

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)	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	浅野 翔	
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	平山 雅章	教授	審査員	谷口 泉	准教授
	審査員	鈴木 耕太	准教授			
		荒井 創	教授			
伊原 学		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、日本語で書かれており、以下の 7 章より構成されている。

第 1 章「序章」では、リチウム電池シリコン負極の課題、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ている。

第 2 章「実験手法」では、APD 法によるシリコン系薄膜の合成方法、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ている。

第 3 章「アークプラズマ堆積法によるシリコン電極の合成と構造、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、組成などの構造を評価し、電気化学活性を記述している。得られた Si 膜はアモルファス Si (a-Si) を主相とし、平滑で緻密な形態を有すると明らかにしている。有機電解液を用いたコイン型セルで測定されたサイクリックボルタモグラムから APD 法で合成した a-Si 電極のリチウム合金化反応活性を確認している。平滑で緻密な構造と電気化学活性を有することから、APD 法で合成した a-Si 電極は界面構造変化や電気化学特性の解析に適したモデル電極であると結論づけている。

第 4 章「Si 負極/有機電解液界面の反応と構造変化」では、充放電反応時の a-Si モデル電極/電解液界面の構造変化を *ex situ* X 線光電子分光および走査型電子顕微鏡測定から調べた結果を述べている。初回放電過程に電解液成分の分解で solid electrolyte interphase (SEI) 形成が不可逆的に生じ、初回充電時の不可逆容量と主要因になることを明らかにしている。形成される SEI は以降のサイクルで分解反応を抑制する一方で、充放電容量が徐々に減少する挙動を見だしている。初期 5 サイクルでは、電極内部に顕著な変化はなく、表面における a-Si ナノドメインの微細化や剥離による活物質量が減少することを明らかにしている。充放電反応時の体積膨張・収縮時に活物質 Si のみでなく、SEI 層が機械的に劣化することを指摘している。

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 で Li_xSi ($x \leq 4.34$) を合成し、構造と機械特性が電気化学特性に与える影響を記述している。ラマン分光およびナノインデンテーション測定から、リチウム合金化で構造内の Si-Si 結合距離が増加することで結合力が減少し、ヤング率と硬さが減少することを明らかにしている。充放電試験から $\text{Li}_{2.02}\text{Si}$ 合金電極は Si 電極よりも 5 サイクル後の充放電容量および容量維持率に優れ、合金化時の体積膨張・収縮で生じる応力がされることで、活物質の微細化や剥離が抑制できることを提示している。

第 6 章「Si 負極/硫化物固体電解質界面の構造変化」では、 $\text{Cu/Si/Li}_3\text{PS}_4/\text{Li}_{(1+x+y)}\text{Al}_x(\text{Ti,Ge})_{(2-x)}\text{Si}_y\text{P}_{(3-y)}\text{O}_{12}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}$ 薄膜電池を作製し、充放電過程における a-Si 電極/硫化物固体電解質 Li_3PS_4 界面の構造と充放電特性について調べた結果を述べている。硬 X 線光電子分光測定および中性子反射率測定から製膜時の Si プラズマと Li_3PS_4 の反応で SiS_2 が生成することを観測している。初回放電過程では SiS_2 と Li_3PS_4 電解質との反応や Li_3PS_4 自身の分解が主に進行し、生成物が初回充電時に酸化反応することで、リチウムイオン導電性・電子絶縁性を有する $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ が形成されるモデルを提案している。2 サイクル目以降はリチウム合金化・脱合金化が進行し、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ が SEI として機能することを指摘している。

第 7 章「総括」では、以上の結果を総括している。

これを要するに本論文は、リチウム電池シリコン系電極の充放電反応を界面構造および機械特性の観点から明らかにしており、合金系負極の界面現象理解に貢献が大きい。よって本論文は、博士 (理学) の学術論文として、十分な価値があると認められる。