

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	王 帝
論文題目	Sodium Secondary Batteries Utilizing Multi-Layered Electrolytes Composed of Ionic Liquid and Beta-Alumina (イオン液体とベータアルミナからなる多層電解質を用いたナトリウム二次電池)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、固体電解質であるベータアルミナとイオン液体の多層構造を有する電解質を用いることにより、室温から中温度領域で作動可能なナトリウム硫黄電池を高性能化、高出力化し、また、ベータアルミナと酸化耐性の高いイオン液体との組み合わせにより、高い酸化還元電位をもつ正極活物質を用いたナトリウム電池の作動を可能にして、資源的に制約のあるリチウムイオン電池を代替する新しい二次電池の開発を目指した研究であり、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、電気化学的エネルギー貯蔵システムについての一般論を述べた後、ナトリウム二次電池として、ナトリウムイオン電池とナトリウム硫黄電池についてこれまでの研究を概説している。また、電池用電解質として、有機電解液、イオン液体、固体電解質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章では、本研究での実験方法全般について述べている。特に、本研究で設計、製作したチューブ型、平板型、コイン型などの電池の構造やその作製法について詳細に記述している。また、各種試料の機器分析法、電池の特性や性能試験に関する電気化学測定法について述べている。</p> <p>第3章から第6章が本研究の本論にあたる部分であり、第3から5章ではベータアルミナ—イオン液体二層電解質を用いたナトリウム—硫黄電池、第6章ではベータアルミナと耐酸化性の高いイオン液体の二層電解質を用いた高電圧ナトリウムイオン電池の研究について述べている。</p> <p>第3章では、ベータアルミナと Na[OTf]-Cs[TFSA] イオン液体([OTf]⁻、トリフルオロメタンスルホン酸またはトリフレート、[TFSA]⁻、ビス(トリフルオロメタンスルホン)アミド)からなる二層電解質を備えた新しい中温作動型 Na-S 電池について述べている。Na[OTf]-Cs[TFSA]イオン液体は、広い電気化学窓、および優れた熱/化学的安定性を特徴としており、この電池の正極剤によく適合することを見出した。[OTf]⁻ は、特にポリスルフィドの溶媒和特性が高く、イオンの輸送特性を向上させることを明らかにした。Na⁺ 伝導体であるベータアルミナを使用した Na/ベータアルミナ/Na 対称セルでの400 サイクルの析出・溶解試験によって信頼性が証明されており、これにより、溶解した多硫化物の負極への移動が回避され、サイクル安定性が保証されることを明らかにした。ベータアルミナとイオン液体の二層電解質の適用により、中温作動型 Na-S 電池は 0.1 mA で 795 mAh (g-S)⁻¹ (電流密度: 0.13 mA cm⁻²、33.3 mA (g-S)⁻¹) という高い可逆容量</p>			

を示した。1000 サイクルで平均容量 $381 \text{ mAh (g-S)}^{-1}$ 、 0.5 mA で平均クーロン効率 100% (電流密度: 0.64 mA cm^{-2} 、 $166.7 \text{ mA (g-S)}^{-1}$)であり、高い S 利用率が得られている。

第 4 章では、 Na[OTf]-Cs[TFSA] 電解質の物理化学的および電気化学的特性を詳しく調べ、中温作動型 Na-S 電池の性能に対する Na[OTf] 組成の影響について検討を行っている。モル比を 20:80、30:70、および 40:60 に変化させた Na[OTf]-Cs[TFSA] イオン液体電解質では、 Na[OTf] 分率の増加に伴って粘性率が増加し、イオン伝導率が低下する。電気化学測定では、 Na[OTf] の分率の増加に伴い、ポリスルフィドの酸化、還元容量が減少することが明らかになった。溶解度試験では、 Na[OTf] の増加に伴って中間体ポリスルフィドの溶解度が低下することも判明した。これらの結果は、 Na^+ と Cs^+ カチオンの比率の変化もポリスルフィドの溶解度に影響を与え、溶解度と物質移動のバランスが中温作動型 Na-S 電池の性能向上にとって重要であることを示唆している。

