

高電圧水系Naイオン電池の構築を目的とした高濃度電解液の開発

坂本, 遼

<https://hdl.handle.net/2324/4475165>

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 坂本 遼

論 文 名 : 高電圧水系 Na イオン電池の構築を目的とした高濃度電解液の開発

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

昨今、Liイオン電池のニーズは、携帯電子機器に留まらず、電気自動車用電源やグリッドストレージ用などの大型用途にも拡大しつつある。その一方で、大型用途向けに最適化された Li イオン電池の安定性や経済性の改善改良が急務となっている。安全性と経済性を同時に満足する現実解として、電解液に水溶液を、Liの代わりに Na を用いる水系 Na イオン電池が提案されている。比熱の大きな水を溶媒に使う限り、電池の熱暴走のリスクが低減されるだけでなく、非水溶媒で必要不可欠であった湿度管理されたドライルーム内での工程が不要となり、製造コストの低減が図れる。さらに、レアメタルである Li を資源量豊富で安価な Na に代替することでコストパフォーマンスの高い二次電池として期待ができる。しかし、4 V 以上の広い電位窓を持つ非水系電解液に対し、水系電解液では熱力学的に安定な電位窓は 1.23 V しかなく、高電圧な二次電池の設計が困難であった。ところが、2015 年に L. Suo らが高濃度水系電解液で電位窓の制約が緩和できることを報告して以降、Water-in-bisalt や Hydrate Melt を用いた 3V 級水系 Li イオン電池など、電解液に水溶液を用いているにも関わらず非水系とほぼ同程度の高電圧な二次電池が構築可能となってきた。

本論文では、水系 Na イオン電池用高濃度電解液として有望な 17 m (m = mol/kg) NaClO₄ 水溶液に注目し、この電解液の電位窓拡大メカニズムの解明と高電圧化のための電極材料と電解液の開発を目的とした。本論文で明らかにされた成果を以下にまとめる。

- 1) 当研究室では安価な 17 m NaClO₄ 水溶液が低濃度の場合と比べて広い電位窓を有し、水の熱力学的な電位窓を超える電位範囲で充放電することを報告してきた。しかし、その電位窓拡大メカニズムについては明らかでなかった。本研究では NaClO₄ 水溶液の局所構造解析を行うことで、その電位窓拡大の要因について調査を行った。DSC 測定結果から低濃度ではイオンと弱く相互作用する中間水の凍結・融解に関するピークが観測されたが、13 m 以上の高濃度ではピークが観測されなかった。このことは 17 m ではイオンと強く相互作用する不凍水のみが存在することを示す。また、Raman 分光分析、X 線回折とモンテカルロシミュレーションである EPSR を組み合わせた解析の結果、17 m では水分子のほとんどが Na⁺イオンに配位していることが明らかになった。このことから Na⁺に水分子が配位した際に水分子の HOMO 準位が低下するため、17 m では水分子の酸化安定性が向上したと考えられる。また、NaTi₂(PO₄)₃ の充放電後の XPS 分析により電極表面に Na₂CO₃ が観測された。この結果から充放電に伴う Na₂CO₃ 被膜の形成が水分子の還元分解を抑制したと考えられる。
- 2) 当研究室では 17 m NaClO₄ 水溶液を用いた水系 Na イオン電池として平均放電電圧が 1.4 V の Na₂Mn[Fe(CN)₆]/NaTi₂(PO₄)₃ を報告した。水系 Na イオン電池のさらなる高電圧化には電解液の電位窓の上限と下限付近で充放電する電極材料を組み合わせる必要がある。本研究では NaTi₂(PO₄)₃ よりも卑な電位で充放電する KMn[Cr(CN)₆]を負極に用いた水系 Na イオン電池の作製を試みた。共沈法により合成された KMn[Cr(CN)₆]は -1.0 V vs. Ag/AgCl で可逆に充放電することが明らかになった。この電位は NaTi₂(PO₄)₃ の充放電電位 (約 0.7 V vs. Ag/AgCl) よりも低い。また、初回可逆容量は約 60 mAh/g であった。続いて、Na₂Mn[Fe(CN)₆]正極、KMn[Cr(CN)₆]負極と 17 m NaClO₄ 水溶液を用い、水系 Na イオン電池を作製した。この電池の平均放電電圧は 1.7V であり、報告されている水系 Na イオン電池の中でも最高の値を示した。30C の高い電流密度では優れたサイクル特性を示すものの、5C の低い電流密度では充

放電の際にわずかな水の電気分解が起こり、サイクル特性に乏しいことが明らかになった。

- 3) 高濃度電解液では基本的に溶解度の高い電解質を用いるが、その最大濃度は電解質の溶解度に依存しており、溶解度以上の濃度の電解液を作製することは困難である。本研究では溶解度を超えた濃度の高濃度電解液作製のため、 NaClO_4 水溶液に対してカオトロピック添加剤である尿素の添加効果について調査を行った。添加する尿素の濃度が増加するにつれ、 NaClO_4 の溶解度は向上し、尿素水溶液が 18 m の時、 NaClO_4 は 25 m で最大濃度となった。得られた尿素添加 NaClO_4 水溶液の溶液構造を EPSR モデリングにより解析した結果、 Na^+ イオンに尿素分子が配位しており、尿素も溶媒として機能していることが明らかになった。Ti メッシュを用いた LSV 測定から 25 m NaClO_4 + 18 m 尿素水溶液は 17 m NaClO_4 水溶液よりも広い 3 V の電位窓を有することが明らかになった。得られた電解液を用いて $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{KMn}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ の構成の水系 Na イオン電池の充放電試験を実施したところ、電位範囲が 0~2 V の条件において電解液に 17 m NaClO_4 水溶液を用いた場合よりも 25 m NaClO_4 + 18 m 尿素水溶液を用いた場合の方が優れたサイクル特性を示すことが明らかになった。

以上、本論文では高濃度電解液の溶液構造の解析、新規水系 Na イオン電池用負極活物質の開発と高濃度電解液作製手法の開発を行い、高電圧な水系 Na イオン電池構築に向けた新たな知見を提供している。