



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	One dimensional nano-materials as anode materials for Lithium-ion Battery [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	DE JUAN, Lyn Marie Zarsuela
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13342号
Issue Date	2018-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71805
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	DE_JUAN_Lyn_Marie_Zarsuela_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 DE JUAN Lyn Marie Zarsuela

審査担当者	主査	教授	米澤 徹	
	副査	教授	忠永 清治	(本学大学院総合化学院)
	副査	教授	橋本 直幸	

學位論文題名

One dimensional nano-materials as anode materials for Lithium-ion Battery

(リチウムイオン電池用負極材料としての 1 次元ナノ材料)

ナノワイヤー、ナノロッドおよびナノファイバーなどの 1 次元ナノ材料は広範囲な用途を有する有望な材料である。1 次元ナノ材料は、電子およびイオンに対する高い比表面積、それらの 1 次元方向への早い流れ、さらにはイオンや電子の出し入れに対する分解を抑制する能力に優れており、エネルギー貯蔵デバイスの有用な材料となることが知られている。本研究はそこに着目した。そして、その成長機構の解明とリチウムイオン二次電池のアノード材料としての応用を検討することとした。対象とする材料は β スズとスピネル酸化物である ZnV_2O_4 である。本論文は全 5 章で構成され、各章の要約は以下のとおりである。

第1章では、こうした1次元ナノ材料とリチウムイオン電池のアノード材料について俯瞰した。

第2章では β スズの1次元ナノロッドを成長合成する新しいアプローチに焦点をあてた。保護分子のキャッピング特性および材料の結晶面の葉面エネルギーの差は1次元ナノ材料を導くことができる。キャッピング特性の利用は1次元ナノ材料のコロイド合成の基本であり、後者は異方性結晶構造を有する材料において異方性携帯を成長させる有用な因子である。しかし、 β スズナノ粒子は高温で合成した時様々な保護剤を用いても球状となった。これはスズの低い融点に起因するものと考えられた。したがって、本研究では、粘度を高めた媒体中において合成温度を低下させて1次元 β スズナノ材料を成長させて、粒子の核生成及び成長の動力学を制御することを提案した。結果として、アスペクト比を制御して[001]方向に沿って成長する β スズナノロッドが室温以下で得られることが示された。合成温度を26℃から10℃に下げると、粒子の形態は球状からアスペクト比2.5のロッド状になった。さらに合成温度を5℃、0℃、-10℃、-15℃と下げていくと、アスペクト比は4.8、11.1、15.8、22.9と増大していった。さらに溶液の粘度を増大させるとアスペクト比も増大することが分かった。これにより温度および粘度は粒子の運動、運動エネルギーに影響を及ぼしていると考えられる。

第3章では、合成温度を変えて、アスペクト比を制御して合成した β スズナノ材料の電気化学試験、すなわちリチウムイオン電池のアノード材料としての応用を検討した。ロッド形態の β スズは球状の β スズナノ粒子に比べ良好なサイクル安定性を示した。これは、リチウムイオンの出し入れに対する大きな体積変化を干渉することができるナノロッドの歪緩和効果に起因すると考えられる。しかし、異なるアスペクト比を有する β スズナノロッドの効果についてのより詳細な検討により低いアスペクト比のナノロッドは高いアスペクト比のものよりも良好なサイクル安定性を有していた。この低アスペクト比ナノロッドの高い安定性は、LiFに富む固体電解質界面、SEI層に起因

することが分かった。LiF は電解質のさらなる劣化を防止し、電解溶液から電極へのイオン電導度を上げることができ望ましいものとして知られている。我々の計算によれば、低いアスペクト比のナノロッドは高いアスペクト比のもの比べて、活性な (001) 表積面は 9 倍で、そのためにサイクル安定性に寄与する LiF 含有 SEI の量は多くなる。これらの結果は、球状 β スズナノ粒子との形態的な効果の比較に加え、高アスペクト比ナノロッド比較して、低いアスペクト比ナノロッドが良い LIB 性能を導く理由を示した。

第 4 章では、合金化を利用したアノード材料である β スズと異なり、コンバージョン型のアノード材料であるスピネル化合物 ZnV_2O_4 の 1 次元構造体をアノード材料に用いた。スピネル構造とは、56 個の四面体空隙と 16 個の八面体空隙があり、この空隙にリチウムイオンなどの小さなゲストイオンを容易に取り込むことが期待されている。亜鉛はリチウムと合金を形成することができ、バナジウムはリチウムの出し入れの際に酸化還元反応を起こすことになる。コンバージョン型アノード材料は合金型のものと比較して、低い重量当たりの容量を持つものの、少ない体積変化を示し、体積容量も高いことが期待される。本研究では、スピネル化合物である 1 次元 ZnV_2O_4 を水熱法と 600°C 水素環境下での焼成によって合成した。これをリチウムイオン電池のアノード材料として電気化学的試験に供した。焼成条件の変更により球状 ZnV_2O_4 や ZnV_2O_4 ナノワイヤーが合成された。 ZnV_2O_4 ナノワイヤーの合成は世界初である。この構造体はリチウムイオン二次電池のアノード材料で優れたサイクル安定性を示し、より高電流密度時に高い容量となることが示された。

第 5 章ではこれらの第 1 章から 4 章まで得られた主な結果および知見をまとめて論文の総括とした。

これを要するに、本研究において、1 次元ナノ材料の合成リチウムイオン二次電池アノード材料としての応用について検討した。(a) β スズナノロッドの合成および結晶成長における新しいアプローチが示され提案された。(b) (001) 面を持つ β スズロッド先端に形成される LiF が豊富な F 含有 SEI 層効果が有効であると提示された。(c) リチウムイオン二次電池のアノード材料としての 1 次元 ZnV_2O_4 をはじめて合成し、その材料特性について検討した。これにより 1 次元ナノ材料分野を含む材料工学分野に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があると認める。