

氏 名	たむらのゆき 田村 宣之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2866 号
学位授与の日付	平 成 19 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Microstructure and Phase Structural Properties of Sn-based Electrodes for Lithium Ion Batteries (リチウムイオン電池用スズ合金負極の微細構造と相構造に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 平 尾 一 之 教 授 横 尾 俊 信 教 授 田 中 勝 久

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、新しい構造のリチウムイオン電池用スズ及びスズ合金電極において、その微細構造と相構造の関係を明らかにし、それらが電気化学特性に与える影響についての知見をまとめたものであり、緒言、総括と本論六章から構成されている。緒言及び総括では、スズ及びスズ合金を活物質とした電極の構造と電気化学特性に関する研究背景、及びその可能性について述べるとともに、本研究の意義と目的、本論文の結果の概要を述べている。

第一章では活物質のスズと集電体の銅の密着性に着目し、スズを銅箔にめっきした薄膜電極を作製してその構造と電気化学特性を評価している。この電極では、活物質のスズ層と集電体の間に $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 中間層が形成され、従来のコーティング法で作製した電極よりも活物質が集電体に強く密着することを見出し、従来の電極構造では得られなかったスズの理論容量 $994\text{mAh/g}$ の充電容量と、 $900\text{mAh/g}$ 以上の放電容量が得られることを実証している。一方、サイクル特性は、銅箔の表面形状に関係なく2サイクル目以降で放電容量が大幅に低下することから、薄膜化による密着性の向上はスズ電極の初期特性の改善にとどまることを明らかにしている。

第二章では、薄膜化によって高められたスズと集電体の密着性をさらに高めてサイクル特性を改善するために、スズめっき電極を熱処理した電極を作製し、その構造と電気化学特性を評価している。この電極では、厚さ方向に $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 、銅箔とスズ濃度が階段状に減少して銅濃度が増加する組成傾斜構造が形成されていることを見出し、リチウムを完全に充放電する条件において、 $900\text{mAh/g}$ 以上の初期放電容量と10サイクルにわたり $800\text{mAh/g}$ 以上の放電容量が得られることを実証している。この電極において $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ が主活物質であることを見出し、その充放電時の体積変化がスズに比べ小さく、また $\text{Cu}_3\text{Sn}$ が $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ と銅箔の密着性を高めることがサイクル特性の改善に寄与することを明らかにしている。

第三章では、集電体の表面形状に着目し、第二章で用いた表面の粗い銅箔に代えて表面の平滑な銅箔を用いた電極を作製し、その構造と電気化学特性を評価している。この電極は表面の粗い銅箔を用いた電極と同じ組成傾斜構造からなることを見出し、同様の初期充放電反応、初期充放電容量が得られるものの、サイクル特性が劣ることを明らかにしている。この違いは、表面の粗い銅箔上でのみ、初期充放電中にその表面凹凸に沿って柱状の活物質が自己形成される点にあることを見出している。柱状の活物質が形成されることにより、2サイクル目以降の充放電時に活物質内に生じる応力が柱間の隙間によって緩和されるため、活物質の微粉化が進まず、また活物質と集電体の密着性が保たれ、サイクル特性が改善されるというメカニズムを提案している。

第四章では、スズが銅と化合しない場合は集電体表面が粗くても柱状の活物質が形成されないことに着目し、銅の代わりにコバルトを用いた、スズ-コバルト合金をめっきした電極を作製し、その構造と電気化学特性を評価している。この電極では、表面の粗い集電体上でのみ、初期充放電中に柱状構造と同様の島状の活物質が形成することを見出している。またこの結果から、柱状や島状の微細構造の形成には、集電体の表面粗さだけでなく活物質の延性や脆性といった機械的特性の適正化が必要であることを示している。島状構造をもつ電極では、過去のスズ合金電極ではほとんど得られていないスズの理

論容量の約60%の初期放電容量が得られ、20サイクル後もその容量が得られることを実証している。

第五章では、スズ-コバルト合金めっき電極の充放電サイクル中の容量変化に着目し、電極構造の変化と容量の関係について検討している。この電極は4段階の容量変化を示し、2段階の相構造変化および活物質の形状変化と関係することを示している。活物質は初めアモルファスで、充放電によりfcc構造の金属コバルト粒を形成しながら新たな相構造に変化し、それが安定にリチウムを充放電することを見出している。一方、充放電により活物質の表面積が徐々に大きくなることを見出し、その結果、活物質が活性化されて充放電容量が増加することを明らかにしている。またX線吸収微細構造スペクトルと磁化特性の解析に基づき、充放電中に形成する金属コバルトが電極中のコバルトの約50%であることを明らかにしている。

