

ナノ構造制御によるポストリチウムイオン電池電極材料の開発

長崎大学大学院工学研究科

小峯 祐輝

再生可能エネルギーの導入、電気自動車やスマートグリッドの普及のために蓄電デバイスの高性能化が求められており、現在、高出力かつ高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池 (LIBs) の研究開発が盛んに行われている。一方、LIBs の普及、拡大において、Li 資源の枯渇による価格の高騰や、可燃性有機溶媒を使用する危険性の問題が重要な課題として残されている。これらは、高エネルギー密度の蓄電池が開発されるほど、より顕著な問題として取り上げられることが予測され、従来の LIBs に代わるポスト LIBs の研究・開発が求められる。Li 資源の枯渇の問題に対し、資源豊富なナトリウムをキャリアとするナトリウムイオン二次電池 (SIBs) が注目されている。しかしながら、ナトリウムイオンは従来のグラファイト負極に対し不活性であることから、新規負極材料の開発が求められている。また、可燃性有機溶媒を用いることに対する安全性の問題に対しては、不燃性の固体電解質を用いる全固体電池の開発が求められている。SIBs 同様、全固体電池においても、高エネルギー密度を有する電極材料の開発が要求されており、その候補として、高理論容量を示す合金系・コンバージョン反応系電極材料の適用が期待されている。しかしながら、合金系・コンバージョン反応系の電極材料は、体積変化や相分離を引き起こすことから、容量が安定しないという問題があり、高容量の発現および容量安定化のためには、ナノサイズでの構造設計が必要である。

合金系・コンバージョン反応系電極材料の性能向上に対しては、活物質とカーボン材料との複合化が有効であることが報告されており、特にナノ細孔空間を有する多孔カーボンとの複合化は、サイクル寿命の向上に有効であることが知られている。蓄電デバイスの高エネルギー密度化のためには、用いる活物質に対して最適な電極構造の設計が必要であり、高容量化およびサイクル安定化を考慮した複合体構造をナノスケールで提案することが求められる。

以上のような背景のもと、本論文は、高理論容量を有するリンを SIBs 用合金系負極材料として適用するため、多孔カーボン細孔内にリンを導入し、充放電特性の向上を図るとともに、充放電特性と複合体構造の関係性の詳細を解明した。また、階層的ナノ構造を有する金属硫化物について全固体電池電極材料としての可能性を明らかにした。

本論文は全6章から構成される。

第1章は、本研究の目的と既往研究を示し、本論文の構成について述べた。

第2章では、メソ・マクロ多孔カーボンおよび活性炭素繊維に対してリンを気相導入することにより、リン/カーボン複合体を作製し、SIB電極としての充放電特性を評価した。リンの同素体の中で、安定かつ安価な赤リンは電子伝導性が低く電気化学的に不活性であるという問題があるが、多孔カーボン細孔内に分散して複合化することで、理論値相当の容量を発現に成功した。また、規則的な細孔を有する多孔カーボンに対して、リンの導入し特性を比較することで、リンとナトリウムイオンの合金-脱合金化反応において、メソ・マクロ細孔が効果的であることがわかった。また、リンの担持量を精査することで、高容量化に対し最適な担持量は約25~30 wt%であることがわかった。

第3章では、前章で示した赤リンの合金化反応に有効な細孔に対して、さらに容量安定性を向上させるため、2種類のシリカコロイドを鋳型とした多孔カーボンを作製し、リンを細孔内に担持させ、充放電特性を評価した。特に、 $5 < d \leq 20$ nmの細孔の割合が増えるほど高い容量維持率を示し、比較的小さなメソ細孔がリンの充放電特性の安定化に有効であることがわかった。

第4章では、電子伝導性の低い赤リンに対し、合成が困難であるが電子伝導性が高い黒リンを電極材料として適用するため、カーボンナノチューブ(CNT)細孔内部に赤リンを導入し、黒リンへの相転移を試みた。黒リンが最も安定に存在するCNTの細孔直径を明らかにするため、第一原理計算を用いて、CNT内部空間にリンを導入した際の吸着エネルギーとリンの形成エネルギーを算出し、赤リンと黒リンで比較を行った。さらに実験系に拡大した際の安定化エネルギーを考察することで、黒リンが安定して存在する細孔径を予測した。その細孔径を有するCNTに対し、赤リンを導入することで、黒リン内包CNTを合成した。複合化した黒リンは、ナトリウムイオンとの高い高速充放電特性を示し、優れたサイクル安定性を示した。

第5章では、Li系全固体電池負極材料として、階層的ナノ構造を有する硫化スズ(SnS)の全固体電池電極材料としての特性を明らかにした。全固体電池系は有機電解液系より高容量かつ、高い高速充放電特性と安定した容量維持率を示した。

第6章では、これまでの章の結論をまとめ、本研究の総括と今後の展望について述べた。