



TITLE:

A Study on Phosphides-based Negative Electrode Materials for Sodium Secondary Batteries Using Ionic Liquid Electrolytes(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

SHUBHAM, KAUSHIK

CITATION:

SHUBHAM, KAUSHIK. A Study on Phosphides-based Negative Electrode Materials for Sodium Secondary Batteries Using Ionic Liquid Electrolytes. 京都大学, 2020, 博士(エネルギー科学)

ISSUE DATE:

2020-09-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k22795>

RIGHT:

許諾条件により本文は2021-09-23に公開

様式 I

博士學位論文調査報告書

論文題目

A Study on Phosphides-based Negative Electrode Materials for Sodium
Secondary Batteries Using Ionic Liquid Electrolytes (イオン液体を用い
たナトリウム二次電池用リン化物負極材料に関する研究)

申請者 Shubham Kaushik

最終学歴 令和 2年 9月
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士後期課程
(修了見込)

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 萩原理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 佐川 尚

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 野平俊之

(続紙 1)

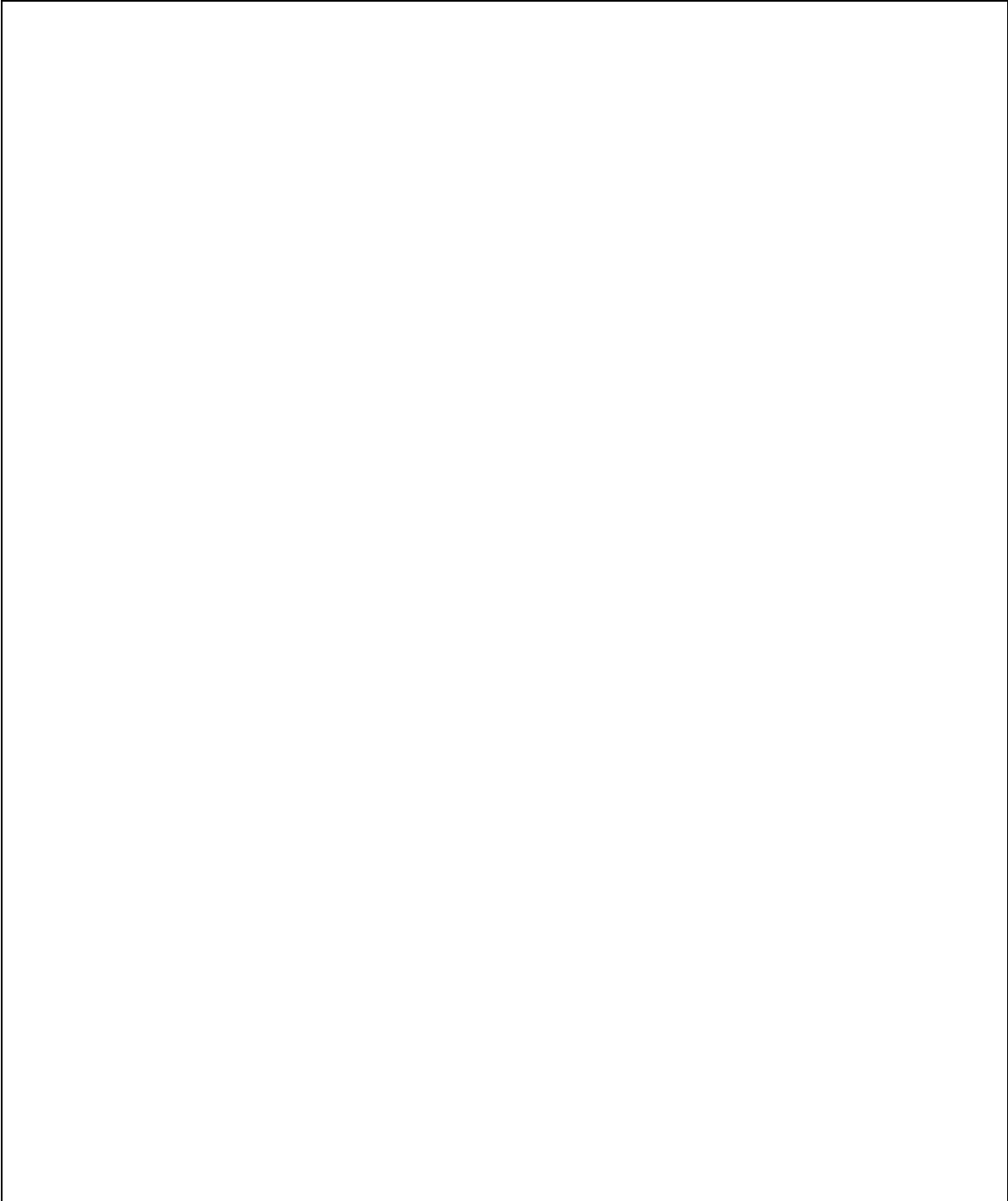
| | | | |
|--|---|----|-----------------|
| 京都大学 | 博士 (エネルギー科学) | 氏名 | Shubham Kaushik |
| 論文題目 | A Study on Phosphides-based Negative Electrode Materials for Sodium Secondary Batteries Using Ionic Liquid Electrolytes (イオン液体を用いたナトリウム二次電池用リン化合物負極材料に関する研究) | | |
| (論文内容の要旨) | | | |
| <p>本論文は、イオン液体を用いたナトリウム二次電池用リン化合物負極材料の作製法と充放電特性を論じた結果をまとめたもので、8章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、電気化学的エネルギー貯蔵システム、ナトリウム二次電池、その負極材料、特にリンやリン化合物について概説している。また、二次電池電解液としてのイオン液体について、これまでの報告を基にまとめている。さらに本研究の目的を述べている。</p> <p>第2章では、本研究で行った主として高エネルギーボールミリング法(HEBM)による電極材料調製、電解液調製、電池試験やXRD、SEM、EDX、XPSなど、材料評価に用いた機器分析の手法をまとめている。