

# Na イオン電池の固体電解液相間(SEI)膜形成に対する塩濃度効果の理論的解析

(名大院・情報科学<sup>1</sup>, 京大・ESICB<sup>2</sup>, CREST-JST<sup>3</sup>) ○竹中規雄<sup>1,2</sup>, 長岡正隆<sup>1,2,3</sup>

## Theoretical Analyses of Salt Concentration Effect on the Solid Electrolyte Interphase (SEI) Film Formation in Na-ion Batteries

(Graduate School of Information Science, Nagoya University<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto University<sup>2</sup>, CREST-JST<sup>3</sup>)

○Norio Takenaka<sup>1,2</sup>, Masataka Nagaoka<sup>1,2,3</sup>

**【序】**近年, 原材料を持続的に安定供給可能なものに切り替えるという元素戦略的観点から, Li イオン電池の代替品として Na イオン電池の研究開発が進められている. この Na イオン電池の性能は, 充電初期過程において負極表面に形成される固体電解液相間 (SEI) 膜の性質に強く依存することが知られている[1]. SEI 膜は, イオン伝導性を持つ一方で電子伝導性を持たないことが理想的である. すなわち, SEI 膜が形成されることにより電解液の還元分解が抑制され, 安定した充放電が可能な二次電池として機能するようになる. 最近の山田らの実験研究[2,3]によると, 電解液の塩濃度を高濃度化することにより, Li イオン電池の SEI 膜形成が改善されてサイクル特性が大幅に向上することが報告された. このような高濃度電解液の利用は, Na イオン電池の高性能化を達成するうえでも非常に有効な戦略であると考えられる. しかしながら, 塩濃度の違いが SEI 膜形成に与える微視的效果についてはまだ良く判っておらず, より詳細な解析が必要である. そこで本研究では, 我々が開発した混合モンテカルロ (MC) /分子動力学 (MD) 反応法[4-7]を用いて, Na イオン電池の負極界面での SEI 膜形成に対する塩濃度効果を原子レベルから吟味した.

**【理論と方法】**本解析では, 溶媒にアセトニトリル (AN), 電解質にナトリウムビス(フルオロスルホニル)イミド (NaFSA) から成る電解液と炭素負極との界面を想定した計算モデル (図 1 左図) を用いた. また, SEI 膜形成の塩濃度依存性を調査するため, 1.0, 2.0, 3.0 および 4.0 molL<sup>-1</sup> の 4 種類の塩濃度の電解液を用意した. 混合 MC/MD 反応法では, 反応の条件を満たす原子対が出現するまで MD 計算を行った後, レアイベントである反応を促進するため, MC 法を用いて反応前後の状態を遷移させる[4-7]. 本研究では, 過去の実験データや量子化学計算の知見に基づいて, 図 1 右図の素反応群過程群を考慮した反応スキームを仮定してシミュレーションを行った.

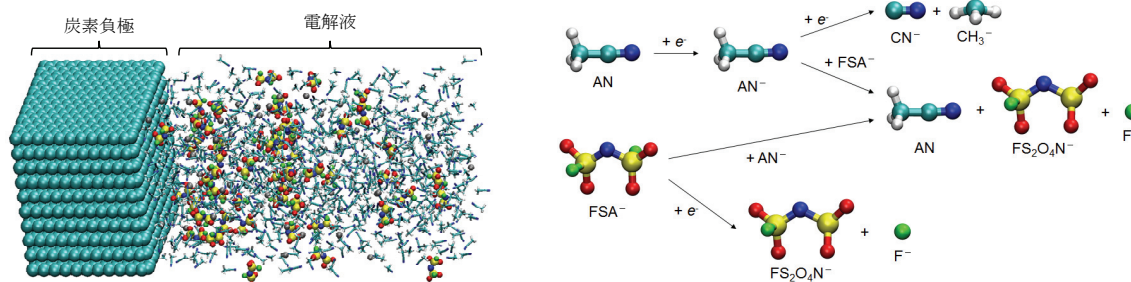


図 1 計算モデル(左図)と本反応シミュレーションで考慮した素反応過程群(右図)

**【結果と考察】** 図 2 では、低濃度 ( $1.0 \text{ molL}^{-1}$ ) および高濃度 ( $4.0 \text{ molL}^{-1}$ ) それぞれにおいて、SEI 膜形成過程における成分の濃度変化を示した。形成過程の最終段階において、反応生成物の成分はほとんど変化しなくなり、定常状態に到達する。このとき、高濃度電解液では、FSA 塩 (水色) の還元分解が急速に進行し、塩由来の生成物 (緑) が大幅に増加した。これは、塩濃度の増加に伴い、負極や  $\text{AN}^-$  との衝突頻度が著しく増加することに起因する。

