九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Hybrid Aqueous Electrolyte for High Energy Density Dual-ion Battery

楊，登堯

https://hdl.handle.net/2324/6787685

出版情報：九州大学，2022，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

（様式６－２）

氏　　名	楊登堯（DENGYAO YANG）
論　文　名	Hybrid Aqueous Electrolyte for High Energy Density Dual-ion Battery （高エネルギー密度デュアルイオン電池のためのハイブリッド水系電解液）
論文調査委員	主　査　九州大学　教授　石原　達己 副　査　九州大学　教授　田中　敬二 副　査　九州大学　教授　林　克郎

論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

現在の電気自動車や移動機器の高性能化により、高容量で、繰り返し特性や安全性の高い 2 次電池の開発が求められている。本論文は新しい 2 次電池としての水系電解質を用いたデュアルイオン電池に関する研究で、電解液として有機物と高濃度支持塩を用いた水系ハイブリッド電解液を用いるデュアルイオン電池の充放電特性と電解液の溶媒和構造に関する研究成果をまとめたものである。本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章ではデュアルイオン電池と現在、広く使われる Li イオン電池の充放電特性の比較を示し、デュアルイオン電池の特徴と課題を明確にしている。一方で、高濃度支持塩を溶解した水系電解液の現状を示し、高濃度水電解液の溶媒和構造に関する知見をまとめることで、本研究の目的と成果の位置づけを明確にしている。

第 2 章ではアセトニトリル（AN）を添加したリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドーリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド（LiFSI-LiTFSI）系高濃度水電解液を用いる結晶性炭素(KS6)と活性炭から構成される半電池における充放電特性を検討している。水系電解液中での炭素へのアニオンの挿入挙動を明確にするとともに、L^+への水の溶媒和構造に及ぼす AN の添加効果を、赤外分光法、ラマン分光、核磁気共鳴法などの分光法を用いて、明確にしている。ハイブリッド化により電極上での電解液の分解が抑制でき、電気化学的な電位窓が 3V 以上に拡大できることを示している。

第 3 章ではテトラグライム(G4)を添加した水系高濃度ハイブリッド電解液のデュアルイオン電池としての作動特性について検討し、AN 系ハイブリッド水電解液に比べ、G4 の添加は水の還元分解の抑制に有効であるばかりでなく、支持塩の溶解度を向上できるので、電解液の安定性が向上でき、繰り返し特性やクーロン効率の向上が行えることを示している。37mol/kg の LiTFSI-LiFSI(1:9)の溶解が可能であり、初期容量 68mAh/g の放電容量を示すとともに、90%以上の充放電クーロン効率の達成が行えることを示している。このような G4 の添加は Li^+への G4 の強い溶媒和により、溶媒和クラスター中でのアニオンの結合が弱まるためであることを示唆している。

第4章ではG4添加LiFSI-LiTFSI高濃度水系電解液を用いるデュアルイオン電池におけるMo_6S_8の負極への応用を検討し、KS6/Mo_6S_8がデュアルイオン電池のフルセルとして比較的、良好な充放電特性を示すことを明らかにしている。一方で、電極へのインタカレーションの活性化エネルギーから、

G4の添加による溶媒和クラスター構造の変化を検討し、TFSIおよびFSIアニオンの拡散性の向上が、デュアルイオン電池としての性能の向上につながることを明確にしている。

第5章ではデュアルイオン電池のフルセルとしての充放電性能の向上について、負極材料を検討し、$FeNbO_4$-$MoNb_{12}O_{33}$コンポジットが、良好な負極性能を発現することを見出している。初期放電容量の40mAh/g程度を、1000サイクル安定に維持できることを示している。水系デュアルイオン電池が、2V前後で充放電が可能であるとともに、Liイオン電池に匹敵する250Wh/kg程度の高エネルギー密度を達成できる可能性があることを示している。

第6章では本論文の総括を行うとともに、水系ハイブリッド高濃度電解液を用いることでデュアルイオン電池のエネルギー密度を向上でき、新しい2次電池としての可能性を展望している。

以上、要するに本研究は、デュアルイオン電池への水系高濃度電解液の応用の有用性を示したもので、新しい高エネルギー密度で安全性の高い2次電池の開発という観点から新たな知見を与えたもので、オートモーティブサイエンス分野に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値すると認める。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して、調査委員から１）溶媒和構造を議論するためのスペクトロスコピックなデータの妥当性、２）水系電解液への有機物添加による粘性の変化とLiイオンの拡散性の関係３）G4の充放電中の安定性、４）ハイブリッド化で水の還元分解は抑制できるが、酸化反応電位は変化しない理由５）プラスティックバッグセルを用いるガス分析の方法などについて質問があったが、いずれも著者の説明により、理解が得られた。また、公聴会においても、付臭剤などに関して種々の質問がなされたが、著者の回答により質問者の理解が得られた。

以上の結果により、著者は最終試験に合格したものと認める。