

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	福永 篤史
論文題目	A Study on Sodium Secondary Batteries Using Ionic Liquids as Electrolytes イオン液体を電解質に用いたナトリウム二次電池に関する研究		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、FSA (ビス (フルオロスルホニル) アミド) 系イオン液体を用いたナトリウム二次電池の実用化を目指し、正極に <math>\text{NaCrO}_2</math>、負極にハードカーボン (HC) を用いた場合の充放電特性を検討し、その特性について論じた結果をまとめたもので、全7章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、近年のエネルギー問題を見据え、既存の蓄電デバイスの課題と次世代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長について述べている。また、難燃性、不揮発性を有するイオン液体が電解質として優れている点について示し、FSA系イオン液体を用いた場合の特性についてまとめている。さらに、本研究の必要性、目的、および各章の内容について述べている。</p> <p>第2章は本研究の実験に用いた手法を述べている。主に非水系での物資の取り扱い方法、電極の製法、電池試験の詳細について記述している。</p> <p>第3章では、<math>\text{Na[FSA]-K[FSA]}</math>イオン液体の物理化学的性質、および<math>\text{Na[FSA]-K[FSA]}</math>イオン液体中 353 Kでの<math>\text{NaCrO}_2</math>の充放電挙動について述べている。物理化学的性質の評価の結果、そのイオン伝導度、電気化学窓から、中温領域で用いるナトリウム二次電池の電解質として有望であることが示された。また、<math>\text{NaCrO}_2</math>の充放電特性評価の結果、100 サイクル程度で劣化が殆ど無く、電解質に<math>\text{Na[FSA]-K[FSA]}</math>イオン液体、正極に<math>\text{NaCrO}_2</math>を用いることで長寿命の二次電池が実現可能であることが示された。</p> <p>第4章では、<math>\text{Na[FSA]-[C}_3\text{C}_1\text{pyrr][FSA]}</math> (<math>\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr} = N\text{-メチル-}N\text{-プロピルピロリジニウム}</math>) イオン液体の物理化学的性質、および<math>\text{Na[FSA]-[C}_3\text{C}_1\text{pyrr][FSA]}</math>イオン液体中で種々の温度、<math>\text{Na[FSA]}</math>濃度での<math>\text{NaCrO}_2</math>の充放電挙動について述べている。363 Kで最適な<math>\text{Na[FSA]}</math>濃度を検討した結果、電池のサイクル特性およびレート特性から 40mol%であることを見出した。一方で、室温以下の低温領域では 25mol%が最適であり、電池の使用温度領域によって最適 <math>\text{NaFSA}</math> 濃度が異なることを示した。</p>			

第5章では、Na[FSA]-K[FSA]イオン液体およびNa[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]イオン液体中 363 KでのHC負極の充放電挙動について述べている。前者では充放電容量が小さく、サイクル毎の劣化が大きいのにに対し、後者では250 mAh g<sup>-1</sup>以上の十分な容量を確認した。また、50サイクルで劣化が殆ど無く、優れたレート特性を示した。次に、HC負極の充放電特性に与えるK[FSA]濃度の影響について検討した。K[FSA]濃度の増加に伴い充放電容量が低下しサイクル劣化が顕著になったことから、K<sup>+</sup>を含む被膜がHC電極表面に形成されることで、HCへのNa<sup>+</sup>の可逆的な挿入脱離が阻害されたと考えられる。したがって、負極にHCを使用する場合、電解質としてはNa[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]が適しており、安全かつ高性能のナトリウム二次電池が実現可能であると言える。

第6章では、実用化可能なナトリウム二次電池の構築を目的とし、正極にNaCrO<sub>2</sub>、負極にHC、電解質にNa[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]イオンを用いたフルセルを作製し、その充放電特性について検討した結果について述べている。小型コイン電池での充放電試験の結果、333 Kおよび363 Kでのサイクル試験で1000サイクル以上の寿命特性を確認し、これまでの二次電池では実現できなかった中温領域での長寿命蓄電池が実現可能であることを示した。また、工業的な設備を用いて大型電池を作製し、その充放電特性についても検討した結果、出力特性や寿命特性に関して小型コイン電池と同等の結果が得られた。したがって、上記の材料を組み合わせることで、安全かつ長寿命のナトリウム二次電池が実用可能であることが示された。

第7章は総括であり、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、ナトリウム二次電池の実用化を目指し、FSA (ビス (フロオロスルホニル) アミド) 系イオン液体を用い正極  $\text{NaCrO}_2$ 、および負極ハードカーボンの充放電特性、並びに正極と負極とを組み合わせたフルセルの充放電特性を検討した結果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.  $\text{Na[FSA]-K[FSA]}$  イオン液体および  $\text{Na[FSA]-[C}_3\text{C}_1\text{pyrr][FSA]}$  ( $\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}$ : *N*-メチル-*N*-プロピルピロリジニウム) イオン液体の物理化学的性質を検討した。また、それらのイオン液中における  $\text{NaCrO}_2$  正極の充放電特性を検討した。物理化学的性質に関しては、種々の混合比での粘度およびイオン伝導率の温度依存性を測定し、常温から中温領域の広い範囲で電解質として使用可能であることを明らかにした。また、 $\text{NaCrO}_2$  正極の充放電特性評価の結果、特に  $\text{Na[FSA]-[C}_3\text{C}_1\text{pyrr][FSA]}$  を用いた場合に、広い温度範囲で充放電可能であることを明らかにした。さらに、中温領域では  $\text{Na[FSA]}$  濃度 40mol% が、低温から室温領域では 25mol% が最適であることを見出した。

2.  $\text{Na[FSA]-[C}_3\text{C}_1\text{pyrr][FSA]}$  イオン液体中でのハードカーボン負極の充放電特性について検討した。90°Cでの充放電特性評価の結果、50 サイクルで殆ど劣化が無く、また良好な出力特性を得られたことから、ハードカーボンとイオン液体とを組み合わせることにより安全かつ高レート特性を有するナトリウム二次電池が構築可能であることがわかった。

3. 正極に  $\text{NaCrO}_2$ 、負極にハードカーボン、電解質に  $\text{Na[FSA]-[C}_3\text{C}_1\text{pyrr][FSA]}$  イオン液体を用いたフルセルを作製し、その充放電特性について検討した。小型コイン電池の充放電サイクル試験の結果、60°Cおよび 90°Cで 1000 サイクル以上の寿命を確認し、中温領域で長寿命のナトリウム二次電池が構築可能であることを示した。また、同材料で工業的な設備を用いて大型電池を作製し、小型コイン電池と同等の特性が得られることを確認した。

以上、本研究はイオン液体を用いたナトリウム二次電池が幅広い温度で優れた特性を有し、また工業的にも製造可能であること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 28 年 1 月 22 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、本学学術情報ポータルに掲載し、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： 年 月 日以降