

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	山本 貴之 (ヤマモト タカユキ)
論文題目	A study on tin-based negative electrode materials for sodium secondary batteries using Na[FSA]-K[FSA] inorganic ionic liquid (Na[FSA]-K[FSA]無機イオン液体を用いたナトリウム二次電池用スズ系負極材料に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、高安全性を有する Na[FSA]-K[FSA]無機イオン液体電解質 (FSA : ビス (フルオロスルフォニル) アミド) を用いたナトリウム二次電池の構築を目指し、高理論容量を有するスズ系負極材料の電気化学的挙動を 363 K において検討し、得られたデータについて論じた結果をまとめたもので、全 8 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論で、現在のエネルギー・環境問題を踏まえて、大型蓄電デバイスを普及させる重要性を指摘し、資源量が豊富かつ安価なナトリウムを用いたナトリウム二次電池を大型蓄電池の有力な候補として位置付け、その特徴について述べている。また、魅力的な負極材料として高理論容量を有する合金系材料に注目し、その中でも高い容量密度を有するスズの特徴を述べている。電解質としては、Na[FSA]-K[FSA]無機イオン液体に注目し、難燃性・難揮発性、高い電気化学的安定性および熱的安定性という観点から電解質としての適性についてまとめている。さらに、本研究の必要性、目的および各章の内容について述べている。</p> <p>第 2 章では、本研究で用いた試料の取り扱いおよび分析手法をまとめ、実験方法全般について述べている。特に、雰囲気中の水分量や酸素濃度に注意が必要な試料の取り扱い、各種分析 (X 線回折測定、X 線光電子分光測定、電子顕微鏡観察、エネルギー分散型 X 線分析)、電気化学測定、電池試験の詳細を記述している。</p> <p>第 3 章では、アルミニウム箔集電体にスズを 10 μm 厚程度になるように電解めっきした電極 (以後、Sn-Al 電極と表記する) を用いて、Na[FSA]-K[FSA]イオン液体中 363 K におけるスズの基礎的な充放電特性を調べた結果について述べている。充放電曲線においては、スズとナトリウムの合金化・脱合金化反応に由来する電位平坦部が観測された。各電位平坦部の体積変化とサイクル特性の関係を調べたところ、体積変化の小さい電位平坦部を用いて充放電試験を行った場合に、そのサイクル特性が向上することが分かった。このため、体積変化を抑制して電極からの活物質の脱落を防ぐことが電池性能の改善に繋がると考えられる。</p> <p>第 4 章では、Sn-Al 電極を用いて、Na[FSA]-K[FSA]イオン液体中 363 K における Na-Sn 合金の形成電位と熱力学量を調べた結果について述べている。定電流間欠滴定法 (GITT; Galvanostatic Intermittent Titration Technique) と XRD 分析の結果、複数の</p>			

Na-Sn 合金相について平衡電位を得た。さらにこれらの合金相について、標準生成ギブスエネルギーを算出した。

第 5 章では、第 3 章での結果を踏まえて、サイクル特性のさらなる改善のために、銅箔集電体にスズを 1 μm 厚程度になるように電解めっきした電極 (Sn-Cu 電極) を作製し、Na[FSA]-K[FSA]イオン液体中 363 K における充放電特性を調べた結果について述べている。その結果、463 K でアニーリング処理を施した Sn-Cu 電極が良好なサイクル特性が得られることを見出した。特に、463 K で 4 時間アニーリングした Sn-Cu 電極は、1000 サイクルにわたって 100-120 mAh (g-Sn)⁻¹ 程度の安定した容量を示した。これは、アニーリング処理によって生成した Cu-Sn 合金がナトリウムに対して活性が低く、スズの大きな体積変化で生じるひずみを緩和する緩衝材としての役割を果たすことが主な要因であると考えられる。

