

様式 I

博士學位論文調査報告書

論文題目

Functional Electrolytes for Advanced Electrochemical Performance
in Sodium and Potassium Secondary Batteries (ナトリウムおよびカリ
ウム二次電池における電気化学的性能向上のための機能性電解質)

申請者 Huan Yang

最終学歴 令和 2年 9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
(研究指導認定退学)

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

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	Huan Yang
論文題目	Functional Electrolytes for Advanced Electrochemical Performance in Sodium and Potassium Secondary Batteries (ナトリウムおよびカリウム二次電池における電気化学的性能向上のための機能性電解質)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、ポストリチウムイオン電池として期待されるナトリウム二次電池、カリウム二次電池に関して、イオン液体電解質ならびに電解液への添加剤の開発と電気化学的性能向上について検討した結果をまとめたもので、8章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、電力貯蔵システムの一般論ならびにポストリチウムイオン電池としてのナトリウム二次電池、カリウム二次電池、電解質としてのイオン液体や有機電解液への添加剤についてまとめている。</p> <p>第2章では、本研究におけるイオン液体や添加剤の合成法、イオン液体の物性測定、添加剤のキャラクタリゼーション、電池性能試験のための電気化学計測法、充放電による電極材料の構造変化の評価方法などについて概説している。</p> <p>第3章では、Na[FSA]-[C₂C₁pyrr][FSA] (FSA: ビス (フルオロスルホニル) アミドおよび C₂C₁pyrr: <i>N</i>-エチル-<i>N</i>-メチルピロリジニウム) イオン液体の熱、輸送、および電気化学特性を明らかにしている。さらに Na[FSA]-[C₂C₁pyrr][FSA] イオン液体の電解液としての性能を NASICON 型 Na₃V₂(PO₄)₃/C (NVPC) 正極を使用して評価している。363 K で動作するセルは、Na[FSA]濃度 60 mol% で、最も良いレート特性 (レート 11700 mA g⁻¹ で放電容量 83 mA h g⁻¹) と、高いサイクル安定性 (充放電サイクル 4000 回時の容量維持率 80.0%) を示したことを報告している。</p> <p>第4章では、Na[FTA]-[C₃C₁pyrr][FTA] (FTA: (フルオロスルホニル) (トリフルオロメチルスルホニル) アミドおよび C₃C₁pyrr: <i>N</i>-メチル-<i>N</i>-プロピルピロリジニウム) イオン液体の熱、輸送および電気化学特性について、ナトリウムイオン電池の電解質としての用途を想定して検討している。ハードカーボン (HC) 負極において、高いレート特性 (レート 1000 mA g⁻¹ で放電容量 121 mA h g⁻¹) および 400 サイクル時で 97.0% の容量を維持する安定したサイクル特性が、$x(\text{Na [FTA]}) = 0.3$ の時に得られ、界面反応速度とイオン輸送能が、この組成で最適化されていることを明らかにしている。</p> <p>第5章では、ジフルオロリン酸カリウム (KDFP) を合成し、カリウムイオン電池のグラファイト負極の界面特性を改善する、KPF₆ 有機電解液への添加剤としての性能を検討している。<i>ex-situ</i> X 線回折 (XRD) 分析によって、カリウムのインターカレーション/デインターカレーションによるカリウム-グラファイト層間化合物 (K-GIC) の構造変化を、また X 線光電子分光分析により、グラファイト電極上の固体電解質界面相 (SEI) に高濃度の KF および PO_x 種が形成されることを明らかにしている。また、KDFP を 0.2 wt% 添加した電解質において、第1ステージの K-GIC の可逆的形成により、グラファイト電極で 274 mA h g⁻¹ (理論値の 98.2%)</p>			

の高い放電容量を達成している。この KDFP を含む電解液は、グラファイトのサイクル特性を大幅に改善し、400 回の充放電サイクル後に 76.8% の容量維持率を実現したことを報告している。

