

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リチウム電池Si系負極/電解質モデル界面の合成, 構造と電気化学特性
Title(English)	
著者(和文)	浅野翔
Author(English)	Sho Asano
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12669号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,鈴木 耕太,荒井 創,伊原 学,谷口 泉
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12669号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)

Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：

Department of Graduate major in

学生氏名：

Student's Name

応用化学

エネルギー

浅野 翔

系

コース

申請学位 (専攻分野)： 博士

Academic Degree Requested

審査員主査：

Chief Examiner

博士

Doctor of

(理学)

平山 雅章

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「リチウム電池 Si 系負極/電解質モデル界面の合成、構造と電気化学特性」と題し、アークプラズマ堆積 (APD) 法で合成した Si 系モデル電極を用いて電解液及び固体電解質界面の充放電に伴う化学構造・形態変化を実測することで、電気化学特性に与える影響及び界面の設計指針を調べたものである。

第 1 章「序章」では、リチウム電池 Si 負極の課題、電極/電解質界面の構造変化の重要性、モデル界面構築の方法について概説し、本研究の意義や目的について記述した。

第 2 章「実験手法」では、APD 法による Si 系薄膜の合成方法、結晶性や化学組成、形態などの構造評価手法、電気化学特性や機械特性などの物性評価手法、第一原理計算による構造最適化及び機械特性評価法について記述した。

第 3 章「アークプラズマ堆積法による Si 電極の合成と構造、電気化学活性」では、APD 法で合成した Si 膜について結晶性、形態、組成といった構造を評価し、電気化学活性を測定し、モデル電極としての適用可能性について記述した。Si 膜はアモルファス Si (a-Si) を主相とし、表面粗さが数 nm の平滑で緻密であり、膜内部にも均一に Si が生成していた。有機電解液を用いてコイン型セルを作製し、サイクリックボルタメトリー測定から APD 法で合成した a-Si 電極は既報と同様の Li に対する電気化学活性を有した。平滑で緻密な構造と電気化学活性を有することから、APD 法で界面の構造変化や電気化学特性の評価に適した a-Si モデル電極が作製できることがわかった。

第 4 章「Si 負極/有機電解液界面の反応と構造変化」では、a-Si モデル電極/電解液界面の構造変化が電気化学特性に与える影響について述べた。充放電試験から 528 mAh g⁻¹ の初回不可逆容量を観測し、充放電容量はサイクルごとに徐々に減少した。Ex situ X 線光電子分光測定から初回不可逆容量は初回放電過程における Solid electrolyte interphase (SEI) 形成に起因することを明らかにした。Ex situ 走査型電子顕微鏡観察から 3 サイクル目までに電極表面の a-Si ナノドメインの微細化を確認した。3-5 サイクル目までは表面形態に大きな変化はなかった。一方で、充放電容量は徐々に減少し、ex situ 透過型電子顕微鏡観察から膜内部の構造変化はないことから、電極表面の a-Si ナノドメインの剥離によって容量減少が起きたことがわかった。微細化及び剥離は体積膨張・収縮による機械特性に加えて、SEI 中の Li₂O の高い剛性によって a-Si ナノドメインに応力が蓄積したことに起因しており、a-Si モデル電極/電解液界面では機械的要因による電極表面の a-Si ナノドメインの剥離が電気化学特性の低下の要因となることを提示した。

第 5 章「アークプラズマ堆積法による Li-Si 負極膜の合成、構造と機械特性、電気化学評価」では、a-Si 電極の機械特性を向上させるために APD 法により Li₃Si (x ≤ 4.34) を合成し、その初期構造及び機械特性が電気化学特性に与える影響について述べた。ラマン分光測定から Li-Si 合金化によって構造中の Si-Si 結合距離が増大し、結合力が減少することを示した。ナノインデンテーション測定から Li₃Si 組成の増加によってヤング率と硬さは共に減少することを示した。Li-Si 合金化によって変形性が向上し、降伏応力が低減することが明らかになった。充放電試験から Li_{2.0}Si 合金電極の方が Si 電極よりも 5 サイクル後の充放電容量及び容量維持率が大きく、Li-Si 合金化による初期サイクルの電気化学特性の向上を示した。Li₃Si 合金化によって Si-Si 結合力が減少することで体積膨張・収縮時の降伏応力が低減し、活物質の微細化や剥離が抑制されることでサイクル特性が向上したことを明らかにした。