</p> <p>第3章では、2段階HEBMによって調製されたCuP₂/C(重量比80:20)の電気化学的挙動を、Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体電解質(モル比20:80)を使用して25および90℃で検討している。このコンポジットは、100 mA g⁻¹で595 mA h g⁻¹の高い可逆容量と、8000 mA g⁻¹の高電流密度で65%(366 mA h g⁻¹)の容量維持率をもつ高いレート特性を示した。ex-situ XRDによって、充電後のNa₃Pの生成と放電生成物のアモルファス化を確認した。しかし、50 mA g⁻¹の低レートで行われたin-situ XRDでは、Na₃Pのピークは認められず、2サイクル充電した後、可逆的なCu₃Pの生成が認められ、充電生成物の充電レート依存性が明らかになった。</p> <p>第4章では、25および90℃でNa[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体電解質中でのCuP_x-C_yコンポジット負極の炭素含量の最適化を行っている。CuP_x-C₃₀は、90℃で高レート特性(8000 mA g⁻¹で358 mA h g⁻¹)と優れたサイクル性能(350サイクル後に容量維持率ほぼ100%)を示した。充放電生成物に存在するP-O-C結合と緻密で安定なSEI層(電解液の分解などによる電極-電解質間に生成する界面相)の形成が、優れた充放電性能を与えたと考えられる。</p> <p>第5章では、リン化バナジウム-リンコンポジット(V₄P₇/5P)電極の充放電挙動を25および90℃で検討している。このコンポジットは比較的穏やかな条件(400 rpm)でワンステップのHEBMにより調製された。初期サイクルにおいて25℃でクーロン効率88%、放電容量560 mA h g⁻¹、90℃でクーロン効率86%、放電容量738 mA h g⁻¹がそれぞれ得られた。90℃で8000 mA g⁻¹の高レートでも360 mA h g⁻¹の放電容量が得られ、100サイクル後に47.2%の容量維持率が達成された。さらに、純粋なV₄P₇は、25および90℃でそれぞれ270および470 mA</p> | | | |

h g^{-1} の放電容量と優れたサイクル性能を示した。*ex-situ* XRD 分析により、 Na_3P 中のリンの可逆的なナトリウム化と脱ナトリウム化、および V_4P_7 相への Na の挿入機構が明らかになった。

第 6 章では、二リン化バナジウム (VP_2) の充放電挙動を検討している。この化合物は、850 rpm のワンステップ HEBM によって調製され、XRD、SEM、TEM および XPS による分析が行われた。 VP_2 には V_4P_7 よりも多くのリンが含まれているが、 25°C で得られる容量は限られたものであった (100 mA g^{-1} で約 50 mA h g^{-1})。しかし、 90°C で 放電容量の大幅な増加が観察された (100 mA g^{-1} で約 250 mA h g^{-1})。この材料は、 90°C で 500 サイクルの充放電後に 102.4%の優れた容量維持率を示し、 8000 mA g^{-1} で 131 mA h g^{-1} の放電容量を示した。充放電サイクル後の対称セルの電気化学インピーダンススペクトロスコピー (EIS) と SEM 測定により、 90°C での電荷移動抵抗の低減とイオン液体電解液中での電極上への緻密な SEI 層の形成が充放電特性の向上に寄与していることが示唆された。*ex-situ* XRD、XPS、XAS 測定では、充放電後に電極材料の変化は認められず、格子サイズの変化がほとんどない充放電機構が考えられる。

