

博士學位論文要旨

2017年2月17日

論文題目： リチウムイオン電池用 Si 系負極の実用化に向けた課題とその解決法に関する研究

学位申請者： 吉田 周平

審査委員：

主査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 稲葉 稔

副査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 森 康維

副査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 水谷 義

要 旨：

本論文は、電気自動車の普及への鍵となる蓄電池の高エネルギー密度化に向けて期待されている次世代高容量シリコン(Si)負極の実用化、特に電動自動車用途に向けての課題を明確にし、それら課題解決に向けたいくつかの方策をまとめたものであり、6章から構成されている。

第1章では、本論文の背景および Si 系負極の開発状況を概説するとともに、本研究の意義ならびに結果の概要について述べている。

第2章では、モバイル用途での実用化が進んでいる黒鉛/SiO_x 複合負極の充放電特性を詳細に解析し、車載用途で求められる大電流充電初期に SiO_x 粒子に電流の過度な集中が起こることを明らかにした。その結果、SiO_x 粒子に亀裂と微粉化が生じやすいという課題を見だし、黒鉛を用いない純 Si 負極が自動車用途として好ましいとの結論を得ている。

第3章では、純 Si 負極の課題の一つである初回不可逆容量を低減する手法として、リチウム-芳香族化合物錯体溶液を用いるリチウムプレドープ法を考案し、鱗片状シリコン粉末(Si-LP)電極を用いて実証している。さらに、錯体溶液の状態解析や反応機構の解明を通し、開回路電圧制御より、均一かつドープ量の制御が可能であることを見いだしている。

第4章では、種々の被膜形成添加剤を用いてサイクル特性に及ぼす表面被膜の影響およびその温度依存性を検討している。Si-LP 負極の容量劣化は、溶媒分解と表面被膜の成長による電極内部での導通パス切れに起因しており、添加剤により安定な表面被膜が形成されることで容量維持率およびクーロン効率が向上することを明らかにしている。しかし、いずれの添加剤を用いても微量な溶媒分解が継続的に進行しており、実用化に向けた更なる溶媒分解抑制法開発の必要性を提示している。

第5章では、継続的な電解液分解の課題解決を狙って、Si 活物質粉末の吸着水とその充放電特性に与える影響について検討を行っている。その結果、ナノ化された Si 系活物質の吸着水が継続的な溶媒分解の大きな一因であることを推察し、吸着水の除去が重要であることを見いだしている。

第6章では、本論文の研究成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。

以上、本論文は Si 負極の実用化、特に電動自動車用途に向けての課題を明確にし、それら課題解決に向けたいくつかの方策を提案、実証し、新たな課題解決のための指針を提示したものであり、学術的、工学的価値が非常に高い。よって本論文は、博士(工学)(同志社大学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2017年2月17日

論文題目： リチウムイオン電池用 Si 系負極の実用化に向けた課題とその解決法に関する研究

学位申請者： 吉田 周平

審査委員：

主査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 稲葉 稔

副査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 森 康維

副査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 水谷 義

要 旨：

論文提出者は、現在、理工学研究科応用化学専攻博士課程（後期課程）3年次に在学中である。本論文の主たる内容は、*Electrochemistry*, 83(10), 843–845 (2015)、*Journal of The Electrochemical Society*, 164 (1), A6084-A6087 (2017)、*Electrochimica Acta*, 224, 186-193 (2017)に既に掲載され、さらに *Electrochemistry* に投稿中であり、十分な評価を得ている。2017年1月28日午後1時30分より約1時間30分にわたって、提出論文に対する学術講演会（博士論文公聴会）が開催され、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに、講演終了後、審査委員により論文に関する諸問題につき口頭試問を行った結果、いずれも十分な能力を有することが確認できた。また、論文提出者は、英語の語学試験に合格しており、語学についても十分な能力を有すると認定されている。

よって総合試験の結果は合格であると認める。

博士學位論文要旨

論文題目： リチウムイオン電池用 Si 系負極の実用化に向けた課題とその解決法に関する研究

氏名：吉田 周平

要旨：

近年、地球温暖化抑制の議論が加速され、2016 年度中に締結見込みのパリ協定のような法的拘束力の持つ強い協定の合意など、CO₂ 排出抑制に対する世界的な取り組みが加速しており、その中で、CO₂ 排出量が多い自動車業界における CO₂ 排出抑制に関わる革新的技術開発の必然性が高まっている。

