

# 論文内容要旨 (和文)

平成27年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 有機デバイス分野

氏 名 廣瀬 貴一



論 文 題 目 新規炭素被覆SiO負極を用いたリチウムイオン電池の充放電特性に関する研究

高エネルギー密度を有する Li イオン二次電池は小型モバイル機器を中心に発展してきた。近年では、車載用への適用も進むと共に、走行距離をより長くするために、電池の小型化、高容量化技術の開発が期待されている。

高エネルギー密度化に対応する 1 つの候補として、スズ、ケイ素系活物質を用いた高容量負極の検討が行われている。

Li とトポケミカル反応である炭素負極材に対し、合金反応を有するケイ素系負極材は、膨張収縮を伴う繰り返し充放電を行う事で活物質表面の微細化により電池特性が悪化する。

この課題を大幅に抑制した材料として、SiO-C 材が開発され、炭素活物質材と混合した負極電極を用いた電池として商品化されている。

しかしながら市販化された高容量電池は、現在においても、炭素活物質材が主材であり、SiO-C 材は数 w%程度の一部置換で留まっている。

今後、置換量を増やすためにはさらなる充放電サイクル特性の改善を行う必要がある。

これまで SiO-C 材のサイクル特性を改善する方法として、予めリチウムを吸蔵するリチウムブレード法があげられるが、特性が改善するメカニズムが解明されてこなかった。

そこで本研究では XAFS(X 線吸収微細構造法; x-ray absorption fine structure)法・Solid state NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 法を用いて、Si, Li, O の電子状態を評価し、充放電や充放電サイクルに伴う相・構造変化を詳細に調査する事で SiO-C 材の特性改善メカニズムを明らかにし、特性改善手法を設計導入した実電池を用いて電池劣化抑制を実証した。

長期充放電サイクルを行う前に、初回充放電過程における相構造変化を調査した。

$\text{Si}^{4+}$  ( $\text{SiO}_2$ ) は充電初期にリチウムを吸蔵し、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  に変化すると共に、一部は  $\text{Si}^{2+}$  以上、 $\text{Si}^{4+}$  未満の高価数酸化物を形成する事が示唆された。

さらに充電を進めると、 $\text{Si}^{0+} \sim \text{Si}^{2+}$  の低価数酸化物が形成し、最終的に満充電状態で  $\text{Si}^{0+} \sim \text{Si}^{4+}$  すべての相状態を有する事を見出した。

初回放電過程において 0.7 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  をさかいに、低電位側で  $\text{Si}^{2+}$  を中心とした Si-O 化合物が主体的にリチウムを放出し、高電位側では  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の一部または Li を含む低価数酸化物からリチウムを放出し、 $\text{Si}^{0+}$  を生成する事が示唆された。

これまで SiO-C は充電と共に  $\text{Si}^{0+}$  の Si-Li 化合物と  $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{Si}^{4+})$  に代表されるリチウムシリケートに分離し、Li シリサイドが可逆容量、Li シリケートが不可逆容量となる事が報告されてきた。しかし本実験から得られた結果は、0.7 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  以下で低価数 Si-O 化合物が放電を行い、0.7 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  以上で  $\text{Si}^{4+}$  の一部が低価数酸化物と変化する事が示唆され、また変化した低価数酸化物はリチウムの放出脱離を繰り返す事を見出した。

次に負極終止電位が 1.1 V vs. Li/Li<sup>+</sup>となるように電池設計を行い長期サイクル後の相構造変化を確認した。初回放電時、リチウム放出に寄与していた Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> は、充放電サイクルを繰り返す事で、長周期的規則性を有し、リチウム放出し辛い状態になる事を確認した。リチウム放出に寄与しない、比較的安定な状態は少なくとも 200 サイクルまで維持していた。しかしながら 419 サイクル評価を進めた後は不安定な状態を有し、リチウムを放出する事を確認した。

リチウムの挿入、脱離が可能な Si<sup>1+</sup> ~ Si<sup>3+</sup> からなる Si-O 化合物は、可逆性を有するも、充放電を繰り返す事で、Si<sup>2+</sup> より高価数酸化物に変化し、中間価数酸化物が低減、実質的に不均化する事を確認した。

不均化の状態を視覚的に確認するために、La-APT (Laser-assisted atom probe tomography) 法を用いた。Voxel Size (nm) [ 0.5, 0.5, 0.5 ] 内において、ケイ素原子が 40 at% 以上検出された箇所をつないで得られる曲面、Si 等密度面を観察した。

充放電を繰り返し不均化が進むと、バルク内部に島状に点在していた Si が連結し、網目状に肥大化する事を確認した。すなわち、Si (Si<sup>0+</sup>) と Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (Si<sup>4+</sup>) に分かれる不均化反応が生じる。この時、Si (Si<sup>0+</sup>) は短周期的な原子の規則性から、長周期的な規則性へ変化する。不均化現象は、HAADF-TEM 像でも同様に観測され、ケイ素の網目構造と肥大化を確認した。また電気化学的にはケイ素単体電極の放電カーブと類似する形状へと変化した。

