

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文) | |
| Title(English) | Development of Novel Preparation Methods of Silica Anode Material for Lithium-ion Batteries |
| 著者(和文) | MolkenovaAnaraBalta |
| Author(English) | Anara Molkenova |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10030号, 授与年月日:2015年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:谷口 泉,伊東 章,久保内 昌敏,多湖 輝興,篠崎 和夫 |
| Citation(English) | Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10030号, Conferred date:2015/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 審査の要旨 |
| Type(English) | Exam Summary |

論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号 | 甲第 | 号 | 学位申請者氏名 | Molkenova Anara | |
|-------------|-------|--------|---------|-----------------|----|
| 論文審査 審査員 | | 氏名 | 職名 | 氏名 | 職名 |
| | 主査 | 谷口 泉 | 准教授 | 篠崎 和夫 | 教授 |
| | 審査員 | 伊東 章 | 教授 | | |
| | | 久保内 昌敏 | 教授 | | |
| | 多湖 輝興 | 教授 | | | |

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“**Development of Novel Preparation Methods of Silica Anode Material for Lithium-ion Batteries**”と題し、英文で書かれており、以下の5章より構成されている。

第1章“**Introduction**”では、本研究の背景を述べ、リチウム二次電池負極材料およびその合成法の現状を概観し、本研究の目的と意義を述べている。

第2章“**Preparation and Characterization of SiO₂/Carbon Nanocomposites by a Combination of Mechanochemical-Assisted Sol-Gel and Dry Ball Milling Processes**”では、まず、遊星ボールミルを用いた粉碎・混合プロセスにおいて発生する熱をオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)の加水分解反応に利用し、シリカ(SiO₂)とカーボン(C)の複合体の合成を試みている。合成には、TEOS、蒸留水、硝酸を1:12:0.11のモル比で混合した溶液にアセチレンブラック(AB)を添加した原料溶液を用い、これを遊星ボールミルで800 rpmで4時間処理し、その後、乾燥、焼成のプロセスを経て、非晶質SiO₂とCからなる凝集体が得られることを明らかにしている。また、この試料の物理特性および電池特性を調べることで、凝集体のケイ素(Si)とCの分布が不均一でその凝集体の大きさが数百μmと大きいため、この材料は電気化学的に不活性であることを確認している。そこで、この試料にさらにABを加え遊星ボールミルを用いて乾式処理することで、試料中のSiとCがより均一に分散できることを見出すと共に、最適化された処理条件で得られた試料は、数百nmのSiO₂の表面に数十nm程度のCが付着したSiとCのナノ複合体であることを見出している。さらに、この材料は電流密度46 mA g⁻¹の条件で663 mAh g⁻¹(872 mAh g⁻¹ SiO₂)の初期充電容量を有し、良好なサイクル特性を示すと共に、従来の黒鉛系負極材料(理論容量:372 mAh g⁻¹)よりも大きな電気容量を示すことを明らかにしている。

第3章“**Preparation of Nano-SiO₂/Carbon Composites by Drip Combustion Method in a Fluidized Bed Reactor Followed by Dry Ball Milling Process**”では、TEOSをケロシンに溶解させた原料溶液を、高温で操作される流動層反応器に滴下供給し、反応器内でのケロシンの不完全燃焼を利用してSiO₂/Cの複合体の合成を試みている。その結果、合成温度、600℃、700℃、800℃のいずれの条件でも50 nm程度のSiO₂とCが凝集したフラクタル構造を有するSiO₂/Cナノ複合体(C含有量約50%)を合成できることを明らかにしている。また、このような構造はSiO₂ナノ粒子とCの接触が不十分であるため、この試料を乾式粉碎・混合することで、その電気化学特性が改善されることを見出している。しかしながら、最適化された条件で得られたSiO₂/Cナノ複合体の電気化学特性は、第2章で得られた材料のそれを超えるものではなく、この原因は、流動層反応器を用いて合成したSiO₂/Cナノ複合体の粒子形態にあると結論付けている。

第4章“**Synthesis of SiO₂/Carbon Nanocomposites by Spray Pyrolysis Combined with Dry Ball Milling Process**”では、まず、硝酸を加えた蒸留水にTEOSを溶解させ、これを原料溶液として用い、噴霧熱分解法により非晶質SiO₂の合成が可能であることを確認し、その後、カーボン源としてスクロースを用い、これを溶解させた原料溶液を噴霧熱分解し、その後、還元雰囲気中で焼成することでSiO₂/C複合体の合成を試みている。その結果、スクロース濃度0.1 mol L⁻¹の原料溶液を600℃で噴霧熱分解し、その後、900℃で2時間、3% H₂を含むN₂雰囲気中で焼成することで、幾何平均径0.7 μm程度の球状SiO₂粒子の内部にCが均一に分散したSiO₂/C複合体を合成できることを見出している。さらに、この材料を第2章で採用した乾式粉碎・混合を用いてさらにABと複合化することで、よりCとSiO₂が均一に混合されたSiO₂/Cナノ複合体が合成できることを明らかにしている。この材料は、電流密度50 mA g⁻¹の条件で848 mAh g⁻¹(1344 mAh g⁻¹ SiO₂)の初期充電容量、60%の初期クーロン効率を示し、本研究において最も優れた電気化学特性を示すことを見出し、噴霧熱分解法と乾式粉碎法を組み合わせた合成プロセスが電気化学特性に優れたシリカ負極材料の合成に有効であることを明らかにしている。

第5章“**Summary**”では、以上の結果が総括されている。

これを要するに、本論文は、資源確保の問題のない元素からなる次世代負極材料(SiO₂/C)の新規合成プロセスを開発し、そのプロセスにより電池特性に優れた負極材料の合成が可能であることを明らかにしたものであり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。