

(5) ポスター発表

イオン液体を用いた中温作動型ナトリウム二次電池

P30

Intermediate-temperature sodium secondary batteries using ionic liquids

萩原 理加 hagiwara@energy.kyoto-u.ac.jp

京都大学 大学院エネルギー科学研究科

1. 中温作動型ナトリウム二次電池

ポータブル機器や自動車用電源として普及しているリチウム二次電池の作動温度上限は電解液、電極材料、SEI などの安定性から 60°C 付近であるといわれる。効率的な電池作動を考える場合、廃熱を利用した高温作動は魅力的であるが、材料的な問題点の解決とともに安全な電解液の開発が必須となる。このような温度域で、室温で使用する材料を中心に電池を作動できるような範囲を我々は中温域と呼んでいる。中温域をうまく利用できれば再生可能エネルギーの出力安定化や家庭用など定置型のみならず、車載用電池としても従来の二次電池で達成できなかった電池の使用法が可能となる。本研究では広い温度範囲での利用が可能な安全性の高い電解質であるイオン液体を用いて、資源的優位性が高いナトリウム二次電池を開発している。

2. イオン液体と中温作動による高性能化

Fig. 1 にナトリウム電池用イオン液体に使用しているイオン液体の構造をまとめる。イオン液体には還元安定性に優れるビス(フルオロスルホニル)アミド(FSA⁻)を対アニオンとするものを用い、これと Na[FSA] を所定量混合することで無機—有機ハイブリッドイオン液体電解質とした。Na[FSA] 分率が 0.5 における室温での Na[FSA] のモル濃度は 3.26 mol L⁻¹ であり、高濃度に Na⁺ を含む電解液であるといえる。また高濃度において金属ナトリウム析出溶解効率が高くなることを確認している。

イオン液体電解質中において NASICON 型 Na₃V₂(PO₄)₃ 正極は極めて安定な充放電挙動を示し、90°C における試験で、5000 サイクルを超える充放電でも容量劣化は 10% 程度であることがわかった。また、中温域で極めて高いレート特性を示し、100C レートでも 0.1C レート時の容量の 80% を維持できる。このような特徴は中温作動におけるイオン輸送と電極反応の促進によるものである。この Na₃V₂(PO₄)₃ は化学的に NaV₂(PO₄)₃ へと酸化できることが確認されたため、両者を所定の割合で混合した二相平衡電極を作製することで、高い電位平坦性を活かした参照極・対極を開発することに成功した。この電極を用いることで、広い温度域において、分極の小さな充放電試験が可能となる(Fig. 2)。

負極ではリン化合物が高い容量とサイクル特性を示すことがわかってきている。銅リン化合物やバナジウムリン化合物は比較的不可逆容量が小さく、サイクル安定性が高い。特にリンとコンポジット化したバナジウムリン化合物は 700

mAh g⁻¹ を超える高い容量を示すことがわかった。

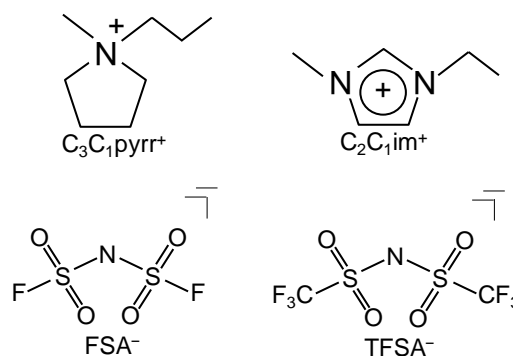


図 イオン液体を形成する代表的なイオン種の構造。これらを用いることで、低融点で高い電気化学的安定性を持つイオン液体電解液が得られる。

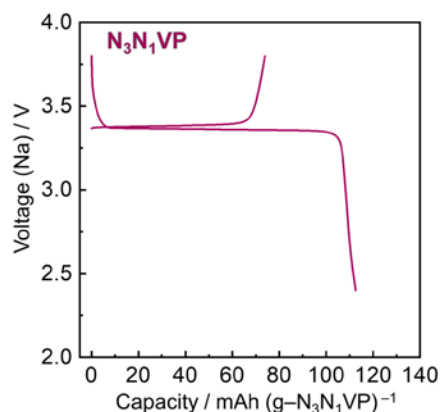


図 90°C における Na₃V₂(PO₄)₃-NaV₂(PO₄)₃ (N₃N₁VP) 電極の充放電挙動。Na₃V₂(PO₄)₃ 正極としての利用だけでなく、N₃N₁VP 電極はナトリウム金属を用いずに、本電極を対極として安全かつ分極の小さなナトリウム二次電池試験が可能である。

【共著者(所属)】

松本一彦(京都大学 大学院エネルギー科学研究科)

【関連プロジェクト】

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>実験と理論計算化学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点

【参考文献】

- [1] K. Matsumoto, J. Hwang, S. Kaushik, C. Chen, R. Hagiwara, Energy Environ. Sci. 12 (2019) 3247–3287.
- [2] J. Hwang, K. Takeuchi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, J. Mater. Chem. A, 7 (2019) 27057–27065.
- [3] S. Kaushik, K. Matsumoto, Y. Sato, R. Hagiwara, Electrochem. Commun. 102 (2019) 46–51.