第 7 章では、2 ステップ HEBM で調製されたリン化ケイ素-炭素複合材料 (SiP_2/C) の負極特性を、 25 および 90°C で $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ イオン液体電解質を使用して検討している。 SiP_2/C (重量比 70:30) コンポジットは、 SiP_2/C (重量比 80:20) よりも優れた性能を示し、 90°C で 8000 mA g^{-1} のレートで 420 mA h g^{-1} の大容量と 300 サイクル後 65%の容量維持率を示した。 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}[\text{FSA}]-\text{EC}/\text{DEC}$ よりもイオン液体電解質の方が容量とサイクル特性が優れていることが示された。両方の電解質で行われた対称セル EIS テスト ($\text{SiP}_2/\text{C}|\text{SiP}_2/\text{C}$) により、この系における優れた性能は、充放電生成物に存在する P-O-C 結合と緻密で安定な SEI 層 (電解液の分解などによる電極-電解質間に生成する界面相) の形成の相乗効果に起因していることが示された。

以上、リン化物ベースの材料は、高容量 (重量および体積)、長寿命、高速充放電などの優れた性能により、イオン液体を電解質として用いるナトリウム二次電池用負極材料として、きわめて有望であることが示された。



(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、イオン液体を電解質に用いたナトリウム二次電池用リン化合物負極材料の作製法と充放電特性を研究した結果を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. 2段階 HEBM によって調製された CuP_2/C (重量比 80:20) の電気化学的挙動を、 $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ イオン液体電解質 (モル比 20:80) を使用して 25 および 90 °C で検討した結果、100 mA g^{-1} で 595 mA h g^{-1} の高い可逆容量と、8000 mA g^{-1} の高電流密度で 65% (366 mA h g^{-1}) の容量維持率をもつ高いレート特性を示すことがわかった。 *ex-situ* XRD の結果により、充電後の Na_3P の生成と放電生成物のアモルファス化が確認された。
2. リン化バナジウム-リンのコンポジット ($\text{V}_4\text{P}_7/5\text{P}$) は初期サイクルにおいて 25°C でクーロン効率 88%、放電容量 560 mA h g^{-1} 、90°C でクーロン効率 86%、放電容量 738 mA h g^{-1} がそれぞれ得られた。90 °C で 8000 mA g^{-1} の高レートでも 360 mA h g^{-1} の放電容量が得られ、100 サイクル後に 47.2% の容量維持率が達成された。さらに、純粋な V_4P_7 は、25 および 90 °C でそれぞれ 270 および 470 mA h g^{-1} の放電容量と優れたサイクル性能を示した。 *ex-situ* XRD 分析により、 Na_3P 中のリンの可逆的なナトリウム化と脱ナトリウム化、および V_4P_7 相への Na の挿入機構が明らかになった。
3. ニリン化バナジウム (VP_2) には V_4P_7 よりも多くのリンが含まれているが、25 °C で得られる容量は限られたものであった (100 mA g^{-1} で約 50 mA h g^{-1})。しかし、90 °C で Na 容量の大幅な増加が観察された (100 mA g^{-1} で約 250 mA h g^{-1})。この材料は、90 °C で 500 サイクルの充放電後に 102.4% の優れた容量維持率を示し、8000 mA g^{-1} で 131 mA h g^{-1} の放電容量を示した。充放電サイクル後の対称セルの電気化学インピーダンススペクトロスコピー (EIS) と SEM 測定により、90 °C での電荷移動抵抗の低減とイオン液体電解質中での電極上への緻密な SEI 層の形成が充放電特性の向上に寄与していることが示唆された。

以上、イオン液体を電解質として用いた二次電池用のリン化合物負極材料に関する本研究は、系統的かつ詳細に行われており、二次電池をはじめとするエネルギーデバイスへの応用への波及効果が期待される内容であり、エネルギー科学の分野に大きく貢献するものである。

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、令和 2 年 8 月 24 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： 2021 年 9 月 23 日以降