自動車の電動化と二次電池の技術進歩は車の両輪の関係にあり、自動車の電動化の潮流に対応するには、二次電池の高エネルギー密度化に対する技術革新が不可欠であることは明白である。しかし、遷移金属酸化物を正極に、炭素材料を負極に用いた現行のリチウムイオン二次電池のエネルギー密度は理論限界に近く、高容量活物質の開発が望まれている。その中で、次世代負極活物質として Si が最有望視されており、炭素負極に代わる Si 負極の実用化を見据えた研究が必要である。

Si 負極の実用化には、充放電時の体積変動による微粉化、大きな初回不可逆容量、充放電サイクルに伴う電解液の継続的な分解などの課題が残されている。本研究では、Si 負極の実用化、特に電動自動車用途に向けての課題を明確にし、それら課題解決に向けたいくつかの方策を提案、実証した。また、検討の中で見いだされた新たな課題解決のための指針を提示した。

第1章では、序論として、地球温暖化と自動車業界への影響、電気自動車用に用いられる蓄電池の概要、および次世代蓄電池の負極材料として期待されているシリコン (Si) 系負極の開発状況に関して紹介し、本研究に着手するに至った経緯を述べるとともに、その意義ならびに結果の概要について述べた。

第2章では、モバイル用途での実用化が進んでおり、将来車載用途に展開される可能性がある黒鉛/SiO_x 複合負極に対して、車載用途で求められる大電流（高レート）充放電の要求に対し、黒鉛/SiO_x 負極の課題を明確にし、複合電極の充電反応進行メカニズムと高レート充放電影響および反応速度の検討を行った。

黒鉛/SiO_x 複合負極（混合比率 = 90:10）では、低速充放電サイクル（1/20C レート）は黒鉛負極と比較して大きな放電容量および良好なサイクル特性が得られたが、高速充放電サイクル（2C レート）においては、サイクルに伴う放電容量の急激な劣化と SiO_x 粒子内の亀裂生成が確認された。この要因を詳細に解析した結果、黒鉛/SiO_x 複合電極では、SiO_x から充電反応が進行し、黒鉛より先に SiO_x が満充電に至ることを見いだした。特に、高レート充電においては、充電初期に SiO_x 粒子に充電電流の集中がおり、黒鉛への充電反応がほとんど進行しないことがわかった。一方、満充電状態から高レートで放電しても放電容量には差が認められないことがわかった。これらの結果より、複合電極における高レート充放電サイクル時の容量劣化は高レートでの充電反応が起点となって発生し、SiO_x 粒子への過度な電流集中により亀裂と微粉化が生じ、複合電極の導通パス切れをもたらした結果であると考察した。

以上の結果より、黒鉛/SiO_x 複合負極を急速充電特性が必要な車載用途で用いた場合には、SiO_x 粒子への電流集中が起り、SiO_x の微粉化による容量劣化が進行するという課題が見いだされた。充電時の SiO_x への電流集中を抑制するためには、SiO_x 混合比率の増加が好ましいが、SiO_x 混合比

率の増加は SiO_2 の本質的課題であるリチウムシリケート生成による初回不可逆容量の増加を意味しているため、実用化が難しい。むしろ黒鉛を用いない純 Si 負極がエネルギー密度の観点だけでなく、高レート充放電の観点からも自動車用途として好ましいとの結論を得た。いずれの負極でも、初回不可逆容量が共通の課題であり、初回不可逆容量を低減可能な技術を確立することが重要であることを提示した。

第3章では、純 Si 負極の実用化において課題となる大きな初回不可逆容量を低減する手法として、リチウム-テトラヒドロフラン (THF) -ナフタレン錯体 (Li-NTL) 溶液を用いるリチウムプレドープ法を考案し、良好なサイクル特性が得られる鱗片状シリコン粉末 (Si Leaf Powder[®], Si-LP と略す) 電極を用いて検討を行った。Li-NTL 溶液はナフタレンと当モルのリチウムの周囲に THF が配位した溶媒和構造を有し、Si-LP 負極へのリチウムプレドープ反応は Si-LP 電極上での溶媒分解反応によって決まる定常状態 (混成電位) まで進行することを確認した。そして、プレドープ量はナフタレン濃度とプレドープ時間で、またプレドープ速度はナフタレン濃度で制御可能であり、プレドープ量は OCV により推測可能であることを示した。

