

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目

A Study on Enhanced Electrode Performance of Li and Na Secondary Batteries by Ionic Liquid Electrolytes
(イオン液体によるリチウムおよびナトリウム二次電池の電極特性向上に関する研究)

申請者 黄 珍光

最終学歴 2019 年 11 月

京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士後期課程
研究指導認定見込

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 萩原 理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 佐川 尚

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 野平 俊之

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	黄 珍光
論文題目	A Study on Enhanced Electrode Performance of Li and Na Secondary Batteries by Ionic Liquid Electrolytes (イオン液体によるリチウムおよびナトリウム二次電池の電極特性向上に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、FSA (ビス (フルオロスルフォニルアミド)) 系イオン液体を室温から中温域で作動する二次電池の電解質として用いた電池の高性能化を目指し、マリサイト型 NaFePO_4 と NASICON 型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ をナトリウム二次電池用正極材料、またリチウム金属をリチウム金属二次電池用負極材料として用い、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 9 章からなっている。</p> <p>第 1 章は緒言であり、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、その資源的豊富さと高いエネルギー密度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及びリチウム金属二次電池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述べ、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 章は本研究における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、分析 (X 線回折測定、電子顕微鏡観察、比表面積測定、X 線吸収分光測定、X 線光電子分光測定)、電気化学測定、電池試験の詳細を記述している。</p> <p>第 3 章はボールミル後のマリサイト型 NaFePO_4 の $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ イオン液体中におけるナトリウム二次電池の充放電挙動を調べている。その結果、マリサイト構造内の Na^+ 拡散と電解質と電極の間の反応は、温度を上げることによって改善されることを示した。また、可逆容量は 120 サイクルで増加し、363 K で C/2 レートで 100 mAh g^{-1} に達した。Ex-situ X 線回折測定の結果から、サイクリング後のマリサイト相の保存が確認された。</p> <p>第 4 章は不活性なマリサイト型 NaFePO_4 が粒子サイズの縮小と動作温度の上昇により電気化学的活性物質になることについて述べている。ここでは三つの異なる条件で準備されたマリサイト型 NaFePO_4 を用いている。一つ目は合成後そのままのもの、二つ目はさらにアセトン中でボールミル粉碎されたもの、三つ目はボールミル粉碎されたものを 873 K で再焼成したものである。これらの $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FSA}]$ イオン液体中におけるナトリウム二次電池の充放電挙動を調べたところ、充放電容量は動作温度に関係なく、合成後そのままおよび再焼成された $m\text{-NaFePO}_4$ で著しく制限されていた。一方で、ボールミル粉碎されたマリサイト型</p>			

NaFePO₄は、363 K で可逆的な鉄の酸化還元が確認され、充放電容量が大幅に増加していた。交流インピーダンス測定と Ex-situ X線回折測定により、マリサイト相では脱ナトリウム化およびナトリウム化プロセスが可逆的であることが示された。

第5章ではゾルゲル法でカーボンコーティングされたNASICON型 Na₃V₂(PO₄)₃ (NVPC) のNa[FSA]-[C₂C₁im][FSA]イオン液体中におけるナトリウム二次電池の充放電特性を調べている。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、253-363 Kで優れたサイクル特性およびレート特性が得られた。1C (117 mA g⁻¹) でのサイクル試験では、298 Kおよび363 Kで300サイクル後のクーロン効率は99.9%を超えていた。20Cでの高速充放電サイクルでも、363 Kで5000サイクル後の容量保持率は89.2% であり高い容量が得られていた。

第6章においては、均一な NVPC 複合材料とカーボンナノファイバー (CNF) ネットワーク材料 (NVPC@CNF) を、超音波処理とゾルゲル法の組み合わせによって得ている。約 8.5 mg cm⁻²の高い活物質目付量でNa[FSA]-[C₂C₁im][FSA] イオン液体を使用してナトリウム二次電池の充放電特性を実施し調べた結果、NVPC@CNF では NVPC と比較してレート特性がさらに向上することを示している。

第7章では Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] イオン液体と SCEIS (Symmetric Cell Electrical Impedance Spectroscopy) 法を使用して、室温から中温までの温度で動作するナトリウム二次電池の正極の電気化学的性能を調べている。ナトリウム金属、アセチレンブラック、α-Al₂O₃、V₂O₅について SCEIS 法を行い、得られたナイキストプロットの高周波領域の抵抗がいくつかの要因 (Na[FSA]割合、電解質のイオン伝導率、および複合電極の電子伝導性) で変わることを明らかにした。また、Na₂FeP₂O₇について行った SCEIS 法により、高周波抵抗と電荷移動抵抗の両方についてアレニウスプロットによって活性化エネルギーを求め、中間温度範囲での高速充放電性能に電荷移動抵抗の大幅な減少が寄与することを見出している。

第8章は Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA] イオン液体がリチウム金属に対して優れる電解質であることについて述べている。このイオン液体は、リチウム金属のデンドライト成長とリチウムデッドレイヤーの生成を抑制するため、対称 Li/Li セルで長寿命サイクリング性能が得られた。リチウム金属とこのイオン液体の組み合わせにより、室温から中温域までのリチウム金属二次電池の動作可能性が高まることが述べられている。

第9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、FSA (ビス (フルオロスルフォニルアミド)) 系イオン液体を電解質として用い、ナトリウム二次電池用正極材料及びリチウム金属二次電池用リチウム金属を室温から中温域で作動させた際に、電気化学特性に与える影響を学術的見地から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. 室温で電気化学的に不活性な材料として知られているマリサイト型 NaFePO_4 をボールミルした後、ナトリウム二次電池の充放電特性を $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ と $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_2\text{C}_{1im}][\text{FSA}]$ イオン液体電解質を用いて 363 K で調べ、作動温度上昇に伴う電解液と電極材料中におけるイオンの拡散速度が向上したことによる性能改善が示された。

2. カーボンコーティングされた $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は室温でも優れた性能を示しているが、イオン液体を用いた 363 K でのナトリウム二次電池の作動では、非常に高いレート特性が得られた上、カーボンファイバーとの複合材料とすることでより優れた電気化学性能を得ている。また電気化学インピーダンス解析により電気化学挙動を詳細に解析ができることを示した。

3. リチウム金属二次電池においてはイオン液体を用いることで、リチウム金属のデンドライト成長が抑制されることを確認し、リチウム金属二次電池への応用に重要な知見を得ている。

以上、イオン液体を電解質として用いた二次電池用の新規電極材料に関する本研究は、系統的かつ詳細に行われており、二次電池をはじめとするさまざまなエネルギーデバイスへの応用への波及効果が期待される内容であり、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、令和 元年 10 月 29 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：令和 年 月 日以降