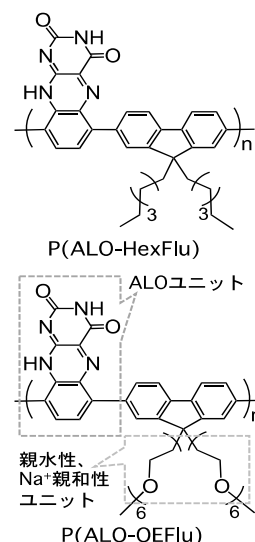


研究成果報告書

研 究 題 目		水溶液系ナトリウムイオン電池正極材料用ソフトマテリアルの創製	実 施 年 度
			2021 年度
代 表 研 究 者	所 属	島根大学総合理工学部	
	氏 名	山口 勲	印

【本研究の学術的背景】現在、市販されているリチウムイオン二次電池(LIB)においては、リチウムおよび正極に用いられるコバルト等遷移金属の産地偏在によるコストと供給面、電池製造時の環境負荷、可燃性有機溶媒系電解質を用いるため安全性の向上が課題となっている。近年、ゲル状電解質を用いたフレキシブル LIB が開発され、安全性は向上したが、上述の LIB における諸課題のうち、コスト、原材料の安定供給と環境負荷については未解決である。ここで、既存の材料を用いたナトリウムイオン二次電池(NIB)の製造コストは LIB のその約 1/10 である。また、ナトリウムは地中や海水中に豊富に存在しており、安定に供給できる。このため、安全性が高く、低コストかつ原料を安定供給できる NIB が注目されている。NIB の実用化には、高容量で適切な作動電位をもつ正極材料の開発が重要であり、正極材料として無機化合物以外にも、様々な有機物質が検討されているが、実用化レベルの正極用ソフトマテリアルは開発されていない。

【研究目的】 Na^+ の付加と脱離が可能なアロキサジン(ALO)は、 250 mA h g^{-1} と高い理論容量を示すことから、NIB 正極材料の有力候補となるが、ALO の低導電性が克服すべき課題となっている。最近、申請者は、これまで報告例の無かった ALO を主鎖に含む π 共役高分子(P(ALO-HexFlu))を合成し、その光学的・電気的性質を明らかにした(*React. Funct. Polym.*, **155**, 104691 (2020))。P(ALO-HexFlu)の拡張した π 共役系に組み込まれた ALO ユニットの、ALO 単独よりも約 0.2 V 低電位で電気化学的酸化および還元を受けた。また、 π 共役高分子である P(ALO-HexFlu)は電気伝導性を示した。この先行研究結果に基づき、前述の課題を克服する。つまり本研究では、ALO 骨格を π 共役高分子の主鎖に組み込むことで導電性を付与すると共に、レドックス電位を下げる。さらに、 Na^+ を固体状態で溶解して伝導させることができるオリゴエーテル(OE)を、ALO ユニットの含有 π 共役高分子の側鎖に導入することで正極兼電解質材料を得て、諸物性評価をすることを目的とする。



2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

以下に示すスキームにより、申請時の計画していた正極材料として用いる $P(\text{ALO-OEF}|\text{u})$ を収率 85%で得ることができた。 $P(\text{ALO-OEF}|\text{u})$ の同定は NMR や IR により行った。GPC 測定により、 $P(\text{ALO-OEF}|\text{u})$ の分子量は、 $M_n = 8,100$, $M_w = 69,700$ であった。

