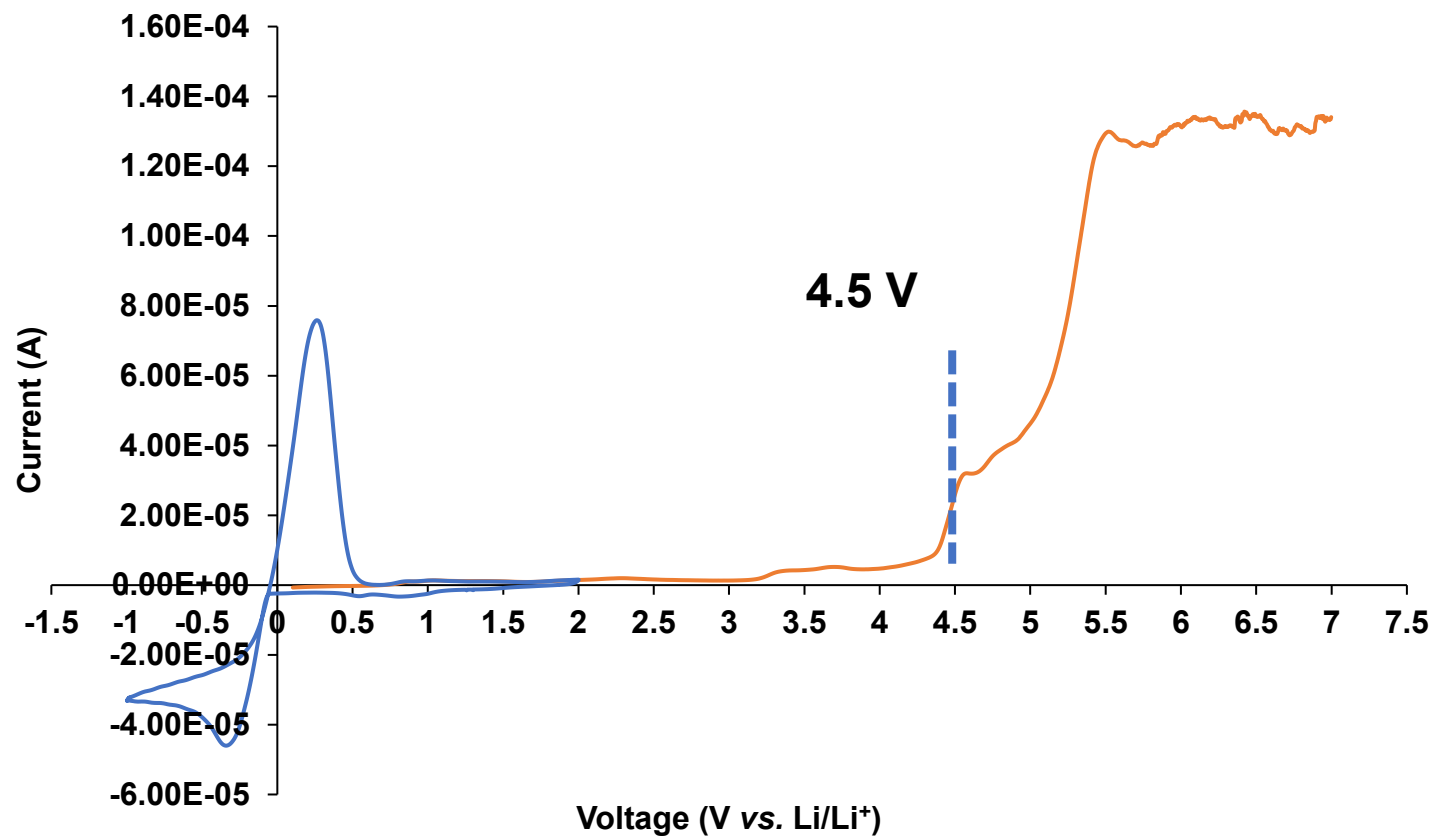
温度に対してリニアな関係 → PEO結晶化の影響なし

Liイオン伝導性

Sample	[EO]/[Li ⁺]	Thickness of film (μm)	Ionic conductivity (Scm ⁻¹)			<i>E_a</i> (kJ mol ⁻¹)	Pre-factor, A	<i>T₀</i> (K)	<i>R</i> ²
			25 ° C	60 ° C	90 ° C				
PE-1	24	422.8	2.63 × 10 ⁻⁶	1.43 × 10 ⁻⁵	1.80 × 10 ⁻⁵	13.135	3.90	174.77	0.9996
PE-2	18	359.4	2.64 × 10 ⁻⁶	1.50 × 10 ⁻⁵	2.29 × 10 ⁻⁵	16.127	66.78	161.89	0.9998
PE-3	12	635.4	4.86 × 10 ⁻⁶	3.08 × 10 ⁻⁵	4.67 × 10 ⁻⁵	13.690	61.51	176.59	0.9998
PE-4	06	480.0	2.65 × 10 ⁻⁵	2.06 × 10 ⁻⁴	6.60 × 10 ⁻⁴	11.035	4.58	188.99	0.9997

