

氏名	なが お やす たか 長尾 恭 孝
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第171号
学位授与年月日	平成17年 3月18日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	リチウムイオン電池用酸化物系負極の創製と電極反応機構の解明
学位論文審査委員	(主査) 江坂亨男 (副査) 坂口裕樹 丹羽幹

## 学位論文の内容の要旨

### 概要

我々が普段使用している携帯用電気電子機器は、毎日の生活に欠かせない存在となってきている。そのような電気電子機器は、近年急激に高性能化されてきており、結果としてそれらの消費電力は大幅に増加してきている。しかしながら、電力源として使用されている二次電池の放電容量は、それと歩調を合わせて増大してきているとは言い難い。さらに、新しい高容量二次電池も出現していない。そのため、今後新たに開発された多機能の電子機器に対し、既存の二次電池は十分な電力を供給することができなくなることが懸念されるようになった。リチウムイオン二次電池の場合では、現在負極材料として実用化されている炭素系材料を、金属リチウムと置き換えることで、その放電容量を最大にすることが可能となる。ところが、反応性が高く、充電時に樹枝状結晶を形成する金属リチウムをそのまま用いることは、現時点では安全性の確保が困難である。そこで、炭素以外でリチウムと可逆的にかつリチウム電位に近い卑な電位で反応できるような材料が世界中で研究されている。本論文は炭素系負極材料よりも圧倒的に容量の大きな酸化物材料に注目し、酸化物が抱える欠点を克服し、これを負極材料に用いた新規リチウム二次電池用負極を開発することを目的とした研究をまとめたものである。

### 要旨

第1部では、リチウム二次電池用酸化物負極材料  $\text{SiO}$  の結晶構造および電極反応機構を中性子弾性散乱によって調査した。この  $\text{SiO}$  は、高容量負極材料として最近注目されているが、リチウムとの反応機構が知られていないのみならず、それ自体の性質や結晶構造が完全に知られていない物質である。この実験から、 $\text{SiO}$  の結晶構造はシリカガラス ( $\text{SiO}_2$ ) と同様の  $\text{SiO}_4$  四面体マトリックス中にシリコンクラスターが微分散している構造であることがわかった。そして電極反応は、

一部のリチウムが  $\text{SiO}_4$  四面体マトリックスの酸素と反応しているものの、主たる反応はシリコンクラスターとリチウムとの反応であることが分かった。

$\text{SiO}$  負極はサイクル安定性に乏しいことが既に報告されているが、第一部の結果より、それは  $\text{SiO}$  が抱える本質的な問題ではない、すなわち、電極の作製方法を最適化することによってサイクル安定性を改善できると判断された。第二部では、新たな電極作製法であるガスデポジション (GD) 法を用いて  $\text{SiO}$  負極を作製し、そのリチウム二次電池負極特性の評価を行った結果について述べている。GD 法はこれまで電池用の電極作製法として用いられていなかったが、本実験で初めてリチウム二次電池用の電極作製に適用し、さらに、その電極の特性を調べた。結果として、原料の  $\text{SiO}$  に導電材 (Cu 粉末) を加えて GD 法で作製した  $\text{SiO}/\text{Cu}$  電極は、従来の結着剤を用いる手法で作製した電極と比較して、大きな放電容量で優れたサイクル安定性を示すことが分かった。また、この実験により、GD 法がリチウム二次電池用の酸化物負極作製方法として大変有望であることが明らかになった。

第三部では、酸化物負極材料の実用化を妨げる要因の一つである、初期充放電サイクル (1 サイクル目) における容量可逆性の問題を克服するための研究について述べている。ほとんどの酸化物負極材料においては、1 サイクル目の充電時に電気化学的に挿入されたリチウムが母体を構成する酸素と反応して安定な  $\text{Li}_2\text{O}$  が生成することが、低い容量可逆性の原因となっている。そこで、酸化物材料に対して機械的にリチウムを添加し、あらかじめ  $\text{Li}_2\text{O}$  を生成させておくことで容量可逆性を向上させることを試みた。第二部までは、負極酸化物として  $\text{SiO}$  を用いてきたが、この第三部では一酸化スズ ( $\text{SnO}$ ) を用いた。そして、この  $\text{SnO}$  と適量のリチウムをあらかじめメカニカルリング法により反応させておくことで、充放電 1 サイクル目においてほぼ 100% の容量可逆性を達成できることが示された。さらにこの方法では、母体を還元して余ったリチウムは母体中で  $\text{Li-Sn}$  合金を生成し、そのリチウムもまた充放電反応に寄与できるということが見いだされた。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、現在の炭素系材料の代わりに酸化物材料をリチウム電池の負極として使用する場合、どの程度酸化物が抱える欠点が克服でき、また電池性能が向上するかを検討したものである。

まず  $\text{SiO}$  に注目し、このものの結晶構造および電極反応機構を中性子弾性散乱によって調査した。その結果、 $\text{SiO}$  はシリカガラス ( $\text{SiO}_2$ ) と同様の  $\text{SiO}_4$  四面体マトリックス中にシリコンクラスターが微分散している構造であること、またその主たる電極反応はシリコンクラスターとリチウムの反応であることを見いだした。

次に電極作製法としては新規なガスデポジション法を用いて  $\text{SiO}$  負極を作製し、そのリチウム二次電池負極特性の評価を行った。その結果、この方法で作製した  $\text{SiO}$  電極は、従来の結着剤を用いる手法で作製した電極と比較して大きな放電容量をもち、また優れたサイクル安定性を示すことを明らかとした。

更に酸化物負極材料の所期充放電サイクルにおける容量可逆性の問題を克服するために、酸化

物材料に対する機械的リチウム添加を試み、ほぼ 100%の容量可逆性を達成できることを示した。

以上の内容は、この分野の学術水準を高めたものと認められる。従って当該論文は博士学位論文として十分な内容を持っていること判定する。