

(論文内容の要旨)

本論文はリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化を目指し、従来の炭素材料(理論容量: 372 mAh g^{-1})とは異なる負極材料の開発を目指して新規合金および酸化物の充放電反応を詳細に調べている。スズ合金薄膜およびオキシ水酸化鉄薄膜の作製法を開発し、これら薄膜とリチウムドーピングシリコン酸化物微粒子を電極として用いて電気化学的反応を調べた研究成果をまとめたもので、序論および5章から構成されている。

序論では、従来の合金および酸化物負極の充放電反応と課題について概説し、それらと関連する先行研究に関してまとめるとともに、本研究の意義と目的を述べている。

第1章ではスズ-アンチモン-コバルト合金薄膜をエレクトロプレーティング法によって作製する方法を新規に開発し、作製した薄膜を電極に用いて電極組成とリチウム挿入・脱離反応との関係を調べている。その結果、エレクトロプレーティング法に用いる水溶液中の塩化アンチモンと酒石酸ナトリウムの組成が合金組成に大きな影響を与えることを見出している。また、その薄膜の組成がスズ 75.4%、アンチモン 6.5%、コバルト 18.1%の薄膜電極は 380 mAh g^{-1} の初期放電容量とその後のサイクルで 580 mAh g^{-1} の大きな放電容量を示すことを明らかにしている。

第2章では、リチウム-ナフタレン錯体溶液を用いた化学溶液法によってシリコン酸化物にリチウムをドーピングできることを見出し、この方法で作製したリチウムドーピングシリコン酸化物を電極にしてリチウム挿入・脱離反応を調べている。その結果、シリコン酸化物にリチウムをドーピングすることによって開回路電位は $0.21 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 付近で一定の値を示し、初期サイクルにおける充放電反応の不可逆容量を著しく低減できることを示している。

第3章では、第2章で検討したリチウム-ナフタレン錯体溶液を用いてリチウムをドーピングする反応の過程を詳細に検討することを目指し、チタン酸リチウムをモデル電極として用いて、この電極へのリチウムドーピングの速度を調べている。その結果、ドーピング反応の進行度は反応時間の平方根に比例し、拡散支配で進行することを見出している。さらに、ドーピング反応の溶媒にメトキシブタンおよびジメトキシエタンを用いて溶媒の影響を検討している。

第4章では、オキシ水酸化鉄薄膜を液相析出(LPD)法によって作製する方法を開発し、作製した薄膜を電極としてリチウム挿入・脱離反応を調べている。 $3.04 \sim 1.65 \text{ V vs. Li/Li}^+$ の範囲の放電容量は、 0.05 C 率の低レート放電では 260 mAh g^{-1} の容量が得られ、さらに、 10 C 率の高レート放電でも低レート放電の約 70% の容量が得られ、高いレート特性を示すことを見出している。

第5章では、LPD法によって作製したオキシ水酸化鉄薄膜電極について、さらに低電位における充放電挙動を調べている。その結果、電位範囲を $3.04 \sim 0.00 \text{ V vs. Li/Li}^+$ の範囲で充放電すると最初のサイクルでは 864 mAh g^{-1} の放電容量が得られ、その後のサイクルでは 700 mAh g^{-1} の安定な容量を示すことを見出している。また、X線光電子分光法やX線回折を適用してリチウム挿入過程を調べ、挿入反応は $3.04 \sim 1.65 \text{ V vs. Li/Li}^+$ の範囲ではトンネル型結晶構造を維持したままオキシ水酸化鉄リチウムの鉄イオンが2価に還元される反応が進行し、 $1.65 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 以下の電位範囲では鉄イオンが0価にまで還元される反応が部分的に進むとともに結晶のアモルファス化と表面の皮膜形成反応が進行することを見出している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文はリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化を目指して、負極材料として従来の炭素材料(理論容量: 372 mAh g^{-1})よりも高い容量が期待される負極である新規の合金および酸化物負極を詳細に検討している。スズ合金薄膜ならびにオキシ水酸化鉄の薄膜を作製するとともに、リチウムドーブシリコン酸化物微粒子の充放電反応を詳細に調べた研究成果をまとめたもので、序論および5章から構成されている。

第1章ではスズ-アンチモン-コバルト合金薄膜をエレクトロプレーティング法によって作製できることを見出し、その合金組成がリチウム挿入・脱離反応に与える影響を検討した。その結果、組成がスズ 75.4%、アンチモン 6.5%、コバルト 18.1%の場合、初期放電容量は 380 mAh g^{-1} であるが、後続の充放電サイクルでは 580 mAh g^{-1} の大きな放電容量と良好なサイクル特性が得られることを明らかにした。また、エレクトロプレーティング法における溶液組成と析出合金組成の関係を調べ、最適条件を見出した。

第2、3章ではリチウムドーブシリコン酸化物をリチウム-ナフタレン錯体溶液を用いる化学溶液法によって作製できることを見出し、作製した酸化物を電極としてリチウム挿入・脱離反応を調べた。リチウムをドーブすることによって、第1サイクルの充放電反応時の不可逆容量を低減できることを明確にした。また、チタン酸リチウムを用いて、リチウム-ナフタレン錯体溶液を用いるリチウムのドーブ反応を調べ、リチウムドーブ量が浸漬時間の平方根に比例し、また、溶媒の種類が影響を与えることを明らかにした。

第4、5章ではオキシ水酸化鉄薄膜を液相析出(LPD)法によって作製できることを示し、この電極のリチウム挿入・脱離反応を調べた。その結果、初期放電容量が 864 mAh g^{-1} と大きく、また、後続サイクル時においても 700 mAh g^{-1} の安定な放電容量が得られることを明らかにした。また、その充放電過程における鉄の価数変化、表面皮膜形成反応、結晶構造変化を明確にした。

これらの研究成果は、リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化に不可欠である新規合金および酸化物負極の充放電反応に対する知見に加え、リチウムのドーブ反応速度、酸化物中の遷移金属元素の価数変化、表面皮膜形成反応および結晶構造変化に関する学術的知見を与えるものであり、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21年2月23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。