

氏名	やまだ かおる 山田 薫
本籍	静岡県
学位の種類	博士(工学)
学位の番号	甲第47号
学位授与年月日	平成29年 3月16日
学位授与の要件	本学学位規則第14条
学位論文題目	ヘテロ原子置換型炭素材料への電気化学インターカレーションと二次電池への応用
論文審査委員	主査 教授 川口 雅之 副査 教授 大野 宣人 副査 教授 榎本 博行 副査 安部 武志 (京都大学大学院教授)

論文内容の要旨

リチウム(Li)イオン二次電池は、現在、ノートパソコン・スマートフォン・電気自動車のバッテリーなどに幅広く使用されている。この電池にはグラファイトが負極材として使用されているが、容量に限界(372 mAh/g)があり、さらなる高容量化が要求されている。また、Liは資源として少なく、南米に偏在しているため、安定した供給が難しいといった問題点がある。このため、Liの代わりに、同じ1価のカチオンになるナトリウム(Na)を使用したNaイオン二次電池の研究開発も始まっている。

これらの二次電池負極として用いられる宿主材料には、LiやNaを層間に挿入(インターカレーション)できる能力が要求される。これまでに、グラファイト様層状構造を有し、ホウ素/炭素/窒素から成るB/C/N材料およびホウ素/炭素から成るB/C材料(これらを『ヘテロ原子置換型炭素材料』と呼ぶ)が電気化学的にLiを、固気反応でNaをインターカレートすることが報告されている。本研究は、様々な組成のヘテロ原子置換型炭素材料を作製し、これらを宿主材料として電気化学的にLiおよびNaイ

オンを挿入・脱離させ二次電池負極材としての特性を評価すると共に、ホウ素や窒素の役割を考察することを目的としている。

第1章ではこうした研究背景やこれまで行われてきた研究例などを紹介し、本研究の位置づけを、第2章では実験全般について説明している。第3章では材料の作製、生成物の組成と結晶構造について詳細に述べている。第4章および第5章では、それぞれ、材料の層間内へのLiおよびNaイオンの電気化学的な挿入の可逆性と容量、すなわちLiおよびNaイオン二次電池負極特性について、グラファイトや低結晶性カーボンのような既存の材料と比較・考察している。第6章では、グラファイトを正極に、B/C/NおよびB/C材料を負極とし、これらを組み合わせたデュアルカーボンアロイセルを作製し、負極特性の評価を行なっている。

化学気相蒸着法で作製したB/C/NおよびB/C材料に関して、材料内のホウ素が結晶性を向上させる働きを有することを実験結果から確認している。これらの材料内のホウ素が、後述するLiおよびNaイオン二次電池負極の特性に影響を及ぼすことになる。

これらの材料のLiイオン二次電池負極特性を評価した結果、B/C/NおよびB/C材料は、ホウ素の影響でグラファイトや低結晶性カーボンより高い電位からLiを電気化学的にインターカレートし、このことが特にB/C材料の示す高い可逆容量(516 mAh/g)の要因となっていると考察している。この電気化学インターカレーション時の電位を高める効果は、上述したホウ素の結晶性向上への寄与と共に、B/C/NおよびB/C材料内のホウ素の重要な役割である。一方、材料内の窒素はホウ素をより多く補足する作用と、電気化学インターカレーションの電位に及ぼすホウ素の効果を弱める作用を示すことを指摘している。以上の結果より、これらのヘテロ原子置換型炭素材料はLiイオン二次電池の新たな負極の候補となり得ると結論付けている。

Naイオン二次電池負極特性としては、B/C/NおよびB/C材料は層間にNaを可逆的に挿入・脱離させ、途中の段階では隔層に入った第2ステージ層間化合物、最終段階では全層に入った第1ステージ層間化合物を形成することを実験的に確認している。このように層間にNaをインターカレートすることは、充放電を繰り返す際にNa金属の析出が起こりにくく、比較の対象となる低結晶性カーボンより安全性の面で優位になると考えられる。B/C/NおよびB/C材料にNaを電気化学的にインターカレートさせることに成功したのは本研究が初めてである。これを可能にしたのは、これらのヘテロ原子置換型炭素材料がグラファイトや低結晶性カーボンよりも大きな電子親和力を有し、イオン化ポテンシャルの大きいNaを容易にインターカレートできたためと推察している。本研究で用いた低結晶性カーボンなどの比較材料を含めたすべての材料の中で、B/C材料が238 mAh/gという最大の可逆容量を示している。これらの結果より、B/C/NおよびB/C材料はNaイオン二次電池の新たな負極の候補と

