

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 二郎
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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

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	畠 純一	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	平山 雅章	准教授	審査員	北村 房男	准教授
	審査員	菅野 了次	教授		中村 二郎	特任教授
		原 正彦	教授			
		荒井 創	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、目的について述べている。

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ている。

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を述べている。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 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ている。 LiCoO_2 と ZrO_{2-x} との初期界面で化学結合が形成されている場合、 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と結論づけている。

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述べている。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の複合化がなされるが、材料の不均一性により微細構造と充放電反応の関係が明らかでない。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 膜電極から、ナノサイズ化のみでは充放電活性が高いものの、サイクル劣化の抑制効果は低いことが示された。リチウムイオン導電性 Li-Si-O と Si のナノサイズドメインを複合化させた緻密膜電極では、充放電時の電極形態変化が抑制され、充放電容量維持率が大きく向上されることを見いだした。以上より、初期サイクルの不可逆容量や界面現象解析が課題であるものの、導電性マトリックス中に数 nm 程度の Si を均一に分散させることで、容量とサイクル安定性が高まることを明らかにしている。

第五章では本論文を総括している。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を解析することで、これまで明らかでなかった界面初期構造と充放電特性とを関係づけることができ、リチウムイオン電池電極材料の高容量化に重要な知見が得られると結論づけるとともに、固体電解質など全固体電池材料の現象開拓にも今後展開が期待されることが述べられている。

これを要するに、本論文は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したものであり、今後、界面現象に基づく材料開発を可能にする学術上の貢献が大きい。よって本論文は、博士 (理学) の学位論文として、十分な価値があると認められる。