次に、図 3 では、定常状態における反応生成物の質量密度空間分布を比較した。その結果、溶媒由来の生成物である  $\text{CN}^-$  と  $\text{CH}_3^-$  の分布ピークは内側 (電極側) に存在しており、塩由来の生成物である  $\text{FS}_2\text{O}_4\text{N}^-$  は外側 (電解液側) に存在することが判った。また、高濃度電解液では、低濃度電解液と比較して、 $\text{FS}_2\text{O}_4\text{N}^-$  のピークが相対的にかなり高くなった。実際、SEI 膜構成成分の質量密度 (表 1) を比較すると、溶媒由来の生成物 ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ) の密度は塩濃度に拘わらずほぼ同程度であるのに対して、塩由来の生成物 ( $\text{FS}_2\text{O}_4\text{N}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) の密度は塩濃度の増加に伴って高くなることが判った。従って、高濃度電解液では、主に塩由来の生成物が被膜を形成して膜密度が高くなり、安定な SEI 膜が形成されることが原子レベルから理論的に示唆された。

### 【参考文献】

- [1] K. Xu, *Chem. Rev.*, **114**, 11503 (2014).
- [2] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014).
- [3] Y. Yamada, C. H. Chiang, K. Sodeyama, J. Wang, Y. Tateyama, A. Yamada, *ChemElectroChem*, **2**, 1687 (2015).
- [4] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **583**, 80 (2013).
- [5] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10874 (2014).
- [6] N. Takenaka, H. Sakai, Y. Suzuki, P. Uppula, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 18046 (2015).
- [7] P. Uppula, N. Takenaka, M. Nagaoka, *RSC Advances*, **6**, 65232 (2016).

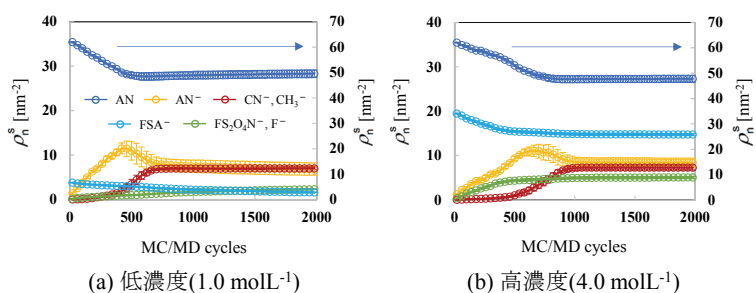


図 2 SEI 形成過程における成分の表面数密度変化 (エラーバーは 10 個の異なる初期構造から得られた値の標準誤差 (95%信頼区間))

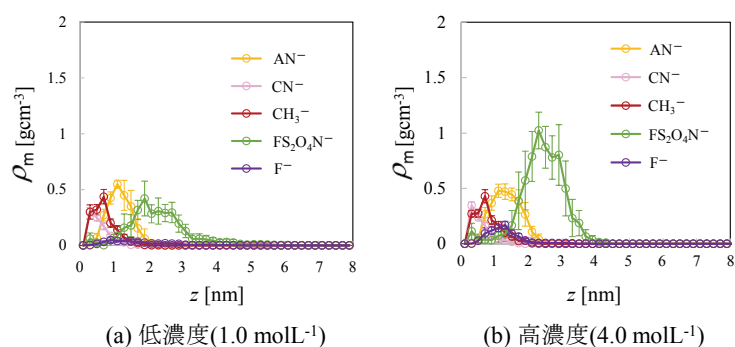


図 3 定常状態における反応生成物の質量密度空間分布

表 1 SEI 膜構成成分の質量密度\*

分子種	塩濃度 [ $\text{mol L}^{-1}$ ]			
	1.0	2.0	3.0	4.0
$\text{AN}^-$	$0.118 \pm 0.023$	$0.152 \pm 0.032$	$0.124 \pm 0.021$	$0.144 \pm 0.017$
$\text{CN}^-$	$0.044 \pm 0.002$	$0.045 \pm 0.002$	$0.043 \pm 0.002$	$0.046 \pm 0.004$
$\text{CH}_3^-$	$0.076 \pm 0.004$	$0.077 \pm 0.003$	$0.075 \pm 0.004$	$0.079 \pm 0.006$
$\text{FS}_2\text{O}_4\text{N}^-$	$0.151 \pm 0.005$	$0.188 \pm 0.014$	$0.258 \pm 0.021$	$0.340 \pm 0.017$
$\text{F}^-$	$0.018 \pm 0.001$	$0.022 \pm 0.002$	$0.030 \pm 0.002$	$0.040 \pm 0.002$

\*SEI膜厚を4 nmとして算出

(単位:  $\text{g/cm}^3$ )