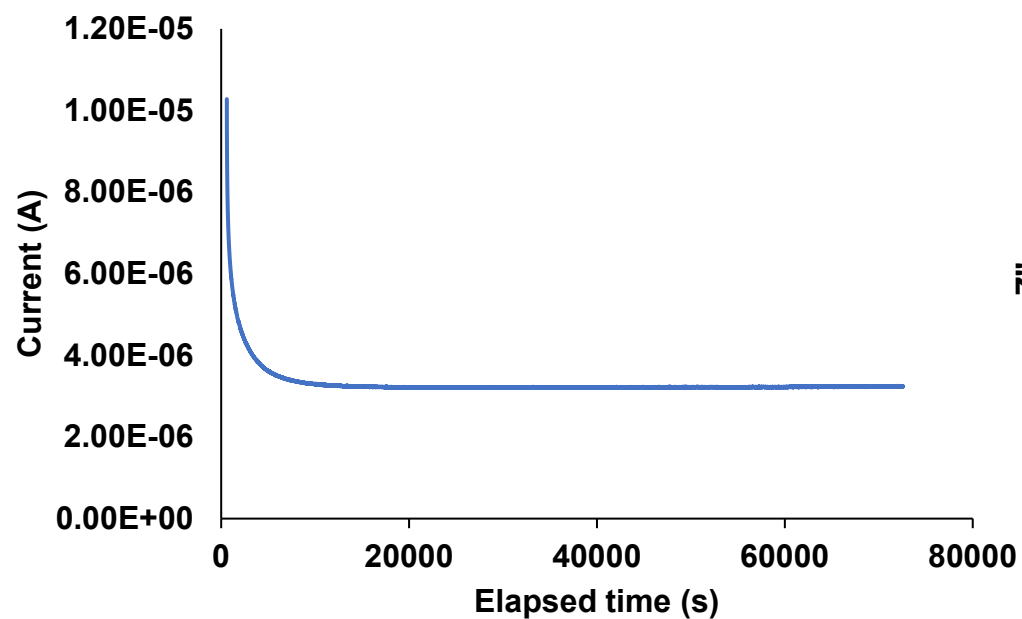
室温で10⁻⁵ S/cmを超えるLiイオン伝導性を達成
([EO]/[Li⁺]=6)

