

(様式2)

## 学位論文の概要及び要旨

氏名 木村 優太 印

題目 Research on Improving Performance of Silicon Based Anode for Lithium Ion Batteries  
(リチウムイオン電池用ケイ素系負極の高性能化に関する研究)

### 学位論文の概要及び要旨

本研究ではリチウムイオン電池用シリサイド/ケイ素コンポジット負極の高性能化を試みた。本論文はその研究をまとめたものであり、三章から構成されている。

緒論では、本研究の背景と目的を述べている。

第一章では、シリサイド/ケイ素 (Si) コンポジットのシリサイドとケイ素の位置関係が電極特性に及ぼす影響を評価した結果を述べている。Siは $3600 \text{ mA h g}^{-1}$ の理論容量を有することから、リチウムイオン電池 (LIB) 用高容量負極として大変魅力的であり実用化の気運が高まっている。しかしながらSiはリチウム (Li) 吸蔵の際に大きく膨張し甚大な応力が発生することと硬くて脆いことが相まって微粉化が引き起こされ、電極が崩壊してしまう。これに加えて低い電子伝導性や乏しい $\text{Li}^+$ 伝導性などの欠点も抱えている。そのため、Si電極は初期容量こそ高いもののサイクル安定性に乏しい。このようなSi電極の乏しい性能を改善するために、当研究室では金属ケイ化物 (シリサイド) とのコンポジット化を試みてきた。また、シリサイドが (1) Siからの応力緩和に適した機械的性質, (2) 高い電子伝導性, (3) 適度なLi拡散能, (4) 高い熱力学的安定性, の4つの性質を具備していると良好な性能を得られることも明らかにしてきた。本研究では溶解・析出法によりコンポジット内のSi相とシリサイド相の位置関係の異なるシリサイド/Siコンポジットを作製した。電極特性を評価した結果、Siマトリックス相中にシリサイドが分散した組織が形成されていると優れたサイクル安定性が得られた。これはSiがシリサイドに拘束されることなく膨張可能であり、シリサイドにかかる応力も小さくなることからコンポジット粒子の崩壊が抑制されるためであると推察した。シリサイド/Siコンポジットの特性改善の指針として、シリサイド相とSi相の位置関係を制御することが重要であることを明らかにした。

第二章では、 $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{Si}_2$ /Siコンポジット電極のLIB負極特性を評価するとともにシリサイド組成とコンポジットの組織変化の関係性を調べた。これまでに当研究室では3元系シリサイド ( $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{Si}_2$ ) を合成することによるシリサイド物性の調整を試みてきた。3元系シリサイドを構成する合金系の条件として次の2点があるのではないかと推察した。

- ①シリサイド ( $\text{ASi}_2$ ,  $\text{BSi}_2$ ) の結晶構造が同じである
- ②AとBの原子半径が近い

上記の方針で3元系シリサイドを構成する合金系の探索を実施した結果、 $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{Si}_2$ を発見してきた。そして、 $\text{CrSi}_2$ 中のCrをVで置換することで3元系シリサイド ( $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{Si}_2$ ) を作製し、V置換量の異なる  $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{Si}_2/\text{Si}$  コンポジット電極のLIB負極特性を評価してきた。その結果、V置換量によって特性が変化し、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$  コンポジット電極が最も良好なサイクル安定性を示すことを報告してきた。これまでの評価は活物質のみから構成されるガスデポジション電極を用いて得られたものであったが、本研究ではコンポジット材料の実用化を強く意識してLIBの電極作製方法に近い合剤電極にて電極特性を評価した。その結果、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$  コンポジットが合剤電極においてもガスデポジション電極の場合と同様に最も良好なサイクル寿命を示し、 $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{Si}_2/\text{Si}$  コンポジットが実用性の高い材料であることを確認した。また、V置換量によってシリサイドの硬さが変化し、硬いシリサイドは充放電後も崩壊しないことを明らかにした。そして、コンポジット化するシリサイドに必要な機械的性質として硬さも重要であることを見出した。

第三章では、さらなるサイクル安定性向上に向けた $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$  コンポジットの組織微細化の効果について述べている。メカニカルグライディング処理 (MG処理) を $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$  コンポジットに対して施すことによりコンポジット中のSi相を非晶質化した。また、この処理により数100 nmに微細化されたシリサイド相がSi相中に微細に分散した組織を形成した。その結果、MG処理した $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$  コンポジット電極はサイクル安定性が顕著に改善し、充放電後の電極崩壊が抑制されることを確認した。これはSiの非晶質化によるLiが等方的に吸蔵されるようになったため、および $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2$  がSi相へナノサイズレベルで高分散されたことによりコンポジット化の効果が最大限に得られたためであると結論づけた。さらに、MG処理と電解液への被膜形成添加剤を組み合わせることによりサイクル安定性がさらに向上することも確認した。

結論では、本研究で得られた結果および知見についてまとめている。