

濃厚電解液を用いた高性能ナトリウムイオン電池の開発

Development of High-Performance Sodium-Ion Batteries Using Concentrated Electrolytes

H27助自94

代表研究者 山田 裕貴 東京大学 工学系研究科 化学システム工学専攻 助教
*Yuki Yamada Assistant Professor, Department of Chemical System Engineering,
 School of Engineering, The University of Tokyo*

Sodium-ion batteries are attracting increasing attention as an inexpensive yet high-performance rechargeable battery. A myriad of positive and negative electrode materials have so far been reported for sodium-ion batteries and, interestingly, some of them exhibit superior performance (e.g., voltage and capacity) than state-of-the-art electrodes for lithium-ion batteries. On the other hand, there are only a few studies on liquid electrolyte design for sodium-ion batteries. In particular, higher reduction stability is required to achieve prolonged charge-discharge cycling of hard carbon anodes without such side reactions as reductive decomposition of the electrolyte. Recently, we have proposed a salt-concentrating strategy to stabilize an electrolyte for lithium-ion batteries. In the present study, we have developed sodium-based superconcentrated electrolytes for sodium-ion batteries.

First, a suitable combination of sodium salts and organic solvents was explored from the viewpoints of liquid phase stability (salt solubility) and ionic conductivity. We found that the solubility of sodium salts was generally lower than that of lithium salts. This is because the solvation energy of sodium ion is lower than lithium ion, because sodium ion has larger ionic radius. Hence, the choice of organic solvents with high solvation ability is required to obtain superconcentrated electrolytes (salt:solvent molar ratio of 1:2). In this regard, 1,2-dimethoxyethane (DME) with two cation-coordination sites is one of the suitable organic solvents. As for sodium salt, we selected $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (NaFSA), which showed high solubility and high ionic conductivity at high concentration.

The obtained superconcentrated electrolyte of >33 mol% NaFSA/DME showed high reduction stability even against sodium metal with high reduction power. Applying to sodium-ion batteries, we found that the superconcentrated NaFSA/DME electrolyte enabled excellent charge-discharge cycling (sodium-ion intercalation/deintercalation) of hard carbon anode with minimized reductive decomposition of the electrolyte. This work provides a new design strategy for electrolyte materials for long-life sodium-ion batteries.

研究目的

大型蓄電池による電力貯蔵は、電気自動車の普及による化石燃料使用量の削減や、変動する自然エネルギーの有効利用を前提とした

持続的社会的実現に向けて、必要不可欠な技術である。現在、最も優れた二次電池はリチウムイオン電池であるが、リチウムはレアメタルに分類され、またその供給国は極めて限定的であるため、将来の大規模な社会実装を達

成する上で供給面でのリスクは大きい。このような元素戦略的な問題を鑑み、近年活発に研究が行われているのが、元素戦略的に優位なナトリウムイオンを反応種としたナトリウムイオン電池である。過去数年の間に様々な新規正極・負極材料が報告され、リチウムイオン電池を超える次世代高性能二次電池として認識されつつある一方で、電解液材料に関する研究は極めて少なく、特に負極となる炭素系材料の高度な反応可逆性を実現する有機電解液は未だ開発されていない。ナトリウム系の場合、充電状態の負極の反応性(還元力)が著しく高く、電解液成分の還元分解などの副反応を容易に引き起こし得ることが根本的な原因と考えられている。したがって、負極近傍の強い還元雰囲気耐え得る高い還元安定性を有する新たな電解液の開拓が急務となっている。

本研究では、高い還元安定性を発現する新規電解液系として、濃厚ナトリウム塩有機溶液を検討した。有機電解液では、一般的に、イオン伝導度が最大となる1 mol/L付近の濃度が選択されているが、本研究で着目したのは、概ね3 mol/L以上の超濃厚電解液である。高濃度化により、全ての溶媒分子をナトリウムイオンに配位(溶媒和)させ、未配位(フリー)の溶媒分子をなくすことで、電気化学安定性を劇的に変化させるという意図がある。本研究では、濃厚電解液に適したナトリウム塩及び溶媒を特定するとともに、開発した濃厚電解液中におけるナトリウムイオン電池用電極の充放電特性を調べた。

概 要

元素戦略的に有利なナトリウム元素を使用したナトリウムイオン電池の研究が近年活発になってきている。これまでさまざまな正極・負極材料が報告され、現在市販されているリチウムイオン電池を上回る性能(電圧・容量)が得