電位窓



4.5 Vまでの広い電位窓

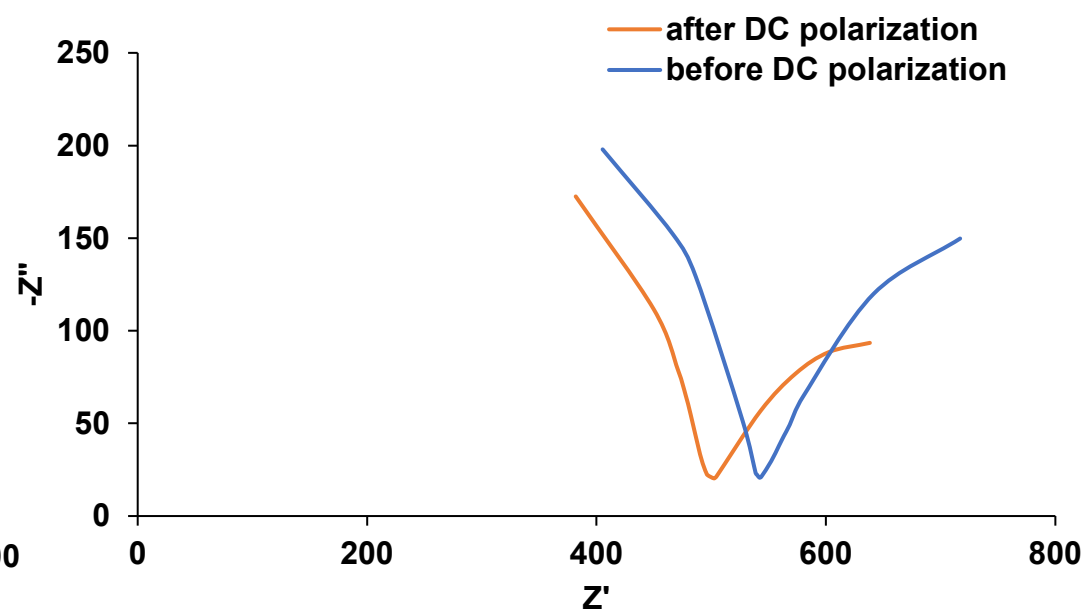
Chronoamperometry



$$t_{Li^+} = 0.307$$

PE [EO]/6

EIS plots

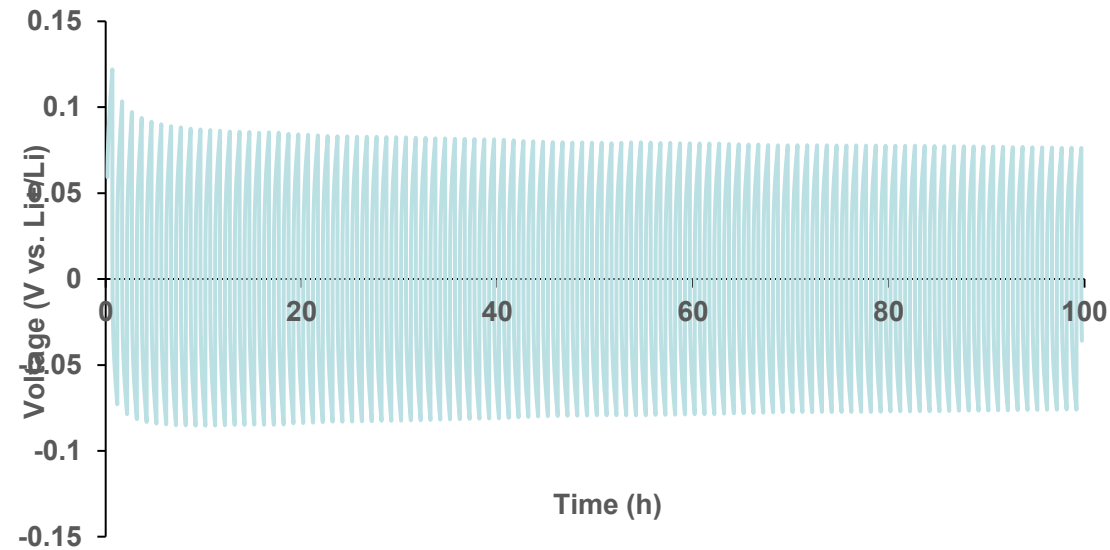


Range $t_{Li^+} = 0.292$ to 0.487

PEO系高分子電解質としては高い輸率

$$(t_{Li^+ (PEO)} = \sim 0.10)$$

充放電特性



Galvanostatic cycling profile of a Li/PE/Li cell at a current density of 0.1 mA cm⁻² in both directions for 30 min for 100h measured at 60 ° C.

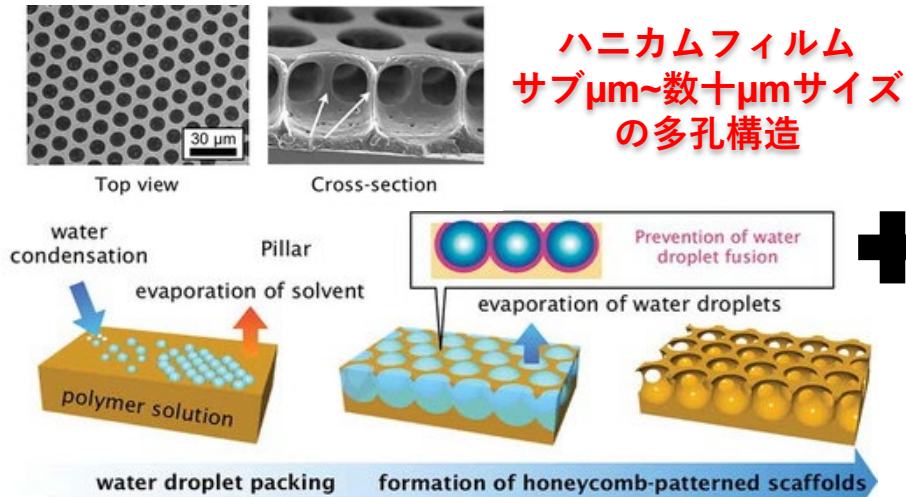
安定した充放電特性

新技術の特徴・従来技術との比較

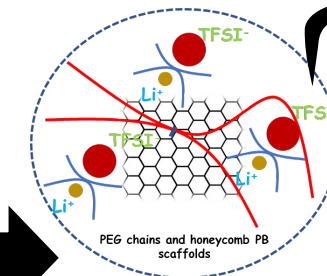
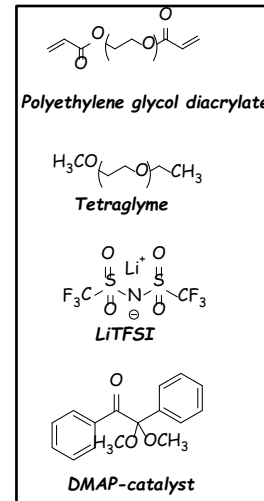
- PEO系高分子電解質の問題点であった、結晶化によるLiイオン伝導率の低下を光架橋高分子とすることで改善。
- ハンドリングするのに十分な力学特性・熱物性を実現。
- Liイオン伝導度 $\sim 10^{-5}$ S/cm・Li⁺輸率 ~ 0.487 とPEO系高分子電解質としては高い性能を実現。