第 5 章では、 $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{TFSA}]$ および $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{OTf}]$ イオン液体 ($\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}$: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、 $\text{C}_4\text{C}_{1\text{pyrr}}$: *N*-ブチル-*N*-メチルピロリジニウム) を使用した 1 種類のアニオンで構成される電解質が中温作動型 Na-S 電池に及ぼす影響を評価している。 $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{TFSA}]$ を利用したセルの初期容量は、 1 mA でわずか $17 \text{ mAh (g-S)}^{-1}$ (電流密度: 1.27 mA cm^{-2} 、 20 mA (g-S)^{-1}) であった。ポリスルフィドイオンに対する $[\text{TFSA}]^-$ の溶媒和能力が弱く、さらに充放電の可逆性が低く電解質の分解が示唆された。ポリスルフィドの溶解性に優れた $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{OTf}]$ は、初期放電容量を 1 mA で $632 \text{ mAh (g-S)}^{-1}$ を超えるまで大幅に向上させた (電流密度: 1.27 mA cm^{-2} 、 $200 \text{ mA (g-S)}^{-1}$)。第 3 章における $[\text{OTf}]^-$ が 20 mol\% のイオン液体と比較して、容量の低下が認められた。光学的観察により、 150°C で活物質との反応による電解質の分解が起こることが明らかになり、カチオン選択の重要性が示唆された。

第 6 章では、高純度の $[\text{DEME}][\text{PF}_6]$ イオン液体の合成に成功し、高電圧動作における優れた酸化安定性を実証している。ベータアルミナと正極の間の界面層として、イオン液体は固体間の接触を改善する。同時にベータアルミナの酸化限界を拡張し、高電圧材料である $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF) との使用を可能にした。このセルは、NVPF の重量ベースで 3.8 V の平均電圧と 416 Wh kg^{-1} の比較的高いエネルギー密度を実現し、1500 サイクルを超えて非常に安定したサイクル性能を示し、 107% という高容量維持率と 99.3% の高い平均クーロン効率を示した。この研究では、イオン液体とベータアルミナを組み合わせることで二層電解質として使用することにより高電圧電池の作動が可能であることを実証した。

第 7 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、固体電解質であるベータアルミナとイオン液体の多層構造を有する電解質を用いることにより、室温から中温度領域で作動可能なナトリウム硫黄電池を高性能化、高出力化し、また、ベータアルミナと酸化耐性の高いイオン液体との組み合わせにより高い酸化還元電位をもつ正極活物質を用いたナトリウム電池の作動を可能にして、資源的に制約のあるリチウムイオン電池を代替する新しい二次電池の開発を目指した研究であり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1) トリフレートイオン ($\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$, $[\text{OTf}]^-$) を含むイオン液体に硫黄ならびに多硫化物イオンが溶解することを見出し、ベータアルミナとイオン液体 $\text{Na}[\text{OTf}]\text{-Cs}[\text{TfSA}]$ ($[\text{TfSA}]^- = \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$) を組み合わせた多層電解質を用いたナトリウム硫黄電池において、 150°C の運転温度で $33.3 \text{ mA (g-S)}^{-1}$ で初期放電容量 $795 \text{ mAh (g-S)}^{-1}$ 、1000 サイクルの平均容量 $381 \text{ mAh (g-S)}^{-1}$ 、クーロン効率 100% を達成した。

2) 二層電解質を用いたナトリウム硫黄電池において、イオン液体の $[\text{OTf}]^-$ 分率の最適化、ならびにアニオンとして $[\text{OTf}]^-$ のみを含むイオン液体の適用を検討し、 $[\text{OTf}]^-$ 分率の最適値が 20% 以下であること、またアニオンを $[\text{OTf}]^-$ のみにするために導入するオニウムカチオンの安定性に課題があることを明らかにした。

3) 高い耐酸化電位を有するイオン液体 DEMEPF_6 (Diethylmethy(2-methoxyethyl) hexafluorophosphate) を、 DEMEBr を HF と反応させて得られる $\text{DEME}(\text{FH})_n\text{F}$ と PF_5 の反応により、高い純度で合成することに成功し、ベータアルミナとの多層電解質を用いた $\text{Na}/\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 電池を構築し、最大充放電電圧 4.3 V、エネルギー密度 $416 \text{ Wh (kg-Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3)^{-1}$ を得た。また、1500 サイクルにわたって初期放電容量を維持し、クーロン効率は 99.3% であり、高サイクル性能を達成した。

以上の研究内容により、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 5 年 8 月 18 日に実施した、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： 年 月 日以降