られる可能性が見出されている一方、電解液材料に関する研究は非常に少なく、高度な充放電可逆性を達成し得る電解液系は未だ開発されていない。特に、極めて卑な反応電位を有する炭素系負極材料の表面における電解液の還元分解などの副反応が大きな問題となっており、還元安定性の高い新規電解液系の開発が求められていた。

本研究では、高い還元安定性を発現する新規電解液系として、濃厚ナトリウム塩有機溶液を検討した。一般的な有機電解液の濃度は、イオン伝導度が最大となる1 mol/L付近に設定されているのに対し、本研究で着目したのは、概ね3 mol/L以上の超濃厚電解液である。高濃度化により、全ての溶媒分子をナトリウムイオンに配位(溶媒和)させ、未配位(フリー)の溶媒の存在をなくすことで、電解液の電気化学安定性などの諸物性を劇的に変化させるという意図がある。本稿では、濃厚ナトリウム塩有機電解液に適したナトリウム塩及び溶媒の選択、及び開発した濃厚電解液の特異性とナトリウムイオン電池への応用について報告する。

まず高濃度化可能なナトリウム塩及び溶媒の組み合わせについて検討した。リチウム塩と比較すると、ナトリウム塩は概して溶解度が低くなる傾向が認められた。一般的に、塩の溶解度は、格子エネルギーと溶媒和エネルギーのバランスにより決定される。リチウムイオンと比べてイオン半径の大きなナトリウムイオンは、アニオンとのクーロン相互作用が弱く、塩としての格子エネルギーが小さい一方で、溶媒との相互作用も弱い溶媒和エネルギーがそれ以上に小さくなってしまふ。したがって、ナトリウム塩は溶媒和によるエネルギー的利得が小さく、概して溶解度が小さくなると考えられる。この点に着目すると、濃厚ナトリウム塩有機電解液を調製するためには、溶媒和力の強い

溶媒の使用が必須であると言え、本研究では、カチオンに対する2座配位(キレート効果)により強い溶媒和力を有する1,2-ジメトキシエタン(DME)を高濃度電解液に適切な溶媒として選択した。次に、ナトリウム塩(アニオン)の影響に関しては、溶解度と格子エネルギーは必ずしも相関しておらず、溶媒和物として規則配列(つまり結晶化)しにくい、構造的な対称性が低い、多様なconformationを取り得る、カチオンに対する配位部位が多い、という特徴を有するアニオンを選択する必要があると考えられる。このような観点から、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 塩(NaFSA)及び $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 塩(NaTFSA)を高濃度電解液に適切なナトリウム塩として選択した。

ナトリウムイオン電池用電解液として機能するためには、一定のイオン伝導度を有していなければならない。そこで、高濃度電解液のイオン伝導度に与えるアニオン種の影響について調査した。DMEを溶媒とした場合、高濃度電解液(塩:溶媒=1:2 by mol)のイオン伝導度は $\text{LiFSA} > \text{NaFSA} > \text{LiTFSA} > \text{NaTFSA}$ の順となった。つまり、TFSA塩を用いた場合と比べて、FSA塩を用いた場合にイオン伝導度は高くなる傾向にあり、前述の溶解度に加えて、イオン輸送特性という観点でも、NaFSA塩の選択が好ましいと言える。

高濃度電解液の還元安定化効果を調べるために、強い還元力を有する金属ナトリウムの析出溶解反応の可逆性を調べた。一般的な1 mol/L程度(10 mol%以下)のNaFSA/DME電解液と比べて、33 mol%以上の高濃度NaFSA/DME電解液中では析出溶解反応の効率が劇的に向上することが分かった。この結果は、高濃度化することにより、極めて還元力の強い金属ナトリウム存在下でも電解液の還元分解が抑制されることを示しており、ナトリウム系高濃度電解液が高い還元安定性を示すことが明らか

となった。高い還元安定性が認められた高濃度NaFSA/DME電解液を用いて、ナトリウムイオン電池の負極として一般的に採用されているハードカーボン電極の充放電反応(ナトリウムイオンの挿入脱離反応)の可逆性を調べた。低濃度のNaFSA/DME電解液中では、充放電サイクルに伴い容量が劣化していく傾向が認められたのに対し、33 mol%以上の高濃度NaFSA/DME電解液中では200 mAh g^{-1} 以上の容量が安定的に得られ、高い反応可逆性を示した。したがって、ナトリウム系高濃度電解液を用いることで、サイクル寿命の長いナトリウムイオン電池実現の可能性が示された。

— 以下割愛 —