

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	呉 聖安
論文題目	Understanding of Interfacial Behavior through Tailored Electrolytes and Substrates for Metal Secondary Batteries (金属二次電池用に改良された電解質および基板を用いた界面挙動の理解)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、イオン液体を用いた高エネルギー密度を有するリチウム金属電池およびナトリウム金属電池の実用化を目指し、クーロン効率向上や金属デンドライト析出抑制に向けた電解質と集電基板の改良について論じた結果をまとめたもので、7章からなっている。 第1章は序論で、本研究の背景について述べている。リチウム (Li) およびナトリウム (Na) 金属電池は、高エネルギー密度を持つエネルギー貯蔵システムとして有望である。しかし、低いクーロン効率、析出/溶解時のデンドライト形成、有機電解質の可燃性など実用化には課題が多い。イオン液体電解質は、可燃性と揮発性が低く、電気化学的安定性が高いため、エネルギー貯蔵デバイス用電解液として注目を集めている。イオン液体は、特に高温下において、また最適化されたアニオンを用いることで、金属の析出/溶解プロセスを改善できる独自の配位構造を持つ。さらに析出イオン種と高親和性の基板に適切なイオン液体電解質を組み合わせると、リーンメタル二次電池やメタルフリー二次電池の性能が向上し、高エネルギー密度化できることが知られている。本研究では、高エネルギー密度電池を開発するため新規電解質としてイオン液体の使用に焦点を当て、金属の析出/溶解に関連する界面挙動を調べている。 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、非水系での試料の取り扱い、電気化学測定、試料の分析、計算法的手法について詳細にまとめられている。 第3章は、Na リーンメタル電池の実用性に焦点を当て、室温および中温域でのビス(フルオロスルホンル)アミドイオン液体の電気化学的特性を調べることで、高エネルギー密度 Na 金属電池を確立することを目的としている。イオン液体は一般的な有機電解質よりも高い Na 析出/溶解効率を示し、90 °C に測定温度を上げると、Na⁺イオンに配位するアニオン数が増加し、高い析出/溶解効率を得るために必要な界面層が形成される。Na 金属負極と Na₃V₂(PO₄)₃ 正極を組み合わせたフルセル試験によって、優れたサイクル性、高いクーロン効率、高いエネルギー密度を示すことを明らかにしている。 第4章では、異なるドナー数を持つアニオンが配位構造と界面挙動に及ぼす影響を検討し			

ている。ヘキサフルオロリン酸アニオンとトリフルオロメタンスルホン酸アニオンを用いることで、イオン液体の構造が Li^+ イオンに与える影響を調べている。トリフルオロメタンスルホン酸アニオンは高いドナー数を持つため、 Li^+ イオンの第一配位圏で強く配位し、有機カチオンの還元分解を抑制する。これにより、 Li 金属上で安定な固体電解質界面が形成され、 Li デンドライトの成長が抑制され、サイクル寿命と容量維持率が向上することを明らかにしている。

第 5 章では、金属フリーリチウム電池用高濃度電解液に取り組んでいる。ピロリジニウム系イオン液体にビス(フルオロスルホニル)アミドとトリフルオロメタンスルホン酸のリチウム塩を組み合わせると、60 モル%の Li 濃度でも室温において液体となり、0.67:1 という低い(溶媒):(Li 塩)比を達成している。この電解質は、高い Li^+ イオン輸率と広い電気化学窓を持ち、アニオン分解物に基く固体電解質界面を形成する。さらに、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 正極を用いた Li 金属フリーフルセルにおいて、安定した Li の析出/溶解と高いサイクル安定性を実証している。

第 6 章では、アニーリングとフッ素化を組み合わせ、 Na 金属の析出/溶解における Al 集電体の基板配向性と表面特性の最適化に取り組んでいる。分光学的解析、電気化学測定、理論計算により、フッ素が豊富な(100)配向の Al 基板が効率の良い核生成サイトを提供し、均一な Na 析出と安定な固体電解質界面を形成することが示されている。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正極とイオン液体電解液を使用した Na 金属フリーフルセルでは、50 サイクルにわたる高い平均クーロン効率を実現している。

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、イオン液体を用いた高エネルギー密度を有するリチウム金属電池およびナトリウム金属電池の実用化を目指し、クーロン効率向上や金属デンドライト析出低減に向けた電解質と集電基板の改良について研究した結果をまとめたものであり、得られた成果は次のとおりである。

1. 高温におけるイオン液体中でナトリウム金属が高析出溶解効率を示すことに着目し、その実用性をナトリウム析出溶解挙動のメカニズム解明とフルセル性能の評価から論じている。特に負極側においてアノードフリー電池ではなく、正極の目付量から計算された所定量の金属ナトリウムを載せた形でフルセルを動かすことで、長期的安定性を実現した。
2. イオン液体を用いたリチウム金属電池の負極において、アニオン種のドナー数が析出溶解挙動に与える影響を系統的に調べ、ドナー数の大きいトリフルオロメチル硫酸アニオンがリチウム析出溶解効率の改善に有効な液体構造を形成することを明らかにした。
3. ピロリジニウム系イオン液体について、室温で液相を形成できるリチウムイオン濃度は 50 mol%程度が限界であったが、アニオンを混合することで 60 mol%の高濃度を実現した。これにより、高いリチウムイオン輸率と酸化耐性が達成され、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 正極との組み合わせで安定性の高いフルセル挙動が得られることを明らかにした。
4. ナトリウム金属電池の負極集電体には安価なアルミニウムを用いることができるが、その表面処理が析出溶解挙動に与える影響については様々な議論がある。ここでは高温処理と表面フッ素化を組み合わせることで、高析出溶解効率を実現し、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正極と組み合わせたフルセル試験で高安定性を確認した。

本論文は、リチウム金属電池およびナトリウム金属電池の長期的安定性を改善するために、電解質と界面の構造制御に取り組んだものであり、高性能金属二次電池の実用化に有用な知見を与えると考えられる。また、本論文の成果は、エネルギー科学分野の基礎から応用にわたり、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6年8月6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。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

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： 2024 年 12 月 23 日以降