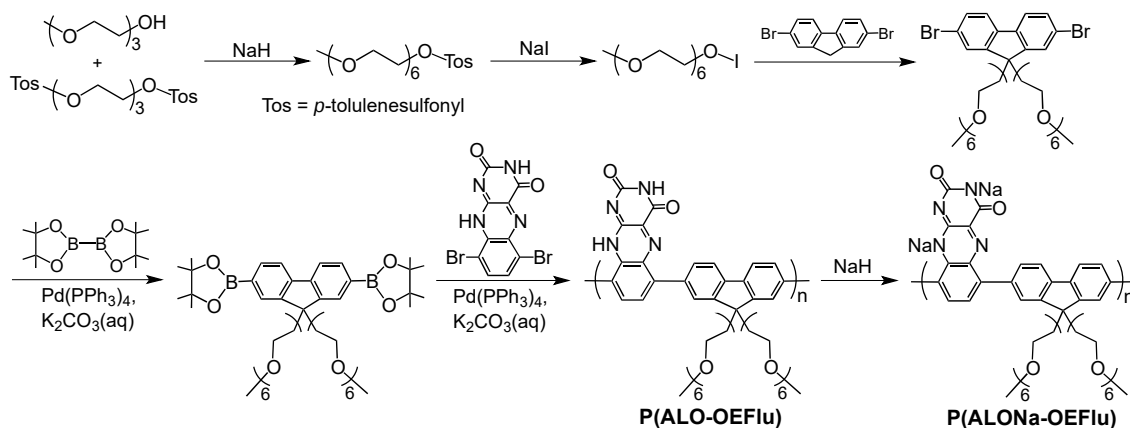


Figure 1 に $P(\text{ALO-OEF}|\text{u})$ のサイクリックボルモグラムを示す。これにより、 $P(\text{ALO-OEF}|\text{u})$ は 1.1 V (*vs.* Ag^+/Ag) で電気化学的酸化を受けることが分かり、正極材料としての有用性が示された。 $P(\text{ALO-OEF}|\text{u})$ とトリフルオロメタンスルホンイミドナトリウム ($\text{Na}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$) を、20 : 1 の割合でジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液中で攪拌した後、DMSO を減圧留去することで、固体電解質サンプル ($P(\text{ALO-OEF}|\text{u})-\text{Na}^+$) を調製した。 $P(\text{ALO-OEF}|\text{u})-\text{Na}^+$ の複素インピーダンス測定（ネイキストプロット）を行った (**Figure 2**)。 **Figure 2** からサンプル抵抗値 ($R'_z = 2.7 \times 10^6 \, \Omega$) を読み取り、 $P(\text{ALO-OEF}|\text{u})-\text{Na}^+$ のナトリウムイオン伝導度 ($\sigma = 2.9 \times 10^{-6} \, \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at $65 \, ^\circ\text{C}$) を算出した。以上のように、ナトリウムイオン電池用正極材料兼固体電解質として機能することが期待されるソフトマテリアルが得られ、申請時に計画していた研究目的が概ね達成できた。

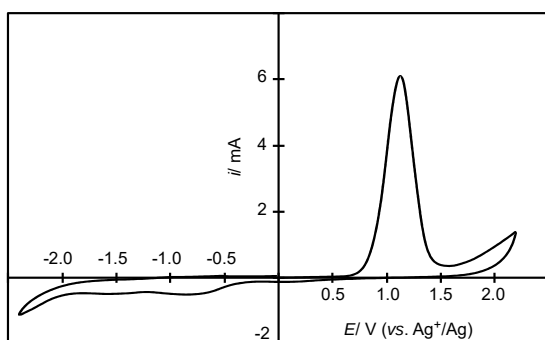


Figure 1 サイクリックボルモグラム

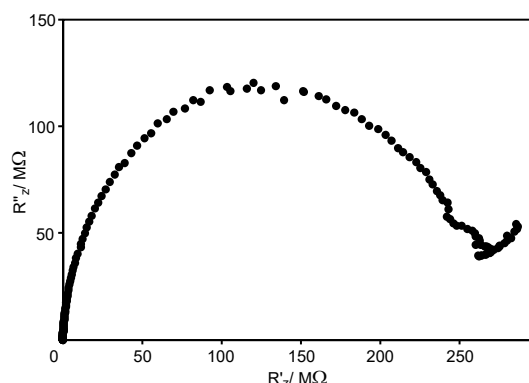


Figure 2 ネイキストプロット

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

- ・イオン伝導度を算出するためには、交流電圧印加時のサンプル抵抗値が必要となる。複素インピーダンスプロットにより抵抗値を計測するために、ケミカルインピーダンスアナライザー式を購入した。
- ・モノマーやポリマーを合成するために必要となる合成器具類（ガラス器具など）や、分析天秤を購入した。
- ・申請時には想定していなかったが、ポリマーの物性評価に必要となる紫外可視分光光度計が故障したため、修理費として使用した。
- ・東京工業大学（横浜市）にて研究打合せをするため、東京工業大学（横浜市）への出張費として使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究目的としていた正極材料用の P(AlO-OEF lu) が合成できて、これとナトリウム塩との混合物が、固体中でナトリウムイオン伝導性を示すことが明らかとなった。したがって、 P(AlO-OEF lu) と各種ナトリウム塩を混合したもの ($\text{P(AlO-OEF lu)-Na}^+$) のイオン伝導度を測定し、ナトリウム塩種や混合比を最適化することができれば、 $\text{P(AlO-OEF lu)-Na}^+$ を正極兼固体電解質とした高性能ナトリウムイオン電池の作製が可能となることが期待される。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会での発表はなし。今後、本研究で得られた成果と、今後実施する $\text{P}(\text{AlO}-\text{OEF}|\text{u})-\text{Na}^+$ を正極兼固体電解質として利用したナトリウムイオン電池の作製と性能評価結果を合わせて、学術誌に投稿予定。