ハニカム膜コンポジット電解質

ハニカム膜コンポジット固体電解質



ハニカムフィルム
サブ μm ~数十 μm サイズの
多孔構造

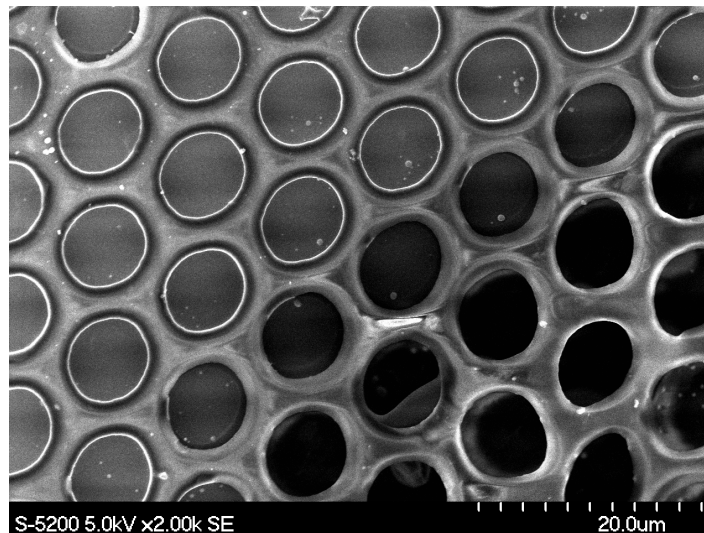


ハニカム膜コンポジット固体電解質

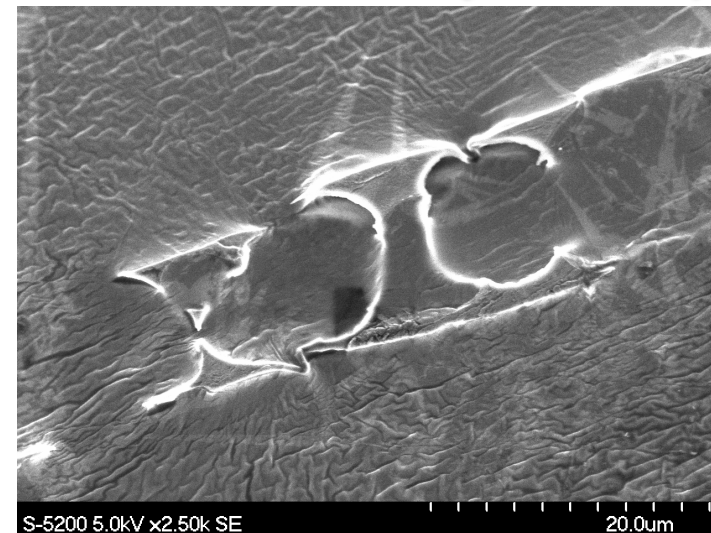
- ✓ 高いイオン伝導性
- ✓ 高い熱安定性
- ✓ 十分な力学特性
- ✓ 低コストで簡便な合成プロセス

多孔構造による整流効果・デンドライト抑制 光架橋性PEOベース固体電解質

SEM Image of Honeycomb Film