第六章では、第五章で得られた新しい相構造の電極が安定にリチウムを充放電すること、またその相変化の際に約50%のコバルトが金属として析出することに着目し、コバルト量が半分のスズ-コバルト合金めっき電極を作製し、その構造と電気化学特性を評価している。この電極の初期放電容量はスズの理論容量の67%、初期充放電効率は91%と第五章の電極より初期特性が優れることを実証している。この電極は第五章で得られた新しい相構造において、ナノオーダーのリチウム活性の高いアモルファス相が活性の低い結晶相に囲まれて分散していることが見出され、結晶相がアモルファス相の体積変化の影響を緩和することでアモルファス相が安定にリチウムを充放電することを明らかにしている。第五章の電極と比較してこの電極の方が活物質と集電体の密着性に優れ、サイクル特性に優れることを見出し、充放電に先立ってこの相構造を形成することがサイクル特性の改善に寄与することを明らかにしている。

以上、本研究は、リチウムイオン電池用スズ合金電極の新しい構造を提案し、その微細構造と相構造の関係を解明し、それらが電気化学特性に与える影響を明らかにした点において学術的意義をもつばかりでなく、その構造がスズ合金電極の高容量、小さい初期不可逆容量、安定なサイクル特性の全てをリチウムを完全に充放電する条件において同時に可能にし、リチウムイオン電池の高容量化、高エネルギー密度化の可能性を示した点において工学的意義も大きいと考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、スズおよびスズ合金を活物質としたリチウムイオン電池用電極の構造を詳細に検討し、その構造が電気化学特性に及ぼす影響について述べたものである。特に、リチウムを完全に充放電する条件において、小さな初期不可逆容量と安定なサイクル特性の両立を可能にする新しい電極を提案し、その微細構造と相構造の関係を明らかにしている。本研究で得られた成果は以下のとおりである。

- めっき法でスズを銅箔上に形成することにより、従来の塗布法に比べスズと銅箔の密着性を高め、スズがリチウムを完全に充放電することを可能にし、小さな初期不可逆容量と理論容量の放電の両立性があることを実証している。さらに電極を熱処理すると、厚さ方向にスズ濃度が階段状に減少し、銅濃度が増加するといった組成傾斜構造がサイクル特性を飛躍的に改善することを見出している。この構造は、集電体に近いほど充放電に伴う活物質の体積変化が小さくなるため、活物質と銅箔の密着性を高め、サイクル特性の改善に寄与することを明らかにしている。
- 熱処理したスズめっき電極の銅箔表面に凹凸を設けると、充放電に伴って活物質が $\mu\text{m}$ オーダーで柱状構造を自己形成し、サイクル特性が改善されることを見出している。この構造は、柱間の隙間が充放電に伴う活物質の体積膨張を吸収し、活物質間および活物質-銅箔界面にかかる応力が低減されるため、活物質と銅箔の密着性を高め、サイクル特性の改善に寄与することを示している。また、この構造は熱処理しないスズめっき電極では得られないが、スズ-コバルト合金めっき電極では得られるため、合金化によるスズの機械的特性の改善が柱状構造形成の要件であることを明らかにしている。
- 柱状構造をもつスズ-コバルト合金めっき電極は、スズめっき熱処理電極より優れたサイクル特性を示すことを見出している。コバルト20wt%の電極は、サイクル中に約50%のコバルトが金属として析出しながら相構造を変化させることを、X線吸収端微細構造スペクトルと磁化特性の解析に基づいて明らかにしている。そしてコバルトを8wt%にすると、金属コバルトの析出を伴うような大きな相変化は起こらず、20wt%の電極よりも優れたサイクル特性を示すことを見出している。この電極はスズ単体相とスズ-コバルトの準安定金属間化合物相がnmオーダーで複合化された相構造をもつので、スズ単体相の充放電に伴う体積変化が準安定相に吸収されることで構造の劣化を防ぎ、サイクル特性の改善に寄与することを示し

ている。

以上、要するに、本論文は、新しい構造のリチウムイオン電池用スズ合金電極において、その微細構造と相構造の関係、およびそれらが電気化学特性に与える影響に関する知見をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。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19年7月30日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。