

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	陳 致堯 (チン チーヤオ)
論文題目	A study on positive electrode materials for sodium secondary batteries utilizing ionic liquids as electrolytes (イオン液体を電解質として用いるナトリウム二次電池の正極材料に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、低粘性イオン液体である FSA (ビス (フルオロスルフォニル) アミド) 系イオン液体を用いたナトリウム二次電池の高性能化を目指し、様々な正極材料について構造的、電気化学的性質を検討し、その結果について論じた結果をまとめたもので、全 8 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論で、現在のエネルギー問題を見据えた上で、既存の蓄電デバイスの課題とその資源的豊富さから次世代の蓄電デバイスとして注目されているナトリウム二次電池の特徴について述べている。また、難燃性、難揮発性、広い液相温度域を持つイオン液体が電解質として優れている点について示し、特に本研究で扱う FSA 系イオン液体の特徴を電気化学的及び熱的安定性という観点からまとめている。さらに本研究の必要性、目的及び各章の内容について述べている。</p> <p>第 2 章は本研究で化合物の合成や分析に用いた手法をまとめ、実験方法全般について述べている。特に非水系での物質の取扱い、正極活物質の合成、構造解析 (X 線回折測定、電子顕微鏡観察、熱分析、比表面積測定、X 線吸収分光測定、誘導プラズマ発光分析)、電気化学測定、電池試験の詳細を記述している。</p> <p>第 3 章は Na[FSA]-K[FSA]イオン液体中 363 K における層状酸化物 NaCrO<sub>2</sub> の充放電挙動と相転移について述べている。室温での有機溶媒中における同様の材料と比較して、速度論的に優れている充放電挙動と優れたサイクル特性が観測された。また相転移が室温よりも高温の方が起こりやすいことが示された。中温域における Na[FSA]-K[FSA]イオン液体電解質の利用が興味深い結果を引き出したと考えられる。</p> <p>第 4 章は Na[FSA]-K[FSA]イオン液体中 363 K における Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ピロリン酸材料の充放電挙動について述べている。この条件では Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は 3 0 0 0 サイクルを超える高いサイクル特性と非常に優れたレート特性が確認された。また Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> からの Na 脱離メカニズムを X 線吸収分光法により分析し、可逆的な鉄の酸化還元と充放電に伴う Fe-O 結合長の変化を確認している。</p> <p>第 5 章では Na[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA] (C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr = <i>N</i>-メチル-<i>N</i>-プロピルピロリジニウム)イオン液体中 253-363 K 中における Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ピロリン酸材料の充放電挙動について述べられている。安定した充放電挙動が観測されるとともに 348-363 K では非常に優れたレー</p>			

ト特性が観測された。インピーダンス測定の結果から、これは昇温による電解液中でのイオンの輸送と電極-電解液界面における電子授受が促進されたことによるものであると考えられる。

第6章では Na[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA] (C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr = *N*-メチル-*N*-プロピルピロリジニウム)イオン液体中 253-363 K 中における Na<sub>1.56</sub>Fe<sub>1.22</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ピロリン酸材料の充放電挙動について述べている。この材料では Na<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と比較して Na/Fe 比を変化させる (Na の量を減らし、Fe の量を増やす) ことで理論容量を 15%増加させることができ、実際に 363 K では 108 mA h g<sup>-1</sup> の高い容量が得られることを確認している。また 300 サイクルを超える優れたサイクル特性が観測されている。

第7章では Na<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> オルトケイ酸材料の Na[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA] イオン液体中における充放電特性を調べている。この材料は以前にリチウム電池用正極材料として利用されたことはあるが、ナトリウム電池用正極材料としての報告はない。カーボンコーティングを適切に施すことで優れた充放電特性が観測されたが、さらに 363 K まで昇温することでこの材料が持つ容量を十分に引き出し 125 mA h g<sup>-1</sup> という高い容量が得られている。一方で Na<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> オルトケイ酸はサイクル特性が悪いことも示されており、今後の改善が期待される材料であることも述べられている。

第8章では総括として、本論文で得られた成果について要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、広い温度範囲に渡って、低粘性イオン液体である FSA (ビス (フルオロスルフォニル) アミド) 系イオン液体中における各種正極材料の充放電特性とそれにともなう構造変化をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 有機溶媒系ですでに適用例のある層状酸化物  $\text{NaCrO}_2$  正極について、その充放電特性を無機イオン液体  $\text{Na[FSA]-K[FSA]}$  中 363 K で調べ、作動温度上昇に伴う反応速度向上と室温での性能を大きく上回る性能が得られた。また X線回折法を用いた詳細な検討によりこの材料の相転移に関する知見が得られた。

2. ピロリン酸鉄系材料  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$  の充放電特性を無機イオン液体  $\text{Na[FSA]-K[FSA]}$ 、有機イオン液体  $\text{Na[FSA]-[C}_3\text{C}_1\text{pyrr][FSA]}$  中で調べたところ、無機イオン液体中では高温において優れた特性が得られた一方で、有機イオン液体中では 253~363 K の広い範囲において充放電が可能であることが示され、この材料が様々な環境へ適用できる可能性が示された。また類似の材料で Na と Fe の比を調節した  $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$  では金属の置換効果を十分に生かした高容量を達成できることが示された。

3. ナトリウム二次電池用正極としては新規物質であるオルトケイ酸材料  $\text{NaMnSiO}_4$  を合成し、その特性を有機イオン液体  $\text{Na[FSA]-[C}_3\text{C}_1\text{pyrr][FSA]}$  中で調べたところ、適切なカーボンコーティングなどを行うことで  $125 \text{ mA h g}^{-1}$  という高い放電容量が得られた。熱的にも安定であるこの材料は実用的な側面も含めて今後の研究発展が期待されるものである。

以上本研究はイオン液体中における各種正極材料使用の可能性を幅広い見地から示したものであり、エネルギー科学の分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 26 年 8 月 21 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 2015 年 9 月 1 日以降