Cross-sectional SEM of Composite Electrolyte

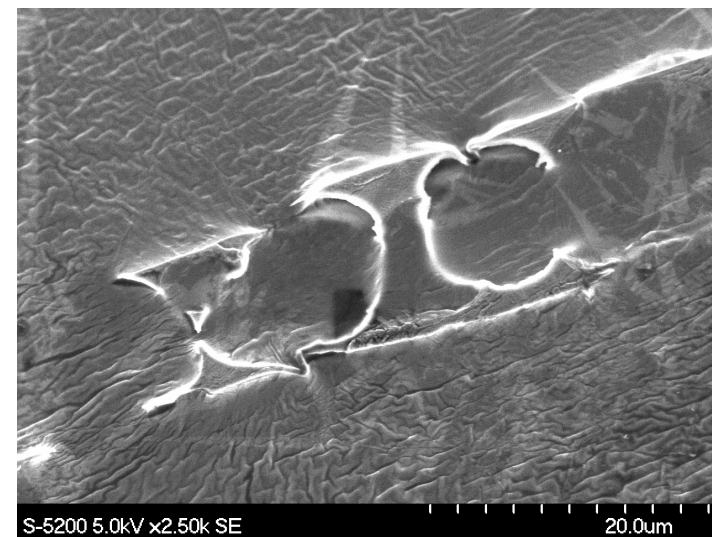
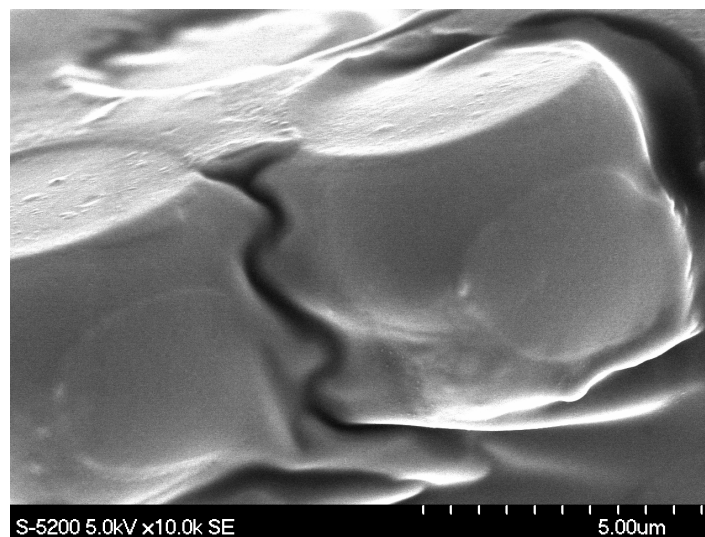
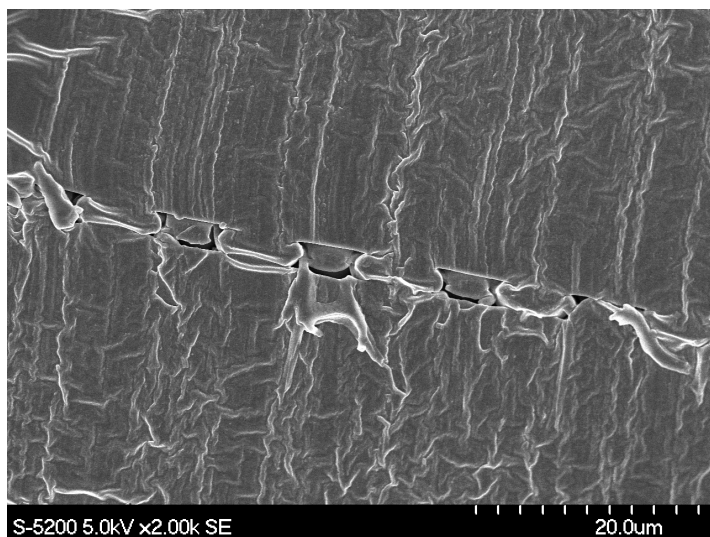
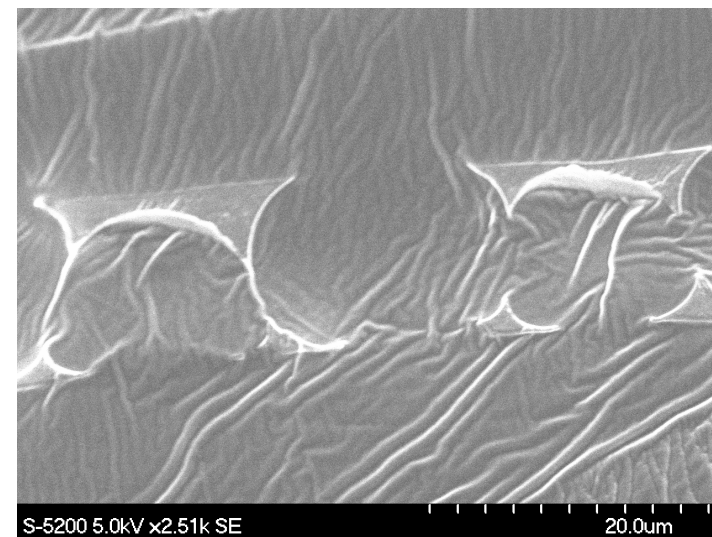
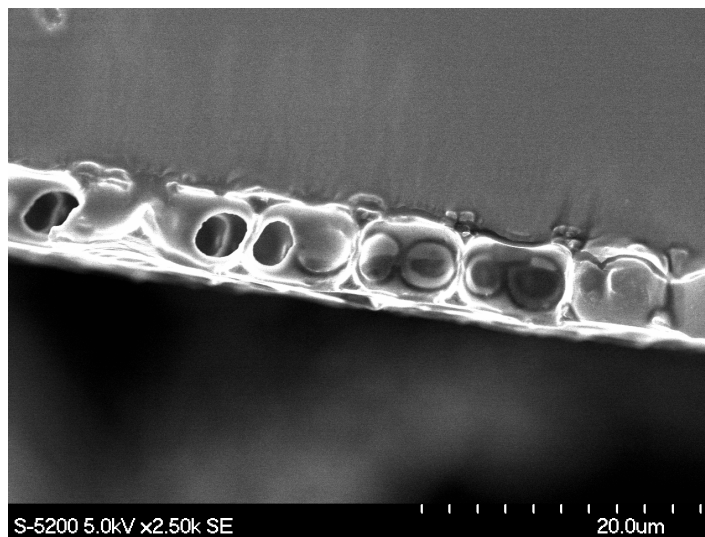
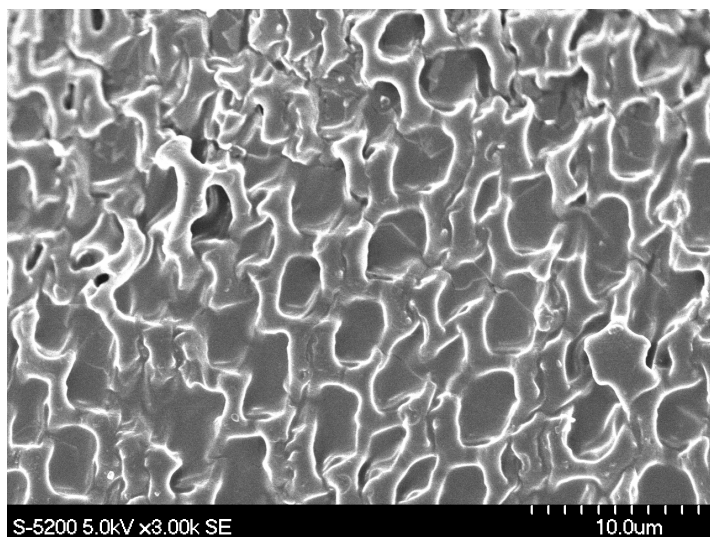


