

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	全固体フッ化物イオン電池用活物質の電気化学特性とフッ化・脱フッ化反応機構
Title(English)	
著者(和文)	當寺ヶ盛健志
Author(English)	Takeshi Toujigamori
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12445号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,荒井 創,平山 雅章,鈴木 耕太,和田 裕之,東 正樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12445号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	當寺ヶ盛 健志	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	菅野 了次	特命教授	和田 裕之	准教授
	審査員	荒井 創	教授	東 正樹	教授
		平山 雅章	教授		
		鈴木 耕太	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文では、高エネルギー型次世代電池として期待されているフッ化物イオン電池の活物質抵抗を低減するために、拡散距離低減を目的とした活物質の微細組織形成と、活物質内のイオン導電率向上の二つの観点から新たな活物質を探索し、 $\text{Cu}_{1-x}\text{La}_x$ 合金正極活物質と、 Pb_2CuF_6 正極活物質、 Y_2C 負極活物質が優れた特性を示すことを見出している。これらの活物質の充放電反応メカニズムをまとめ、全六章から構成されている。

第一章では、高容量型二次電池について、リチウムイオン電池や次世代型二次電池について特徴の比較を行っている。次世代二次電池の中で高容量かつ原理的にデンドライト形成しないフッ化物イオン電池に着目し、研究の歴史と現在の活物質の開発状況をまとめている。最後に本研究の目的とアプローチについて記述されている。

第二章では、第三章から第五章に記した研究の実験方法が記述されている。

第三章では、 Cu/La 組成比率と合金組織の異なる $\text{Cu}_{1-x}\text{La}_x$ ($0.09 \leq x \leq 0.71$) 合金を合成し、組成比と合金組織が電気化学特性に与える影響を確認している。 $\text{Cu}_{1-x}\text{La}_x$ 合金は、 Cu_2La 組成まで La 添加量の増加に伴い充放電容量も増加し、さらに共晶組成の $\text{Cu}_{0.91}\text{La}_{0.09}$ と $\text{Cu}_{0.755}\text{La}_{0.245}$ は周辺の金属間化合物組成より高容量が得られることも確認している。共晶組成の $\text{Cu}_{0.755}\text{La}_{0.245}$ は La リッチな Cu_2La 相からフッ化して、 LaF_3 の生成と $\text{Cu}_2\text{La/Cu}_4\text{La}$ 粒界に沿った Cu 析出が起こり、続いて Cu_4La 相が Cu 細線と LaF_3 が複合化した組織となることを確認している。これらの Cu 細線は充電後も粒子内部まで導電性を有し、電子伝導パスとしての機能も担うことも確認している。以上から、フッ化後の Cu 金属組織は、もとの合金の粒界形状によって制御できることと、その微細組織化が充放電容量向上に寄与した可能性が示されている。一方、充電末期に Cu 粗大化が確認されており、さらなる電気化学特性向上のためには充放電過程の Cu 粗大化の抑制が必要であることも明らかにしている。

第四章では、フッ化物イオン伝導体の $\beta\text{-PbF}_2$ と同じ蛍石型構造を持つ Pb_2CuF_6 を合成し、そのイオン導電率と充放電特性を評価している。 Pb_2CuF_6 のイオン導電率は $3.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であり $\beta\text{-PbF}_2$ と同程度であることを確認している。 Pb_2CuF_6 は初回放電で Cu 利用率 86%、電極体積あたり 319 mAh cm^{-3} であり、従来の CuF_2 電極を上回ることを確認している。また Pb_2CuF_6 は 1 mA cm^{-2} において CuF_2 正極の約 4 倍の Cu 利用率が示されている。 Pb_2CuF_6 の酸化還元反応では、放電・充電過程で Cu とフッ化物イオン伝導体である $\beta\text{-PbF}_2$ と Pb_2CuF_6 が可逆的に形成し、それら生成物はナノ粒子であることを観察している。これらの結果から Pb_2CuF_6 と $\beta\text{-PbF}_2$ の高いフッ化物イオン伝導度と、 Cu ナノ粒子の生成によるフッ化物イオン拡散距離低減効果が、 Pb_2CuF_6 の高いレート特性をもたらしたと考察されている。

第五章では、 Y_2C と Sc_2C 、 Dy_2C をアーク溶解で合成し、負極活物質として電気化学特性が評価されている。 Y_2C は 200°C で初回放電容量 565 mAh g^{-1} 、充電容量 432 mAh g^{-1} であることが示されている。フッ化反応過程で、負極材料は初期の乱れた Y_2C 層状岩塩構造から Y_2CF_2 構造、 YF_3 ライクな構造への変化が確認されている。 Y_2C が Y_2CF_2 に変化する容量で放電を停止し充電を行うと、 Y_2CF_x ($0 \leq x \leq 1$) の範囲では、 Y_2C の構造のままの格子が膨張する単相、 $1 \leq x \leq 1.5$ の範囲では、 Y_2C の構造から Y_2CF_2 の構造へと変化する二相反応、 $1.5 \leq x \leq 2.0$ では Y_2CF_2 が c 軸方向に膨張する単相反応可逆的に起こることが明らかにされている。EELS スペクトルでは、活物質粒子内の可逆的なフッ化物イオン濃度変化と、充放電反応による C-K 吸収端スペクトルの可逆的な形状変化を確認し、炭素原子も(脱)フッ化反応に寄与していることを明らかにされている。また、 Y_2C 類縁構造の Sc_2C は 713 mAh g^{-1} の可逆容量を示し、軽元素の利用で容量向上できることが示されている。

第六章では、第三章から第五章で得られた結果が総括されている。

これを要するに本論文は、新規フッ化物イオン電池用活物質を提案するとともに、その反応機構と残課題を明らかにし、材料探索指針を記述したものであり、学術上の貢献が大きい。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として、十分な価値があると認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。