第 6 章では、ニッケル箔集電体にスズを 1 μm 厚程度になるように電解めっきした電極 (Sn-Ni 電極) を作製し、Na[FSA]-K[FSA]イオン液体中 363 K における充放電特性を調べた結果について述べている。その結果、アニーリング未処理の Sn-Ni 電極が 100 サイクル後においても 343 mAh (g-Sn)⁻¹ の容量を保持し、Sn-Cu 電極よりも高い可逆容量を示した。各種分析の結果、電解めっき時に生成する Ni-Sn 合金相が、充放電時のスズの膨張収縮によるひずみを効果的に緩和する電極構造形成に寄与していることを確認した。一方、463 K でアニーリング処理済の Sn-Ni 電極は、初期サイクルにおいて大きな容量低下を示した。これは、アニーリング処理による Ni-Sn 合金の粒成長で、Ni-Sn 合金の耐応力性が低下し、充放電中に容易に崩壊することが原因であり、Cu-Sn 合金とは異なる現象を示すことを確認した。また、Ni₃Sn₄ 相がほとんどナトリウム活性を有しないことも確認した。

第 7 章では、鉄箔集電体にスズを 1 μm 厚程度になるように電解めっきした電極 (Sn-Fe 電極) を作製し、Na[FSA]-K[FSA]イオン液体中 363 K における充放電特性を調べた結果について述べている。その結果、533 K でアニーリング処理を施し、Fe-Sn 合金を形成させることで、Sn-Fe 電極のサイクル特性が改善することが分かった。特に、533 K で 2 時間アニーリングした Sn-Fe 電極は、100 サイクル後においても 191 mAh (g-Sn)⁻¹ の容量を示した。また、完全に鉄とスズを合金化させた FeSn₂ 箔を作製し、FeSn₂ 相のナトリウムに対する活性を調べたところ、FeSn₂ 箔は 1 サイクル目において 268 mAh (g-Sn)⁻¹ の容量を示した。このように、FeSn₂ 相がナトリウム活性を有することを確認した。

第 8 章では総括として、本論文で得られた成果について要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ナトリウム二次電池を大型蓄電池として利用することを目指し、安全性の高い Na[FSA]-K[FSA]無機イオン液体電解質を用いて、363 K におけるスズ系負極材料の電気化学的挙動についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. アルミニウム箔集電体にスズを 10 μm 厚程度になるように電解めっきした電極 (Sn-Al 電極) の充放電特性を Na[FSA]-K[FSA]無機イオン液体中 363 K で調べたところ、スズとナトリウムの合金化・脱合金化反応に由来する電位平坦部が観測された。また、体積変化の小さい電位平坦部を用いて充放電試験を行った場合に、そのサイクル特性が向上することが分かり、体積変化を抑制して電極からの活物質の脱落を防ぐことが電池性能の改善に繋がるという知見を得た。

2. Sn-Al 電極を用いて、Na[FSA]-K[FSA]イオン液体中 363 K における Na-Sn 合金の形成電位と熱力学量を調べた結果について述べている。定電流間欠滴定法 (GITT; Galvanostatic Intermittent Titration Technique) と XRD 分析を用いて、複数の Na-Sn 合金相について平衡電位を明らかにした。また、これらの合金相について、標準生成ギブスエネルギーを算出し、学術的に重要な熱力学データを得ることに成功した。

3. 銅箔、ニッケル箔、鉄箔集電体上にスズを 1 μm 厚程度になるように電解めっきした電極 (それぞれ Sn-Cu 電極、Sn-Ni 電極、Sn-Fe 電極) を用いて、Na[FSA]-K[FSA]イオン液体中 363 K における充放電特性を調べた。その結果、463 K で 4 時間アニーリングした Sn-Cu 電極が 1000 サイクルにわたって 100-120 mAh (g-Sn)⁻¹ 程度の安定した容量を示した。また、アニーリング未処理の Sn-Ni 電極、および 533 K で 2 時間アニーリングした Sn-Fe 電極が、それぞれ 100 サイクル後に 343 mAh (g-Sn)⁻¹、191 mAh (g-Sn)⁻¹ の容量を示し、Sn-Cu 電極よりも高い可逆容量が得られた。さらに、それぞれの電極で良好なサイクル特性が得られた要因を電子顕微鏡観察などの手法を用いて調べ、電解めっき時およびアニーリング処理時に生成した M-Sn 合金 (M = Cu, Ni, Fe) が、サイクル特性に与える役割を明らかにし、さらなる性能向上に向けた電極設計の指針を得た。

よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 1 月 22 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 2017 年 1 月 1 日以降