ハニカム膜コンポジット電解質

3 μm

8 μm

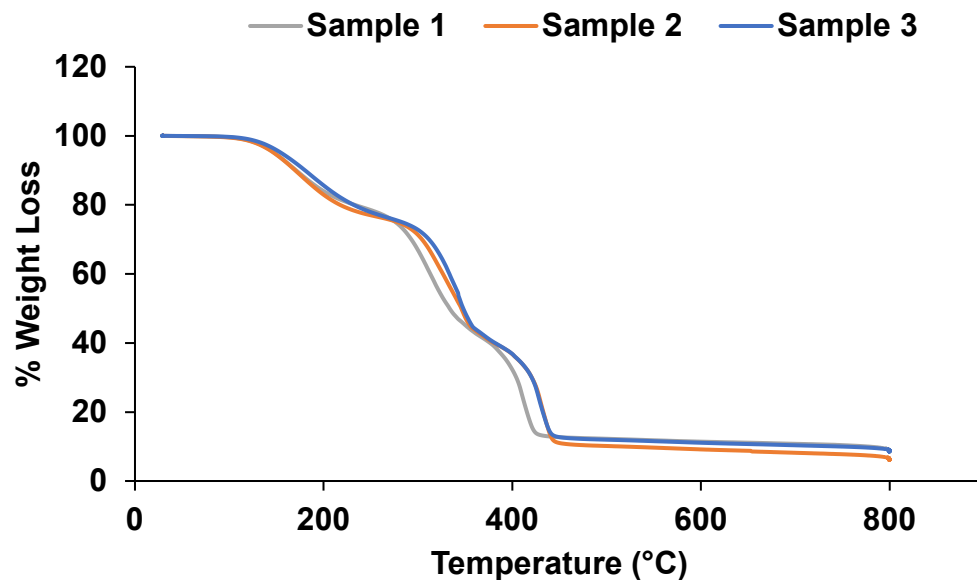
14 μm



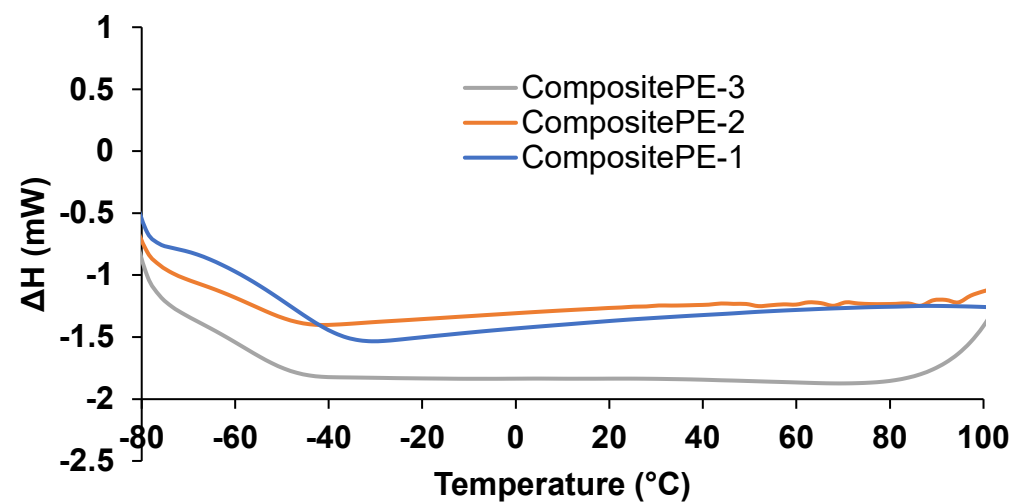
ハニカム膜の空孔内に光架橋性電解質が充填

ハニカム膜コンポジット電解質：熱物性

TGA



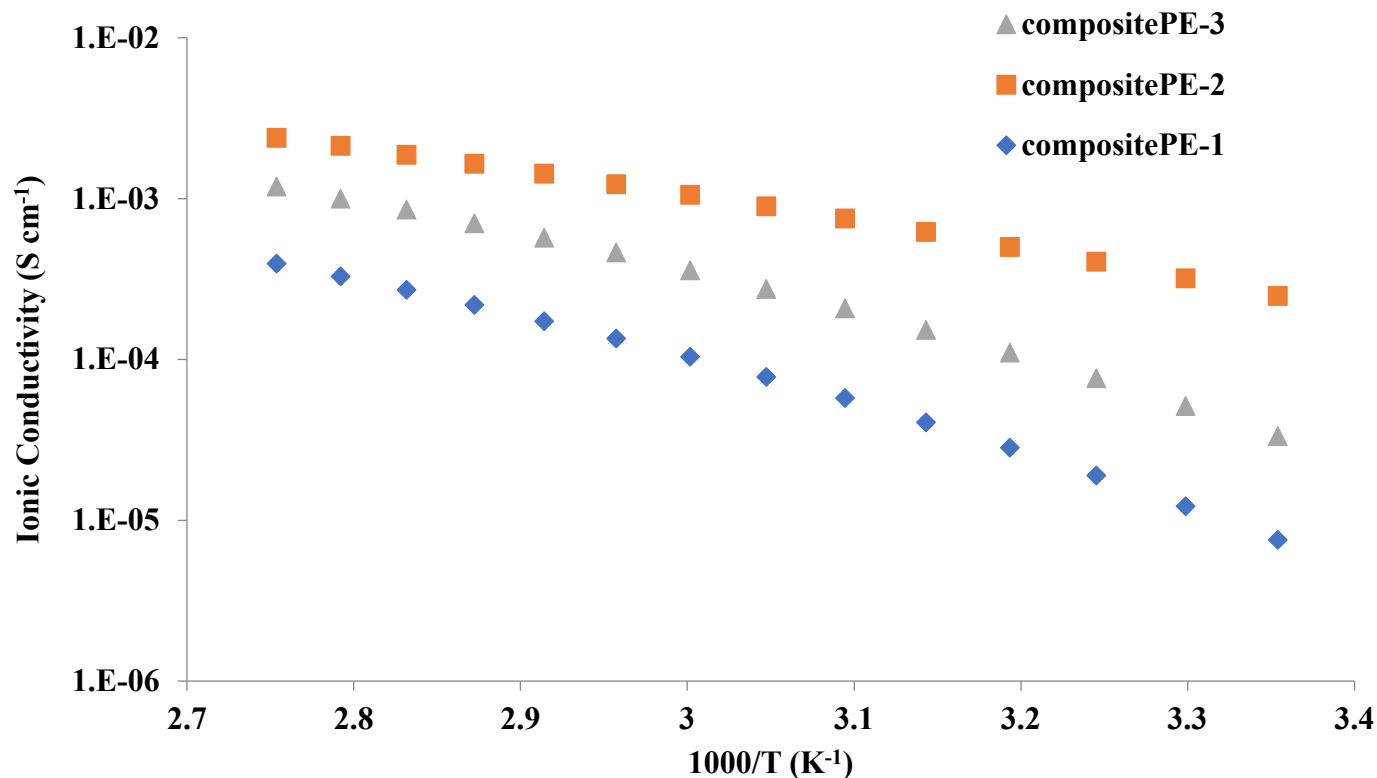
DSC



Sample	T_g (°C)	T_{10} (°C)	T_5 (°C)
1 (3 μm)	~36.14	170.96	148.34
2 (8 μm)	~44.32	169.94	147.70
3 (14 μm)	~46.44	180.4	155.42