第 6 章「Si 負極/硫化物固体電解質界面の構造変化」では、a-Si 電極/硫化物固体電解質 Li₃PS₄ を界面の構造変化が電気化学特性に与える影響について述べた。Cu/Si/Li₃PS₄/Li_{(1-x+y)Al_x(Ti,Ge)_{(2-y)Si₃P_{(3-y)O₁₂/Li₃PO₄/Li 薄膜セルを作製し、充放電過程における a-Si/Li₃PS₄ 界面の構造変化を調べた。硬 X 線光電子分光測定及び中性子反射率測定から製膜時の Si プラズマと Li₃PS₄ の反応により SiS₂ が生成することを明らかにした。初回放電過程では界面の SiS₂ 及び Li₃PS₄ の還元反応によって Li₂S や L₃P が生成し、初回充電過程では Li₂S と L₃P の酸化反応によって P₂S₅ が生成することを明らかにした。初回サイクルでは界面相及び固体電解質に由来する反応が起き、a-Si 電極への電気化学的な Li 合金化・脱合金化は起きないことがわかった。一方で、2 サイクル目以降では安定した Li 合金化・脱合金化が起き、初回サイクルで Li₂S-SiS₂-P₂S₅ ガラス電解質が界面に生成し、Li イオン導電性・電子絶縁性を有する SEI として機能したことに起因すると推察した。}}}

第 7 章「総括」では、本論文を総括した。

本論文では、リチウム電池 Si 系電極と電解液及び固体電解質界面の化学構造・形態変化から、電解液界面では機械的応力を低減し、活物質の微細化・剥離を抑制する材料設計が、固体電解質界面では低電圧での副反応を抑制するための電子絶縁・イオン導電性緩衝層の導入が必要とわかった。また、機械特性とナノ構造や電子構造との相関を見出しており、固体電解質界面での安定性には電気化学ポテンシャルに基づく界面設計や分析が必要なことから、Si 負極のみならず、体積膨張が課題となる合金系負極での電子構造制御による電気化学特性向上が期待される。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 応用化学 系
Department of Graduate major in エネルギー コース
学生氏名： 浅野 翔
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (理学)
Academic Degree Requested Doctor of
審査員主査： 平山 雅章
Chief Examiner

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Although the Si anode of lithium-ion batteries has a high theoretical capacity of 4200 mAh g⁻¹, capacity degradation with cycling caused by volume expansion and contraction in Li-(de)alloying is an issue. Various controlling bulk structures have been conducted to solve this issue. However, there is a lack of knowledge on degradation caused by electrode/electrolyte interface phenomena due to the difficulty of fabricating model interfaces contributing to the analysis of interfacial structures. In this study, a model electrode/electrolyte was constructed by fabricating a dense and smooth Si-based electrode by arc plasma deposition. The structural changes of Si/liquid and Si/solid electrolyte interfaces, respectively were investigated to obtain the knowledge of designing electrode/electrolyte interfaces from multiple perspectives. At the amorphous Si (a-Si) model electrode/liquid electrolyte interface, delamination of a-Si nanodomains on the electrode surface due to mechanical factors originating from volume expansion and solid electrolyte interphase (SEI) component contributed to the degradation of electrochemical properties. At the a-Si/Li₃PS₄ solid electrolyte interface, Li (de)alloying to a-Si did not occur, and the Li₂S-SiS₂-P₂S₅ glass electrolyte was formed as SEI in the first cycle. This SEI is considered to have Li ion conductivity and electron insulation properties, resulting in a steady Li (de)alloying to a-Si in subsequent cycles. At the liquid electrolyte interface, it was found necessary to suppress the miniaturization and delamination of active materials by designing materials that can reduce mechanical stress. At the solid electrolyte interface, it was found necessary to suppress side reactions at low voltages and facilitate the reaction between Li and active materials by introducing a buffer layer with electron insulation and ion conductivity. A correlation between mechanical properties and nanostructures and electronic structures was found, and stability at the solid electrolyte interface requires interface design and analysis based on electrochemical potentials. Therefore, controlling electronic structures was expected to improve electrochemical properties not only for Si anodes but also for alloy-based anodes which volume expansion is an issue.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).