T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	パルスアークプラズマ堆積法によるリチウム電池材料のヘテロ構造制御と電気化学特性評価
Title(English)	Pulsed arc plasma deposition synthesis and electrochemical properties of heterostructured materials for lithium batteries
著者(和文)	畠純一
Author(English)	Junichi Hata
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11077号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,菅野 了次,原 正彦,荒井 創,北村 房男,中村 二朗
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11077号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	
学生氏名： Student's Name	畠 純一		

申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of （理学）
指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	平山 雅章 准教授
指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	菅野 了次 教授

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は「Pulsed arc plasma deposition synthesis and electrochemical properties of heterostructured materials for lithium batteries」と題し，異種材料からなるリチウム電池電極の合成と電気化学界面現象について英語で書かれたものであり，五章から構成されている．

第一章「Introduction」では，リチウム電池電極材料に関する異種材料界面の現象理解と制御の重要性を概説し，パルスアークプラズマ堆積（APD）法によるモデル電極合成と反応解析の有用性を提示したうえで，本研究の意義，目的について述べた．

第二章「Experimental」では、パルス APD 法を用いたモデル電極の作製方法と，分光法と顕微鏡法による界面構造解析および電気化学特性評価の手法について記述した．

第三章「Effect of surface chemical bonding states on lithium intercalation properties of surface-modified lithium cobalt oxide」では，層状岩塩型正極活物質と表面修飾材料で形成される界面構造が電気化学特性に与える影響について記述した．層状岩塩型正極表面に酸化物材料を数 nm 修飾すると，高電位動作が安定化され高容量化できるが，反応機構解明には至っていない．本研究では，層状岩塩型 $LiCoO_2$ 膜に異なる APD 合成条件で ZrO_{2-x} を修飾することで，界面の結合状態を変化させたモデル電極を作製し，高電位充放電時のサイクル特性と充放電後の界面構造を調べた．$LiCoO_2$ と ZrO_{2-x} との間に化学結合が形成される場合，ZrO_{2-x} は充放電過程で有機電解液成分との反応により，イオン導電性かつ安定性に優れた界面層に変化し，未修飾 $LiCoO_2$ と比較して優れた充放電サイクル維持率を示した．一方，修飾した ZrO_{2-x} がバルクと同様の結合状態を有する場合では，生成される界面層はイオン導電性と安定性に乏しく，サイクル維持率の向上は認められなかった．これらの結果から，正極活物質に同一の物質を表面修飾した場合においても，界面における化学結合状態により正極界面反応が変化し，充放電反応の安定性に影響することを明らかにした．

第四章「Structure and electrochemical properties of silicon-type anode films fabricated by pulsed arc plasma deposition」では，パルス APD 法を Si 負極複合体合成に展開し，構造と充放電特性について記述した．Si 負極は充放電時の体積変化によるサイクル劣化を抑制するため，ナノサイズ化やマトリックス材料と複合化されるが，材料内の不均一性から微細構造と充放電反応の関係が明らかでない．本研究では，パルス APD 法により Si 系負極材料のナノ構造体を合成し，電極構造と電気化学特性から，優れたサイクル安定性と反応効率を両立させる合成指針を得ることを目的とした．パルス APD 法で合成した数 10 nm の Si ドメインからなる緻密な Si 膜電極は，初回可逆容量 4531 mAh g_{Si}^{-1} と優れた充放電活性を示したものの，サイクルで容量が顕著に減少し，電極劣化は抑制されなかった．ナノサイズ Si と Li–Si–O を均一かつ高分散で複合化させたナノ構造体電極では，400 サイクル以上に渡って 2500 mAh g_{Si}^{-1} の充放電容量を示し，容量維持率が大きく向上した．サイクル初期過程に緻密なイオン導電性マトリックスが形成されることで，充放電時の不可逆な電極形態変化が抑制されたと考えている．これらの結果から，導電性マトリックス内に数 nm 程度の Si を均一に分散させることで，高容量でサイクル安定性に優れる負極材料となる可能性を見い出した．

第五章では，本論文を総括した．パルス APD 法で均一に構造制御された様々な異種材料界面の電気化学現象解析から，リチウム電池電極材料の高機能化における異種材料界面制御の重要性を実験的に明らかにするとともに，今後の界面現象に基づく材料開発の可能性を提示した．

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).
注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(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。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	
学生氏名： Student's Name	畠 純一		

申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of （理学）
指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	平山 雅章 准教授
指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	菅野 了次 教授

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Interfacial phenomena between electrode and electrolyte materials have attracted much attention for the development of lithium battery electrodes with high energy density and high cycle stability. Reaction analyses using a well-defined heterointerface is crucial for identifying key parameters which determine the electrode properties. This thesis focused on pulsed arc plasma deposition (APD) as a novel approach to achieve the well-defined heterointerface owing to its highly energetic deposition species. Model electrodes of a ZrO_{2-x} modified $LiCoO_2$ cathode and a Si-based composite anode were synthesized by pulsed APD, and their interfacial structures and electrochemical reactions were analyzed by X-ray photoemission spectroscopy (XPS), electron microscopies and electrochemical charge-discharge. The chemical bonding states at the $ZrO_{2-x}/LiCoO_2$ interface were successfully controlled by changing oxygen pressures during the deposition. The capacity retention of the $ZrO_{2-x}/LiCoO_2$ interface operated under high voltages significantly changed with the chemical bonding state. *Ex situ* XPS analyses clarified that the reactivity of ZrO_{2-x} with organic electrolyte species changed by the initial chemical bonding state, which could determine the ionic conductivity and the electrochemical stability of the interphase formed on the $LiCoO_2$ surface. A Li–Si–O–C composite film fabricated by pulsed APD had highly-dispersed nanosized domains of Si, Li_4SiO_4, SiO_{2-x} and Li_2CO_3. The composite film anode exhibited the reversible charge-discharge capacities of over 2500 mAh g_{Si}^{-1} during 400 cycles. No significant change in the morphology was observed for the cycled film. The heterointerfaces in the composite electrodes could play a role in suppressing structural degradation of the Si active material during the lithiation/delithiation process. These research achievements demonstrate the importance of the interfacial structures to design high-energy density and highly stable electrodes for lithium batteries.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).
注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(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。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).