さらに、0.1 M Li-NTL 溶液で1時間プレドープした Si-LP 負極と 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (3:7) 電解液を用いたコイン型セルを用いて、リチウムイオン二次電池で実用化されている黒鉛系負極と同等まで不可逆容量を低減できることを実証した。また、充放電サイクルによる Li-NTL 溶液の残渣の影響がなく、ビニレンカーボネート (VC) やフルオロエチレンカーボネート (FEC) 等の被膜形成剤を添加した電解液を用いることで、50 サイクル後でも 2200 mAh g^{-1} という高い放電容量と良好なサイクル特性が得られることを示した。

以上のように、Li-NTL 溶液の状態解析や反応機構の解明を通し、ナフタレンなどの芳香族炭化水素の濃度やドープ時間によって OCV を調整し、均一かつリチウムドープ量の制御が可能な新たなプレドープ技術を開発した。

第4章では純 Si 負極の実用化において、第3章で検討した初期不可逆容量に次いで大きな課題となる継続的な電解液分解について、充放電サイクルの劣化機構を明確にし、クーロン効率の向上手法を探索することを目的に、Si-LP 負極および種々の被膜形成添加剤を用いて、サイクル特性に及ぼす形成される表面被膜の影響およびその温度依存性を検討した。

Si-LP 負極はその特徴である鱗片状の形状効果により、30 °C では添加剤なしでも良好なサイクル特性を示した。しかし、60 °C では継続的な溶媒分解と SEI 被膜の成長が確認され、更に Si 粉末内の Li 拡散速度が速くなり、深い充電深度まで充電されることで結晶性 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相が充放電過程で出現し、容量維持率が急激に低下した。一方、電解液に VC、FEC、ジフルオロエチレンカーボネート (DFEC) を添加することにより、容量維持率およびクーロン効率は向上することが確認された。中でも、VC 添加は 60 °C での効果が大きかった。更に、添加により、60 °C での結晶性 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相の発現を抑制することがわかった。

充放電サイクルによる Si-LP 負極の容量劣化は、溶媒分解と SEI 表面被膜の成長による電極内部での Si-LP 粉末間の導通パス切れに起因しており、添加剤により安定な表面被膜が形成され、溶媒分解と継続的な SEI 被膜成長が抑制されることで容量維持率およびクーロン効率が向上することがわかった。

しかし、いずれの添加剤においても、50 サイクル後でもクーロン効率は 100 % に到達しておらず、溶媒分解はサイクル試験中に継続的に進行していることが示唆された。これは、Si-LP 負極の形態変化や電解液および温度以外にも、表面被膜の崩壊と再形成を引き起こす不可逆容量要因が存在していることを意味しており、更なる溶媒分解抑制開発の必要性を提示した。

第5章では、第4章に引き続き純 Si 負極の実用化において、大きな課題となる継続的な電解液分解について、Si 活物質粉末の吸着水とその充放電特性に与える影響について検討を行った。ナノサイズの Si 粉末は比表面積が大きく、表面が親水性であるため、100 °C前後での真空乾燥では除去することができない強固な水分が吸着していることがわかった。Si-LP 負極を 180 °C真空乾燥することで吸着水の低減が確認され、1M LiPF₆/EC+DEC (3:7) の電解液を用いたコイン型セルにおいて、初回不可逆容量の減少および充放電サイクル中に 99.7%までクーロン効率が向上することが確認され、30 サイクル後でも 2200~2300 mAh g⁻¹ という極めて高いサイクル特性が得られることを確認した。これは、外部からの持込み水分を抑制することで、電解液の溶媒分解反応が大幅に抑制されたためと推察した。また、180 °Cの強乾燥により、吸着水の反応と表面被膜の分解に起因して発生すると考えられる H₂ および CO₂ のガス発生的大幅な抑制を確認した。

以上の結果より、ナノ化された Si 系活物質の吸着水が、Si 系負極の充放電サイクル時に継続的に進行する溶媒分解の大きな一因であると推察され、Si 系活物質の実用化には、吸着水の除去が必要不可欠であること見いだした。しかし、現行のリチウムイオン二次電池負極で用いられているカルボキシメチルセルローズ (CMC) バインダーを用いた場合には、CMC バインダーの分解温度を考慮すると乾燥上限温度は 180 °Cしか上げることができないため、Si 負極の実用化に向けた新たな耐熱性バインダー開発の必要性を提示した。

第6章では、本研究の総括として、本研究で得られた知見および今後の展望について述べ、結論とした。