

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	窪田 啓吾
論文題目	Physicochemical properties of alkali perfluoroalkylsulfonamides and fluorosulfonamides (アルカリ金属パーフルオロアルキルスルフォニルアミド及びフルオロスルフォニルアミド塩の物理化学的性質)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、新規な溶融塩であるアルカリ金属パーフルオロアルキルスルフォニルアミド及びフルオロスルフォニルアミド塩の物理化学的性質を評価し、それらの応用について検討したものであり、全7章から構成されている。 第1章は序論で、5種類のアリカリ金属カチオン($M^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$)と、ビス(トリフルオロメチルスルフォニル)アミドアニオン(TFSA⁻)、ビス(ペンタフルオロエチルスルフォニル)アミドアニオン(BETA⁻)及びビス(フルオロスルフォニル)アミドアニオン(FSA⁻)の計3種のアニオンからなる塩の研究に至った経緯について述べている。既存の溶融塩の基本的な性質及び電解質としての適性について述べ、本研究で取り上げる溶融塩を実際の電気化学デバイスへ応用した際に期待できる効果、それらを検討する上での物理化学的性質を評価することの重要性について説明している。 第2章では、試料の合成法、各物性の測定法など、本研究で行った実験の具体的な方法について述べている。 第3章では、MTFSA の単塩及びそれらを2種類又は3種類混合した混合塩についての物理化学的性質について述べている。単塩については融点と熱分解温度を測定し、混合塩については10種類の二元系、4種類の三元系の状態図を作成している。これら熱的性質の調査の結果、MTFSA は120-200℃に融点を持つ中温溶融塩であること、混合することによって融点が大きく低下することが分かった。また、単塩と一部の二元系混合塩について粘性率、密度、イオン伝導率、電気化学窓を測定することで、混合MTFSAが中温域で十分な導電性を有し、さらにカソードリミットにおいてアルカリ金属の析出が可能であり、約5Vという広い電気化学窓を持つ優れた中温溶融塩であることを明らかにした。 第4章では、MBETA の単塩及びそれらを2種類混合した混合塩について、熱的性質と粘性率を調べている。混合塩については、10種類の二元系の状態図を作成している。結果として、MBETA は MTFSA と同様に中温域で利用できる溶融塩であり、混合することで融点が低下することが分かった。 第5章では、MFSA の単塩及びそれらを2種類又は3種類混合した混合塩について、物理化学的性質を測定した結果について述べている。10種類の二元系、4種類の三元系の状態図を作成し、特に融点が低く、熱的性質に優れると判断された混合塩について電気化学窓を測定した。その結果、MFSA は100℃以下で、特に3元系共晶塩は約40℃という室温に近い温度で、溶融塩として使用できることが分かった。また、それらは約5 Vという広い電気化学窓を持ち、アルカリ金属の析出が可能であることも分か			

った。カチオンがアルカリ金属カチオンのみから構成される熔融塩の中では、このように低い融点をもつものは極めて希少であり、重要である。

第6章では、3~5章で収集したMTFSA、MBETA、MFSAの物理化学的性質のデータを比較し、塩を構成するカチオンとアニオンが物性に及ぼす影響について検討している。これら15種類の単塩(カチオン5種類、アニオン3種類の組み合わせ)については、一部の例外を除いてカチオンサイズが大きいほど融点は低く、熱分解温度は高いことが分かった。また、総じて混合塩は単塩に比べて融点が下がるため、電解質としてより低温から使用することが可能になり、応用を考えた場合に有利であることが分かった。熱的性質を比較した結果、適切な組み合わせと組成比で混合したMTFSAは120℃から350℃の範囲で、MFSA は40℃から120℃の範囲でそれぞれ電解質としての応用が可能であることが分かった。また、第6章では、具体的な電気化学デバイスへの応用についても検討している。三元系 LiTFSA-KTFSA-CsTFSA 熔融塩を既存の有機溶媒系電解質の代わりに用いることで、熔融塩特有の不燃性・不揮発性による安全性の向上、作動温度の上昇によるリチウム負極のデンドライト成長の抑制が期待できる。実際に負極に金属リチウム、正極にLiFePO₄を用いたリチウム二次電池を構築し、150℃において充放電試験を行い、優れたサイクル特性を有することを明らかにしている。また、LiFSA-KFSA-CsFSA 系は、50℃付近で作動するリチウム二次電池の電解質として、NaTFSA-CsTFSA 系は、中温域で作動するナトリウム二次電池の電解質として、NaFSA-KFSA系は、90℃付近で作動するナトリウム二次電池の電解質として、それぞれ応用が期待できることを述べている。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果及び今後の展望について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、新規な溶融塩であるアルカリ金属パーフルオロアルキルスルフォニルアミド及びフルオロスルフォニルアミド塩の物理化学的性質について研究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。

5種類のアリカリ金属カチオン($M^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$)と、ビス(トリフルオロメチルスルフォニル)アミドアニオン(TFSA⁻)、ビス(ペンタフルオロエチルスルフォニル)アミドアニオン(BETA⁻)及びビス(フルオロスルフォニル)アミドアニオン(FSA⁻)の3種類のアニオンからなる計15種類の塩を合成し、それぞれの単塩の熱物性を明らかにした。全て室温以上350℃以下の中温域に融点を持つ中温溶融塩であることが分かった。また単塩同士を2種類又は3種類混合した混合塩についても組成を変えて熱測定を行い、MTFSAに関して二元系10種類と三元系4種類、MBETAに関して二元系10種類、MFSAに関して二元系10種類と三元系4種類の状態図を作成した。その結果、混合の組み合わせによっては単塩よりも融点が大幅に低下するため使用温度域が拡大し、応用を考えた場合に有利であることが分かった。これらのうち、特に熱的性質に優れていると考えられる混合塩について、粘性率、イオン導電率、電気化学窓等の物性測定も行い、より詳細に電解質性能について検討した。数種類の混合MTFSA塩が120℃から350℃の範囲で、数種類の混合MFSA塩が40℃から120℃の範囲で電解質として優れた性質を持つことが分かった。これらは全て電気化学窓が約5Vと高い電気化学的安定性を有し、そのカソードリミットがアルカリ金属析出であることが分かった。実際に電解質に三元系 LiTFSA-KTFSA-CsTFSA 溶融塩、負極活物質に Li、正極活物質に LiFePO₄ を用いて電池を作製し、優れたサイクル特性を有することを明らかにしている。また、他の混合MTFSA塩や混合MFSA塩のナトリウム二次電池等への応用の可能性を述べている。

これらの新規溶融塩の物理化学的性質に関する検討は、網羅的かつ詳細に行われているため、学術データとして非常に価値が高い。また、二次電池をはじめとする様々な電気化学デバイスへの応用が期待される内容であり、工業的にも極めて有意義なものである。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22年2月24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。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、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