第 6 章では、1 M NaPF₆-EC/DMC 電解液中の添加剤としてのジフルオロリン酸ナトリウム (NaDFP) の電気化学的挙動を検討している。HC/Na ハーフセルの最適な電気化学的性能は、1 wt% の NaDFP を添加した電解質で得られ、80 サイクルの充放電サイクルの間、優れた充電/放電レート性能 (100 mA g⁻¹ で 224 mA h g⁻¹) および高いサイクル安定性を示すことを報告している (250 サイクル後の容量維持率は 76.6%)。また、電気化学インピーダンス測定と走査型電子顕微鏡測定により、高いイオン伝導率を備えた安定した SEI の形成に対する NaDFP の添加効果を報告している。

第 7 章では、これまで知られていなかった NaDFP の結晶構造と熱的性質を明らかにした。NaDFP 中の DFP⁻分子は、C_{2v} 対称であり、結晶中には非等価な 2 つの Na 原子が、異なる配位環境を持っており、一つは第二近接に 1 個のフッ素を持つ四角錐状の酸素配位であり、もう一つは、4 個の酸素と 2 個のフッ素からなる八面体配位構造をとることを明らかにしている。

第 8 章では、総括として、本研究で開発されたイオン液体や電解質への添加剤がナトリウム二次電池やカリウム二次電池の性能向上に極めて有効であることを結論づけている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ポストリチウムイオン電池として期待されるナトリウム二次電池、カリウム二次電池用に関して、イオン液体電解質ならびに電解液への添加剤の開発と電気化学的性能向上について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。

・ Na[FSA]-[C₂C₁pyrr][FSA] (FSA : ビス (フルオロスルホニル) アミドおよび C₂C₁pyrr : *N*-エチル-*N*-メチルピロリジニウム) イオン液体の熱、輸送、および電気化学特性を明らかにし、さらに Na[FSA]-[C₂C₁pyrr][FSA]イオン液体の電解液としての性能を、NASICON 型 Na₃V₂(PO₄)₃/C (NVPC) 正極を使用して評価した。363 K で動作するセルは、Na[FSA] 濃度 60 mol% で、最も良いレート特性 (レート 11700 mA g⁻¹ で放電容量 83 mA h g⁻¹) と、高いサイクル安定性 (充放電サイクル 4000 回時の容量維持率 80.0%) を示した。

・ Na[FTA]-[C₃C₁pyrr][FTA] (FTA : (フルオロスルホニル) (トリフルオロメチルスルホニル) アミドおよび C₃C₁pyrr : *N*-メチル-*N*-プロピルピロリジニウム) イオン液体の熱、輸送、および電気化学特性を、ナトリウムイオン電池の電解質としての用途を想定して検討した。ハードカーボン (HC) 負極において、高いレート特性 (レート 1000 mA g⁻¹ で放電容量 121 mA h g⁻¹) および 400 サイクル時で 97.0% の容量を維持する安定したサイクル特性が、*x* (Na [FTA]) = 0.3 の時に得られ、界面反応速度とイオン輸送能が、この組成で最適化されていることを明らかにした。

・ ジフルオロリン酸カリウム (KDFP) を合成し、カリウム二次電池用 KPF₆ 有機電解液への添加剤としての性能を検討した。X 線光電子分光分析により、高濃度の KF および PO_x 種が、グラファイト電極上の固体電解質界面相 (SEI) に形成されることを明らかにした。KDFP 0.2 wt% 添加の電解質において、グラファイト電極で 274 mA h g⁻¹ (理論値の 98.2%) の高い放電容量を達成した。

・ 1 M NaPF₆-EC/DMC 電解液中の添加剤としての NaDFP の結晶構造と電気化学的挙動を検討し、電気化学インピーダンス測定と走査電子顕微鏡測定により、高いイオン伝導率をもつ、安定した SEI の形成への NaDFP の添加効果を明らかにした。

以上本論文は、ポストリチウムイオン電池としてのナトリウムおよびカリウム二次電池用電解質ならびにその添加剤を開発し、その性能を明らかにしたものであり、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 2 年 9 月 23 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 3 年 11 月 24 日以降