

氏名（本籍）	Gao Runsheng（中国）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第9675号
学位授与年月日	令和2年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Study on Structure Control and Electrochemical Investigation of Si-based Composite Materials for Energy Storage Device (シリコン基複合材料を用いた材料の構造制御及び蓄電デバイスへの応用に関連する研究)

主査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(理学)	唐捷
副査	筑波大学教授	工学博士	松石清人
副査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(工学)	武田良彦
副査	筑波大学准教授(連係大学院)	博士(工学)	橋本綾子

論文の要旨

本審査論文では、シリコン-炭素複合材料の作製についていくつかの方法を報告し、これらの複合材料の微細構造と、リチウムイオン電池のアノード材料としての電気化学的性能との関連性を明らかにし、炭素被覆構造がシリコンアノードのリチウム貯蔵性能を大幅に向上させることが示されたものである。

第1章では、リチウムイオン電池の開発背景とリチウムイオン電池のための重要な複合材料を紹介している。特に、負極材料開発の背景・沿革について詳細な記述を行っている。近年、リチウムイオン電池の負極材料として、シリコン材料が注目され、大容量、豊富なソース、低コストという利点があるが、広範囲な実用化向けにはいくつかの欠点がある。これらの問題に問題に解決するため、研究の課題が設定され、高性能のシリコンベースのアノード材料を得るため指針が示されている

第2章では、リチウムイオン電池の電極材料の合成に必要な原材料および電極材料の微細構造と形態の構造解析方法、負極の電気化学的性能を評価する方法をまとめている。

第3章では、2次元のシリコンベースのナノシートをワンステップのトポロジカル反応で作製し、これによって、電極反応にともなうシリコンの大きな体積膨張の影響の緩和に成功したことを述べている。作製されたサンプルは、層状シリコン材料(LSM)であり、一般的なシリコン材料と同様の特性を示しているが、体積膨張は小さくなっている。これは、リチウム化中により多くの自由空間と優れたストレス耐性を備えた独自の構造によるものであることと明らかとしている。LSMアノードが、一般的なバ

ルクシリコンアノードよりも高い比容量とはるかに優れたサイクル能力を持っていることを示した。

一方、スーパーキャパシタの電極材料としての層状シリコン材料が、電気化学的性能に優れている理由として、イオン液体電解質を使用している。イオン液体電解質を使用することによって、高い印加電圧が加えられ、かつ、良好な導電率は電子輸送の速度論にとって有益である。層状シリコン材料の二次元構造は、より多くの接触領域と適切なアクティブサイトが提供され、さらに、シリコンフレームワークに官能グループが存在することによって、大きな隙間空間の形成が進み、イオンの透過と拡散が促進されることを明らかとした。一連の電気化学測定の結果、スーパーキャパシタの優れた電極材料としての層状シリコン材料の潜在的な能力を明らかにしている。

第4章では、静電相互作用により、コンパクトで堅牢な炭素被覆複合構造を実現している。この最密構造により、活物質の露出面積が減少し、複合材の表面に安定したSEI膜を形成するのに役立つ、長いサイクルプロセス中の過剰なリチウムイオンの消耗を防ぐことが示された。活物質と導電性カーボンシェル間の良好な電氣的接触により、高電流密度での高速応答が可能であることが示された。電気化学測定結果により、高い比容量を実現でき、長期間のサイクルで優れたレート性能と優れた容量保持が示された。

第5章では、in-situ カプセル化法を実施し、卵黄殻複合構造を構築している。シームレスでコンパクトなMOF層が表面に装飾され、シリコン粒子が確実にカプセル化されている。パッケージゲストとして均一で調整可能な細孔を持つMOFでは、活物質が充填され、同時に有利なリチウムイオンの拡散が認められた。この卵黄殻構造は、炭化後の界面接触と堅牢な炭素殻を改善し、保持された穴は、リチウムイオンの浸透と拡散のための優れたチャンネルも提供されるものである。この複合電極は、ストレージリチウムの利点を最大限に発揮しており、初期クーロン効率が上がったことを実証した。透過電子顕微鏡によるサイクル前後の内部構造の分析により、元の構造が良好に維持されていることが確認され、電極の厚さの変化により、長期のサイクル中に体積膨張の悪影響が抑制されることも明らかとした。

第6章では、室温での手軽で環境に優しい還元アプローチによってハニカム状のシリコンベースの複合材料を創製している。シリコンナノ粒子をパッケージ化し、3次元グラフェンネットワークを介して相互接続し、活物質の電気化学特性をより高めることに成功した。この複合材料を用いた電極では、リチウムの貯蔵およびサイクル安定性においてレート特性が優れていることが示された。サイクリング性能では、600サイクル以内に小さな容量の減衰が示された。

第7章では、全体の内容をまとめ、今後の改善の方向を述べている。本研究では、さまざまな構造のシリコン-炭素複合材料が創製され、高可逆容量、優れたレート性能、サイクル寿命の延長など、電気化学性能が大幅に改善されることを明らかにしている。優れたアノード材料の開発のためのリファレンスを提供していると考えられる。

〔批評〕

本論文では、シリコン-炭素複合材料についてさまざまな創製アプローチが研究され、合成された複合材料は、リチウムイオンバッテリーのアノードとしてのシリコン活物質の電気化学性能を大幅に向上させている。複合材料の最初のクーロン効率が向上し、レート性能が大幅に向上することができた。サイクル性能では優れた構造安定性が示され、複合材料における炭素層の重要な役割を明らかとしている。本研究では、電池のアノードとしてのシリコンベースの複合材料の優れる特性が示され、高性能アノード材料を創製する新しい手法が提供され、材料構造と電気化学特性との関係・メカニズムについて明らかとされている。したがって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な学術的価値を持つものと認める。

〔最終試験結果〕

令和 2年 7月30日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。