

(様式2)

学位論文の概要及び要旨

氏 名 清水 雅裕 印

題 目 Development of Anode Materials for Alkali-Metal-Ion Rechargeable Batteries and Fabrication of Electrode-Electrolyte Interface Enhancing Their Properties
(アルカリ金属イオン二次電池負極材料の創製とそれを活かす電極-電解質界面の構築)

学位論文の概要及び要旨

本論文は、アルカリ金属イオンを電荷移動担体とする二次電池負極材料の創製、ならびにこれらの負極が有する潜在的な容量を十分に発揮させるための電極-電解質界面の構築を目的として行った研究をまとめたもので八章から構成されている。

緒論では、本研究の目的と概要を述べている。

第一章では、その非常に大きい理論容量 (3580 mA h g^{-1}) から次世代リチウム二次電池 (LIB) 用負極として活用が求められているケイ素 (Si) を用いて、結着剤および導電助剤を一切含まない電極をガスデポジション法により作製し、有機電解質への添加剤の適用がSi負極の電極特性におよぼす効果を正確に評価している。ビニレンカーボネート (VC) を含む電解質中において、SiへのLi挿入-脱離量を適度に制限し、Siの過度な体積変化を抑制することで780回もの充放電を繰り返した後でさえも従来の炭素負極の理論容量 (372 mA h g^{-1}) の3倍に匹敵する高容量を維持する優れた電極特性を達成している。また、この電極性能の原因が、VCの還元分解により負極表面に形成された被膜が電解液の継続的な分解を抑制したことに起因することを明らかにしている。

第二章では、カチオン構造にエーテル基を導入したイオン液体 (1-((2-methoxyethoxy)methyl)-1-methylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide/ PP1MEM-TFSA) のLIB用電解質としての物理化学的性質を評価し、この電解質のSi負極への適用性について検討している。その結果、従来使用されている有機系電解質を凌駕する電極特性を得ることに成功している。また、カチオン構造中にエーテル基と同鎖長のアルキル基を有するイオン液体 (1-hexyl-1-methylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide/ PP16-TFSA) を用いたものよりも電解液中におけるLiイオンとイオン液体の対アニオンとの相互作用が小さくなることをラマン分光解析から明らかにしている。これにより電極-電解質界面でのLiイオンの電荷移動の反応抵抗が減少することを交流インピーダンス分光測定から確認しており、エーテル基によるカチオン構造の修飾がSi負極の充放電容量の増大に有効であることを多角的に実証している。

第三章では、イオン液体電解質中におけるLiイオンの溶媒和状態を検討しており、カチオン構造中

のエーテル基がLiイオンに溶媒和するTFSAアニオンの数を減少させる機能をもつことを見出している。さらには、モデル電極としてチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を使用することでTFSAアニオンの溶媒和数が負極へのLi挿入素過程の速度論におよぼす影響について議論している。

第四章では、顕微ラマン分光法を駆使することで、電極上でLiと反応したSiの部位を特定する手法を確立し、第二章でイオン液体電解質の適用により大きく改善された電極特性のメカニズムについて検討している。その結果、イオン液体電解質を用いることで有機電解質と比べてSi負極へのLi挿入が電極全体に一樣に起こることを見出しており、これにより電極に掛かるダメージが低減し電極崩壊が抑制されたことが優れた電極特性の要因であることを示している。

第五章では、一酸化スズ (SnO) がナトリウム二次電池 (NIB) 負極として可逆的にNaを吸蔵-放出すること、さらには SnO 負極が従来報告されている炭素系材料を大きく凌ぐ充放電容量を示すことを見出している。また、電解質にフルオロエチレンカーボネート (FEC) を添加剤として加えることでそのサイクル安定性を大きく向上させるとともに急速充放電性能の改善に成功している。

第六章では、NIB用負極活物質としてのSiの可能性について検討しており、クラスター状のSiがその構造内に微分散した状態で存在する一酸化ケイ素 (SiO) を使用することで塊状のSiでは得られなかった充放電反応を達成している。さらにはそのSiの結晶子サイズが小さいほどNaに対する反応性が増大し、充放電容量が大きくなることを見出している。

第七章では、メカニカルアロイング法により合成したスズ-リン化合物 (Sn_4P_3) のNIB負極としての電気化学的特性を検討しており、 Sn_4P_3 が初回充電過程においてスズ (Sn) とリン (P) に分相しこれらがそれぞれNaを吸蔵すること、放電終了後に元の化合物相には戻らないことを確認している。また、充電時に形成される Na_3P 相がSnの凝集を防ぐマトリックスとして、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 相が活物質層全体の電子伝導性を改善する導電助剤としてそれぞれ機能したことが、SnおよびP単体負極よりも Sn_4P_3 負極が高い容量保持率を示した原因であると推察している。

第八章では、NIB負極の中で最も高い理論容量を有するP負極へのイオン液体電解質の適用を行うことで、有機電解質を用いたものよりも長期サイクルにわたって高容量を維持する優れた電極性能を実現しており、NIB用高容量負極におけるイオン液体電解質の有用性を示している。また、日本工業規格 (JIS) に則った引火試験により、イオン液体電解質が 300°C の高い温度においても燃焼反応を示さず、NIBの安全性を高める要素材料となり得ることを示している。

結論では、本研究で得られた結果および知見についてまとめている。