

(続紙 1)

京都大学	博士 (工 学)	氏名	武澤 秀治
論文題目	Study on amorphous SiO_x film anode prepared by reactive evaporation for lithium-ion batteries (反応性蒸着法で作製したリチウムイオン電池用非晶質 SiO_x 薄膜負極に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、次世代リチウムイオン電池用負極材料として期待されている酸化ケイ素について、反応性蒸着法により薄膜化し、その電気化学特性を調べた研究をまとめたものであり、序論および5章で構成されている。</p> <p>序論では、環境負荷低減のためには、リチウムイオン電池の高容量化が必要であることを示し、そのためには負極の容量を向上させる必要性を示している。次に、リチウムイオン電池の負極材料を俯瞰することにより、ケイ素が次世代リチウムイオン電池用負極材料として適していることを明確にし、その課題を示すことにより、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章では、O_2 ガス流量を制御した真空環境下における Si の電子ビーム蒸着により、表面粗化 Cu 集電体上に x 値の異なる SiO_x 膜について、その構造および電気化学特性を調べている。x 値によらず結晶性はアモルファスであり、その微細構造は Si と SiO_2 の混合物ではなく、Si^{2+} と O^{2-} が連続的にランダムに結合したものに近いことを見出している。また、初回の充放電容量と x 値との相関関係を見出し、異なる x 値に対する SiO_x の充放電反応を明らかにしている。また、Li_2O およびケイ酸リチウムからなる不活性相に加え、活性相である Li-Si 合金の一部が放電されず不可逆容量の新たな要素になることも明確にしている。x 値が大きくなるほど、SiO_x 中の活性相は優れた電気化学特性を示すことについても明らかにしている。</p> <p>第2章では、第1章で明らかとなった不活性相の機能に加え、サイクル特性に対する不活性相の効果を調べている。異なる x 値 ($x = 0.17, 0.68, 1.02$) に対して面積あたりの膨張量を等しくするため、可逆容量を揃え、サイクル前後の各電極の状態変化を分析した。その結果、$\text{SiO}_{0.17}$ ではサイクル後に活性相の電氣的孤立につながる電極構造の顕著な劣化、すなわち、活物質の割れ、Cu 基板の破壊、Li-Si 合金の酸化などが観測された。一方で、$\text{SiO}_{0.17}$ に比べ 11 倍の不活性相を含む $\text{SiO}_{1.02}$ では 30 サイクル後に 98% の容量維持率を示し、$\text{SiO}_{0.17}$ で見られた電極構造の劣化は観察されなかった。この結果から、不活性相が Si の体積変化を緩和する大きな効果をもつことを明らかにしている。</p> <p>第3章では、SiO_x 中の不活性相が Li-Si 合金と電解液との副反応抑制に及ぼす効果を調べている。カーボネート系電解液中でサイクルされた x 値の異なる SiO_x の表面を分析した結果、初期に形成されるリチウムアルキルカーボネート、Li_2CO_3、Li_2O を主体とした表面被膜 (SEI) はサイクル後に少し厚くなるが、その成分は x 値によらないことがわかった。不活性相を多く含む $\text{SiO}_{1.02}$ ではサイクル前後においてバルク組成はほとんど変化しなかった。また、Si の充電状態を反映する $\text{Si}2p$ スペクトルのピークシフトが x 値と相関することから、副反応の程度は不活性相の量と関係していることを明確にしておき、副反応抑制に有効とされる SEI よりもむしろ、Li-Si とナノコンポジット化した不活性相が Li-Si と電解液との副反応を抑制する支配因子であることを示している。</p>			

第4章では、高容量かつ可逆性の高い SiO_x 膜負極について検討している。充電終止電位を Li 金属基準で 0.2 V に制限した $\text{SiO}_{0.17}$ は、0.005 V までフル充電した場合に比べ可逆性が改善し、フル充電した $\text{SiO}_{0.68}$ とほぼ同じサイクル特性を示すことがわかった。しかし、前者の負極のエネルギー密度は、充電電位の制限による平均放電電位の上昇および比容量の低下によって、後者に比べて 18% 低くなった。したがって、予め不可逆容量を補填する必要があるものの、高容量と可逆性をするためには適正な x 値を選択することがより好ましい手段であることを明らかにしている。

第5章では、Li 補填された SiO_x 膜負極（PL- SiO_x , $x = 0.17, 0.68, 1.02$ ）とリチウムニッケル酸化物正極（NCA）を組合せたフルセルの電池性能を調べている。 x 値の異なる SiO_x 膜表面に Li 金属を蒸着させることで固相反応によってロスなく Li が吸蔵され、不可逆容量が解消されることを見出している。また、NCA/PL- $\text{SiO}_{1.02}$ セルでは 487 サイクル後の容量維持率は 78% と高いことを示している。以上の結果から、PL- $\text{SiO}_{1.02}$ 膜負極が非常に高い耐久性を持ち、次世代 LIB の負極として有望であることを明らかにしている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、次世代リチウムイオン電池用負極材料として期待されている酸化ケイ素について、反応性蒸着法により薄膜化し、その電気化学特性を調べた研究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. 非晶質 SiO_x 薄膜電極を作製し、その構造、充放電メカニズムおよび可逆性と活性相との相関性を調べている。微細構造は Si と SiO_2 の混合物ではなく、 Si と O が連続的にランダムに結合したものであることを見出している。また、 x 値が大きくなるほど、 SiO_x 中の活性相は優れた電気化学特性を示すことを明らかにした。

2. SiO_x 中の不活性相に着目し、不活性相が増えるほど、電極構造を安定化させることができ、 Si と Li の合金化に伴う体積変化を緩和させることが可能であることを見出した。

3. 非晶質 SiO_x 薄膜電極上での電解液との反応性について検討している。その結果、初回充電時に形成される表面被膜の主成分は x によらず、リチウムアルキルカーボネート、 Li_2CO_3 、 Li_2O であることを示し、この副反応は SiO_x 中の不活性相を増やすことにより抑制できることを見出した。

4. 非晶質 SiO_x 電極の高い可逆性と高容量化を両立させるために、充電反応の電位を制御し、また、 x 値の最適化を検討している。その結果、充電電位を Li 金属基準で 0.2 V までに抑えることにより、高いサイクル特性を示すことを見出している。また、 x の値を低くすることにより、高容量化も同時に達成できることを示した。

5. 非晶質 SiO_x 電極の副反応をあらかじめ抑制するために、 Li をプレドーブし、この電極と正極材料を組み合わせ、高い容量を示す電池を構築している。 x の値を 1 に近くすることにより、高容量と良好なサイクル特性を示すリチウムイオン電池を作製できることを見出した。

以上、本論文では、次世代リチウムイオン電池負極として期待されている非晶質 SiO_x について、薄膜電極の作製手法を確立し、電気化学特性を基礎的に調べることにより、従来の課題であった容量とサイクル特性向上の設計指針を明確にしており、新規な学術的知見をともなっている。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年8月10日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。