光架橋性電解質と同等の熱特性

ハニカム膜コンポジット電解質：Liイオン伝導性

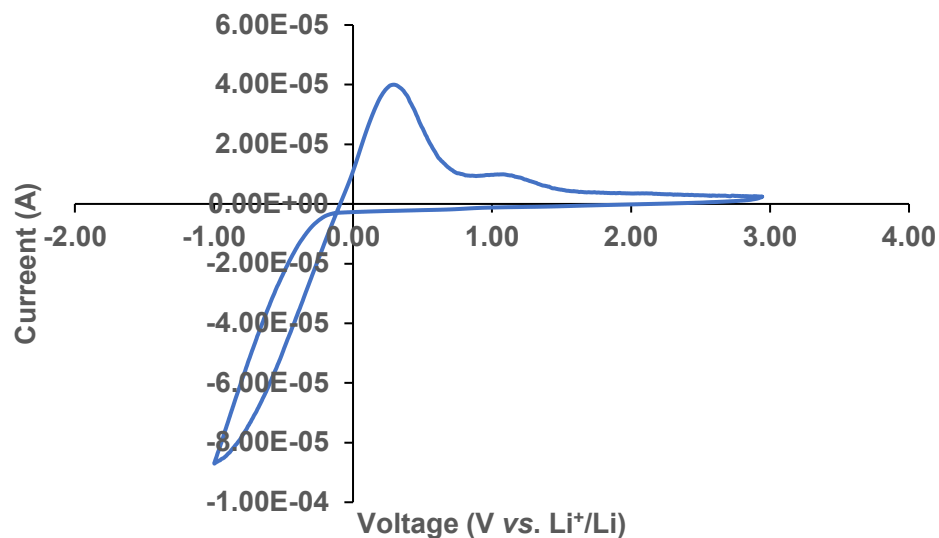


Sample Composite PE	Thickness (μm)	σ (S cm ⁻¹) 25 (° C)	σ (S cm ⁻¹) 60 (° C)	σ (S cm ⁻¹) 90 (° C)
3 μm	613.3	7.55×10^{-6}	1.04×10^{-4}	3.94×10^{-4}
8 μm	653.1	4.14×10^{-4}	1.70×10^{-4}	3.63×10^{-3}
14 μm	1461.7	6.66×10^{-4}	2.74×10^{-3}	5.27×10^{-3}

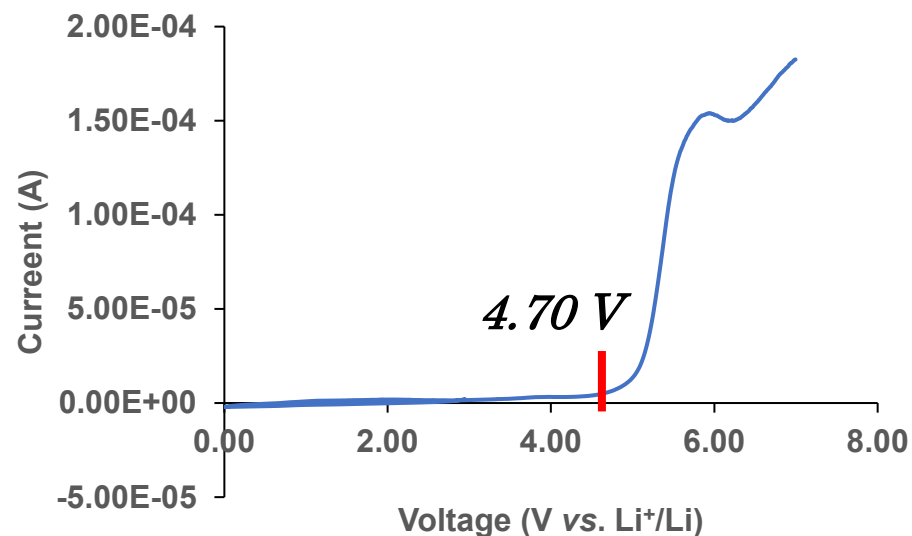
室温で 10^{-4} S/cmを超える高いLiイオン伝導性

ハニカム膜コンポジット電解質：電位窓

Cyclic Voltammogram (CV)



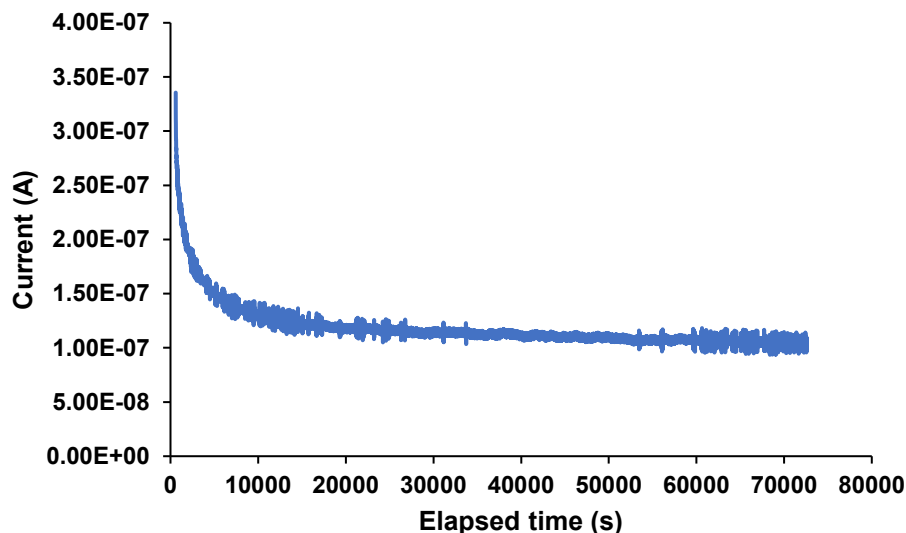
Linear Sweep Voltammogram (LSV)