放電過程において、0.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup> より低い電位範囲では不均化し辛い事を考慮し、負極終止電位が 0.66 V vs. Li/Li<sup>+</sup> となるように電池設計・評価を行った。

サイクル評価を行った結果、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> は安定し、短周期的な原子の規則性を保持したままの Si<sup>0+</sup> と Si-O 結合を有する低酸化物が Li の挿入・脱離に寄与する事を見出した。

本研究結果からリチウムドープ法を用いる事で電池特性が飛躍的に向上する原因を以下にまとめる。

リチウムドープ法を用いた SiO-C 負極の初回効率改善は、電池放電時の負極終止電位を下げる事ができる。すなわち SiO-C がより不均化 (Si 化) し辛い条件 (0.7V vs. Li/Li<sup>+</sup> 以下の電位範) で充放電を繰り返す事が可能となり、活物質の劣化を大幅に抑制した結果、電池特性を飛躍的に向上させる事を実証した。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 30 年 2 月 7 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

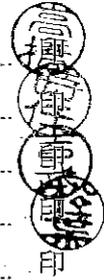
主査 高橋 辰宏

副査 時任 静士

副査 吉武 秀哉

副査 松葉 豪

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学 専攻 有機デバイス 分野		氏名 廣瀬 貴一
論文題目	新規炭素被覆 SiO 負極を用いたリチウムイオン電池の充放電特性に関する研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 30 年 1 月 29 日～ 平成 30 年 2 月 7 日
論文公聴会	平成 30 年 2 月 7 日	場所	工学部 11 号館未来ホール (11-201)
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 30 年 2 月 7 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
<p>本論文は、リチウムイオン二次電池 (LIB) の容量向上に寄与する炭素被覆 SiO 負極材に関して、充放電メカニズム、充放電サイクルに伴う劣化メカニズムを解明し、劣化抑制機構を導入した電池を用いて高容量、高寿命特性を実現したもので、計 9 章から構成されている。その概要と審査結果について下記に示す。</p> <p>第 1 章は、研究背景と本論文の目的を記載している。炭素負極材から Si 系材料の開発経緯、また Si 系材料の課題・特徴を述べている。種々ある材料から課題克服可能な SiO 材に注目し研究概要を整理している。</p> <p>第 2 章は、SiO の作製方法、また絶縁物である SiO を電池材として使用可能な特性を付与するために CVD 法を用いた炭素被覆 SiO の作製方法を中心に記載している。</p> <p>第 3 章は、炭素被覆 SiO の構造・電気特性、具体的には炭素被覆層部分の構造・電気特性と SiO 粒子部分の構造を詳細に述べている。</p> <p>第 4 章は、炭素被覆 SiO 単体電極を作製し、XRD、固体 NMR を用いて充放電過程における構造変化を定性的に捉えており、Si 材と比較し反応メカニズムが異なる事を記述している。またアトムプローブ法を用いて炭素被覆 SiO 粒子内部の 3 次元解析を行い、Si と O 分布状態の可視化に成功している。</p> <p>第 5, 6 章は、XAFS 法を用いて、非晶質構造を有する炭素被覆 SiO や Li の吸蔵脱離に伴う相構造変化を各原子別に解説しており、特に放電電位 0.7V vs. Li/Li<sup>+</sup> が相構造変化の境界点である事を見出している。</p> <p>第 7, 8 章は、前章までに得た知見を使い、劣化抑制機構を導入した実電池を作製し高容量、高寿命を実現している。</p> <p>第 9 章は、総括すると共に、LIB のさらなる発展において学術領域からの寄与をのべ、本論文をまとめている。</p> <p>以上の事から、本論文は工学における学術的探究と有機デバイスの実用化への貢献という観点から、博士 (工学) の学位を授与するに十分であると判断された。また、本研究成果は、学術論文 (3 報掲載済み) と国際会議発表 (1 件)、招待講演 (1 件) によってまとめられており、当該専攻の審査基準も満たしている。以上を総合的に判定し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判定した。なお本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、45 分の学位論文内容の口頭発表および 30 分の質疑応答により実施した。発表では、研究の背景・目的について述べ、その後具体的な材料作製方法、絶縁物から電池材料への転換方法、充放電/劣化メカニズムを解明するためのアプローチについて説明した。実際に得られた知見を元に、劣化抑制機構を導入した実電池を作製し、実証する事ができた。質疑応答では、作製した材料の特徴や、相変化の様子、今後の展望について質問があった。これに対し申請者は適切かつ具体的に回答した。その結果、博士 (工学) として必要とされる専門知識および研究遂行能力を十分に備えているものと判断し、最終試験を合格とした。</p>			