

(様式2)

学位論文の概要及び要旨

氏 名 廣野 友紀 印

題 目 Invention of Silicon Oxide-Based Anode Materials for Rechargeable Batteries
(蓄電池用酸化ケイ素系負極材料の創製)

学位論文の概要及び要旨

本論文は、蓄電池用酸化ケイ素系負極材料の創製、ならびにその優れた負極特性のメカニズムの解明を目的として行った研究をまとめたもので、三章から構成されている。

緒論では、本研究の目的と概要を述べている。

第一章では、低コストであるメカニカルミリング法を用いて酸化ケイ素 (SiO_x) に第三元素 (Al, B, Sn) を添加した活物質を作製し、それらのリチウムイオン電池負極特性を評価した結果を述べている。 SiO_x はSiと SiO_2 との混合相からなり、クラスター状のSiが網目状の四面体 SiO_4 中に微分散した構造を有する。 SiO_x は次世代リチウムイオン電池用負極材料として実用化されており、現行の黒鉛負極よりも高い理論容量を示すが、絶縁性の SiO_2 を含有しているため電子伝導性に乏しい課題がある。充放電は主に微結晶Si相と Li^+ との反応で進行するが、 SiO_2 マトリックスが Li^+ のSi相への供給を阻害している。そのために、Si相と Li^+ との反応が局所的に起こり大きな膨張が生じ電極が崩壊してしまう。そこで本研究では、 Li^+ のSi相への供給を容易にするために、第三元素を SiO_2 マトリックス中に分散させることで活物質の電子伝導性の改善を図り、それにより Li^+ との反応性および Li^+ 拡散性を高めることを検討した。充放電試験の結果、特に、BもしくはSnを SiO_x に添加した場合に、第三元素未添加のものよりも優れたサイクル寿命が得られた。この要因調査のため、試料の電気抵抗率を測定したところ、第三元素の添加により電子伝導性が改善されていることを確認した。また、X線回折 (XRD) や透過電子顕微鏡 (TEM) を駆使して詳細な構造解析を行ったところ、期待した通り、微結晶Siが非晶質的な SiO_2 マトリックス中に分散し、かつ、第三元素は微結晶Si相ではなく SiO_2 マトリックス中に存在していることを明らかにした。さらに、第三元素を添加した SiO_2 だけからなる電極を作製しサイクル試験を実施した結果、BもしくはSnの添加により SiO_2 マトリックスの Li^+ との反応性および Li^+ 拡散性が向上することも確認した。これらの結果から、 SiO_x 中の SiO_2 マトリックスがより均一に Li^+ を吸蔵-放出できるようになることで、微結晶Si相への Li^+ 供給が均一化され局所的な体積変化が生じに

くい構造となったために電極の崩壊を軽減できたものと推察される。

第二章では、特に良好な負極特性を示したSn添加SiO_xに着目し、そのSn添加量がSiO_x電極の充放電特性に与える影響を調べた結果をまとめている。1-5 wt.%の範囲で添加量を変えたところ、3 wt.%の場合に最も優れたサイクル寿命を示すことがわかった。充放電曲線の解析結果より、添加量が少ない場合（1 wt.%）は、リチウム濃度が高く体積変化の大きいLi_xSi相（x=3.75）が形成されていた。この電極の表面を電子顕微鏡で観察したところ、多数の大きなクラックが発生していることを確認した。この添加量では上述のような効果は十分に現れず、電極が崩壊し容量衰退を招いたと考えられる。一方、サイクル特性に優れる3 wt.% Sn添加SiO_xの場合、リチウム濃度が低く体積変化の小さいLi_xSi相（x=2.00）のみが形成されていた。また、その電極表面には1 wt.%添加の場合に確認されたような大きなクラックの発生はなく、電極構造を維持していることが明らかになった。一方、それ以上に添加量を増やそうとしてもSiO₂マトリックス中にSnを取り込ませることができなかった。このように、Sn添加量の最適化を行うとともに、Sn添加が電極崩壊を抑制するメカニズムを考察した。

第三章では、ナトリウムイオン電池用負極材料としてのSn添加SiO_xの適用の可能性について検討した結果を述べている。充放電サイクル特性の評価において、Snを3 wt.%添加したものが、現行のハードカーボン負極を上回る放電容量を長いサイクルにわたって維持することがわかった。同じ材料であるSn添加SiO_xがリチウムイオン電池用負極のみならずナトリウムイオン電池負極にも適用できることを見出した。

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。