なるという結論を導き出している。

さらに、正極にグラファイトを、負極にB/C/N材料、B/C材料あるいはグラファイトを使用して作製したデュアルカーボンアロイセルあるいはデュアルカーボンセルの負極特性を評価し比較している。この場合、正極のグラファイトには電解質のアニオン (PF_6^-) を、負極のB/C/N材料、B/C材料およびグラファイトにはカチオンである Li^+ あるいは Na^+ を挿入・脱離させたことになる。その結果、B/C/NおよびB/C材料をグラファイトの代わりに負極に使用すると高い容量が得られることから、これらのヘテロ原子置換型炭素材料をデュアルカーボンアロイセルの負極として使用できることを見出している。

最後に、グラファイト様層状構造を有するヘテロ原子置換型炭素材料の一種であるB/C/NおよびB/C材料はLiイオン二次電池、Naイオン二次電池、およびデュアルカーボンアロイセルの負極として有望であると総括している。

論文審査結果の要旨

本論文では、グラファイト様層状構造を有し、ホウ素/炭素/窒素から成るB/C/N材料およびホウ素/炭素から成るB/C材料(これらを『ヘテロ原子置換型炭素材料』と呼ぶ)について、リチウム(Li)およびナトリウム(Na)イオンの電気化学的な挿入(インターカレーション)について検討した結果が述べられている。この電気化学インターカレーションの可逆性とその容量が、LiおよびNaイオン二次電池の負極特性の優劣を決めることになる。Li金属は資源として少ないことから、次世代電池の候補とされるNaイオン二次電池負極材料の開発という点で本研究の意義があり、材料に含まれるホウ素の影響で高い容量を示すという新しい知見が得られており、価値のある研究と判断できる。

第4章のLiイオン二次電池負極特性に関しては、B/C/NおよびB/C材料は、ホウ素の影響でグラファイトや低結晶性カーボンより高い電位からLiを電気化学的にインターカレートし、このことが特にB/C材料が示す高い可逆容量(516 mAh/g)の要因となったと考察している。層間化合物を形成しながらこのように高い容量を示す材料については例がなく、その要因を考察したことは評価に値する。

第5章のNaイオン二次電池負極特性に関しては、B/C/NおよびB/C材料は層間にNaを可逆的に挿入・脱離させ、途中の段階では隔層に入った第2ステージ層間化合物、最終段階では全層に入った第1ステージ層間化合物を形成することを実験的に確認している。B/C/NおよびB/C材料にNaを電気化学的にインターカレートさせることに成功したのは本研究が初めてであり、中でもB/C材料が238 mAh/gという最大の可逆容量を示し、その要因についてホスト材料の電子親和力とゲスト金属のイオン化ポテンシャルの観点から考察した点は特筆すべき成果である。

第6章のデュアルカーボンアロイセルにおける負極特性に関しては、B/C/NおよびB/C材料を負極に使用したとき高い容量が得られることから、これらのヘテロ原子置換型炭素材料をデュアルカーボンアロイセルの負極として有用であることを見出している。

以上のように、本論文ではヘテロ原子置換型炭素材料の一種であるB/C/NおよびB/C材料がLiイオン二次電池、Naイオン二次電池、およびデュアルカーボンアロイセルの負極として利用できることを示し、その反応機構を考察した点で高く評価できる。よって、本論文は博士学位論文としての条件を十分に満足していると判断した。

論文審査委員 主 査 教授 川 口 雅 之

副 査 教授 大 野 宣 人

副 査 教授 榎 本 博 行

副 査 安 部 武 志

(京都大学大学院教授)

論文審査結果の要旨

最終試験の結果、合格と認める。

論文審査委員	主査	教授	川口	雅之
	副査	教授	大野	宣人
	副査	教授	榎本	博行
	副査		安部	武志
			(京都大学大学院教授)	