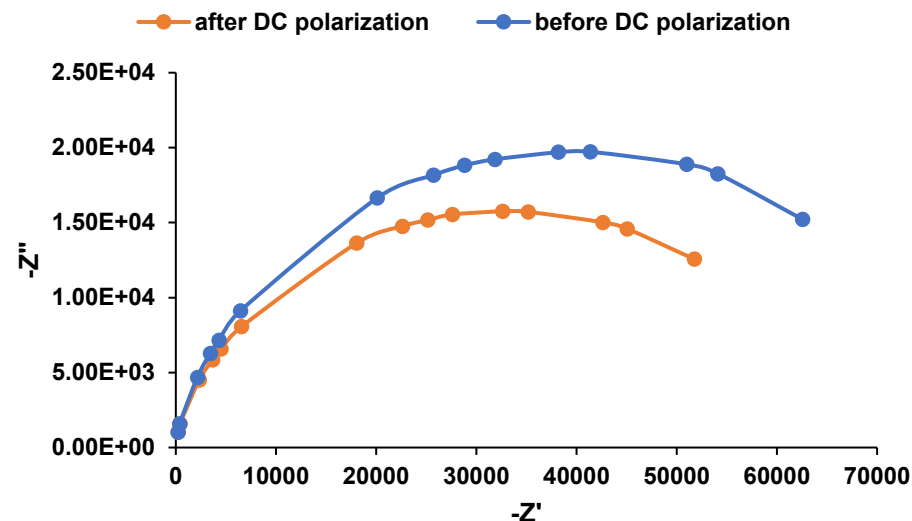
4.70 Vの広い電位窓

ハニカム膜コンポジット電解質: Li⁺輸率

Chronoamperometry



Electrochemical Impedance Spectroscopy plots



Bruce – Vincent Equation:

$$t_{Li} = \frac{I_{ss} (\Delta V - I_o \cdot R_o)}{I_o (\Delta V - I_{ss} \cdot R_{ss})}$$

Sample 1 $t_{Li}^+ = 0.416$

Range $t_{Li}^+ = 0.292$ to 0.487

PEO $t_{Li}^+ = 0.10$ to 0.15

Where, I_o is initial current, I_{ss} is steady state current, ΔV is DC potential of 10 mV, R_o is initial resistance and R_{ss} is steady state interfacial resistance.

$t_{Li}^+ = 0.416$ の高いLiイオン輸率

新技術の特徴・従来技術との比較

- ハニカム膜とのコンポジット化によりLiイオン伝導度 $\sim 10^{-4}$ S/cm・Li⁺輸率 ~ 0.416 と光架橋電解質よりも一桁高い伝導度を実現。
- 孔径に依存した伝導率の依存性を確認。

想定される用途

- Liイオン電池用途、特にフレキシビリティや力学強度が必要となる用途に期待。
- 光架橋系のため、3Dプリンティングや製造プロセスの省力化に貢献。

実用化に向けた課題

- 現在、コインセルでの原理検証は終了し、ラミネートセルへの展開を検討中。
- 3Dプリンティング電池などへの応用を検討中。
- 実用化に向けて、原価と分子量等の最適化を検討中。

企業への期待

- 本電解質を用いた電池の開発に興味を持つ企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 電解質、二次電池及びコンポジット材
- 出願番号 : PCT/JP2021/024284
- 出願人 : 東北大学
- 発明者 : 藪浩, 折茂慎一, 木須一彰, グレワルマンジットシン

産学連携の経歴

- 2004年-現在 30社を超える企業と共同研究・技術指導を実施
- 2008年-2012年 JSTさきがけ「ナノシステムと機能創発」領域に採択
- 2010年-2013年 NEDOナノテク先端部材実用化推進事業に参画
- 2012年-2016年 JSTさきがけ「分子技術の新機能創出」領域に採択
- 2016年-2017年 NEDO中堅・中小企業への橋渡し研究開発促進事業に参画
- 2016年-2019年 AMED先端計測・機器開発プログラム 代表
- 2018年 JST知財活用支援スーパーハイウェイ事業に参画
- 2018年 東北大学ビジネスインキュベーションプログラム 代表
- 2019年 大学発ベンチャーAZUL Energy(株) 設立・取締役・CSO
- 2020年 AMED ウィルス等感染症対策支援事業 代表
- 2019年-2021年 経産省戦略的基盤技術高度化支援事業に参画
- 2020年-現在 NEDO官民による若手研究支援事業 代表

お問い合わせ先

東北大学

産学連携機構 総合連携推進部

Website <https://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/>

TEL 022-795 - 5275

FAX 022-795 - 5286

E-mail souren@grp.tohoku.ac.jp