

(様式2)

学位論文の概要及び要旨

氏名 山口 和輝 印

題目 Fabrication of Electrode-Electrolyte Interface to Enhance Electrochemical Properties of Anode Materials for Alkali-Metal-Ion Rechargeable Batteries
(アルカリ金属イオン二次電池負極材料を活かす電極-電解質界面の構築)

学位論文の概要及び要旨

本研究は、アルカリ金属イオン (Li^+ もしくは Na^+) を電荷移動担体とする二次電池の負極材料の潜在的な高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。本論文はその研究成果をまとめたものであり、六章から構成されている。

緒論では、本研究の背景と目的を述べている。

第一章では、イオン液体のアニオン構造がケイ素 (Si) 電極の負極特性におよぼす効果を厳密に評価した結果を述べている。Siは 3600 mA h g^{-1} の非常に高い理論容量を有するため極めて有望なリチウムイオン電池 (LIB) 負極材料であるものの、充放電サイクル寿命に乏しいという欠点を抱えている。Siの高容量を活かすためには適切な電極-電解質界面の構築が重要であり、本研究ではその評価に適した電極作製法であるガスデポジション法を用いてSi電極を作製した。種々のイオン液体電解質の中でも1-((2-methoxyethoxy)methyl)-1-methylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)amide (PP1MEM-FSA) を使用した場合に、Si電極は100回の充放電を繰り返した後でさえも従来の黒鉛負極の理論容量 (372 mA h g^{-1}) の5倍に匹敵する高容量を維持する優れた負極性能を達成した。これはFSAアニオンの還元分解により負極表面に形成された被膜が構造的に安定であることが要因であると推察した。

第二章では、イオン液体電解質のアニオン構造がNi-P被覆Si電極の負極特性に与える影響を調べた結果をまとめている。これまでに当グループは、Siの欠点を補うことができる物質をSiとコンポジット化させることでそのサイクル寿命を大きく改善できることを示してきた。本章ではコンポジット化した負極材料の中でもNi-P被覆Siに着目し、その潜在能力をさらに引き出すための界面構築を試みた。その結果、Ni-P被覆Si電極とFSA系イオン液体電解質を組み合わせることにより、特に優れた充放電サイクル寿命と高速充放電性能が達成できることを明らかにした。交流インピーダンス分光測定から、FSA系イオン液体電解質を用いたときに、bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TFSA) 系イオン液体電解質を用いた場合よりも電池の内部抵抗が大きく減少したことが性能改善に寄与していると結論づけた。

第三章では、上述のようにSi系負極の性能を大幅に改善できることが明らかになったFSA系イオン液体電解質に着目し、その電解質中におけるSi電極の反応挙動を走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面観察および軟X線発光分光分析 (SXES) を駆使することで解析した。SXESはSEM観察を行いながら

Siに吸蔵されているLiの存在を直接調べることが可能な元素分析法である。この手法によりFSA系イオン液体電解質中で充放電したSi電極では、従来の有機電解質を使用したときよりもSiとLi⁺との反応部位の分布が均一であることを明らかにした。他方、顕微ラマン分光解析の結果から、FSA系イオン液体電解質中で充放電したSi電極の表面全体がLi⁺と反応していることが示された。Si電極の表面および内部の両方でLi⁺が均質に吸蔵され、その結果として破壊が起きにくいことが優れた負極性能をもたらす要因であることを見出した。

第四章では、1-ethyl-3-methylimidazolium (EMI) 系イオン液体電解質への添加剤の適用がSi負極の充放電性能に与える影響について述べている。電気自動車の駆動用電源として使用される電池には素早く充放電できる性能が求められる。EMI系イオン液体は非常に粘性が低いため高速充放電性能を改善できることが期待されるものの、耐還元性に乏しくそのまま電解質に应用することが困難である。これに対し、Vinylene carbonate (VC) を添加することでEMIカチオンの還元分解を抑制し、期待通りSi負極の高速充放電性能を大きく改善できることを実証した。また、VC添加によりLi⁺とFSAアニオンの静電的相互作用が弱められ、これが高速充放電性能の改善に寄与していることもラマン分光解析を用いて明らかにした。

第五章では、ナトリウムイオン電池 (NIB) 用に当グループで開発したSn₄P₃負極の中温域 (60, 90 °C) における充放電性能を検討した結果をまとめている。Li資源は南米に偏在しているのに対しNaはどこからでも入手可能であるため、NIBは定置用電源としての用途に適している。定置用電源は家庭や工場からの廃熱を利用した中温域での動作も想定されている。LIB用Si系負極に対して有効性が明らかになったFSA系イオン液体電解質をSn₄P₃電極にも適用し、中温域において充放電を行ったところ、その性能が大きく改善されることを明らかにした。これは電池の作動温度を室温から中温域に上げることで電荷移動抵抗が顕著に減少したためであると結論づけた。

第六章では、イオン液体電解質のカチオン構造がNIB用Sn₄P₃負極の高速充放電性能に与える影響について調べた結果を述べている。カチオンの側鎖長を短くし、かつエーテル基を導入したイオン液体電解質中において、Sn₄P₃電極は優れた高速充放電性能を示した。エーテル基を導入することにより、期待通りNa⁺とFSAアニオンとの相互作用が弱められた結果、Na⁺とSnあるいはPとの反応が促進されることを確認した。さらに、カチオンの側鎖長を短くしたことが電解質の導電率の向上に寄与したこともその要因であると結論づけた。以上のことから、LIB負極の性能を活かすための界面構築の考え方が、NIB負極においても有効であることを明らかにした。

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。