HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on the Structure and Composition of Electrochemically Prepared Li-Si Alloys in Organic Solvents [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	林, 惠文
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第13365号
Issue Date	2018-09-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/71833
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	LIN_HUIWEN_review.pdf (審査の要旨)

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　林　恵文

審査担当者	主査	教授	村越 敬
	副査	客員教授	野口 秀典
	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	向井 紳
	副査	客員教授	山浦 一成
	副査	客員准教授	岡本 章玄

学 位 論 文 題 名

Study on the Structure and Composition of Electrochemically Prepared Li-Si Alloys in Organic Solvents

（電気化学的に作製した Li-Si 合金の有機溶媒における構造と組成に関する研究）

リチウムイオン二次電池の高性能化に向けた開発のなかで、負極では現行の炭素系材料に比べて飛躍的な高容量化が期待できる合金系材料の研究開発が進められている。なかでも Si 負極は炭素負極の 10 倍の理論容量を持つため、次世代材料として期待されている。そこで、リチウムと Si の合金化後の Li-Si 合金の構造および組成は、電池のエネルギー容量およびサイクル寿命などの電池性能に大きく影響するため、詳細に理解することが重要である。また、電解質溶液の物性は、Li-Si 合金の構造および組成に影響を与える重要な因子と考えられ、同じく電池のエネルギー容量およびサイクル寿命に影響を及ぼす。したがって、Li-Si 合金の構造および組成に及ぼす溶媒の影響を明確にすることが重要である。

本論文では、走査型電子顕微鏡（SEM）、ウインドウレスエネルギー分散分光法（EDS）および軟 X 線発光分光法（SXES）を用い、Si 負極で種々の電解質溶液中で電気化学的に Li 挿入によって形成された Li-Si 合金の構造および組成を決定し議論している。ウインドウレス EDS は軽元素である Li の検出が可能となり、本論文で初めて Si 負極内部の Li イオンの分布の決定を行っている。

本論文は全 7 章で構成されている。

第 1 章では、リチウムイオンベースの次世代二次電池の構造や特徴、またそこで使われている電極材料について総括している。また、リチウムの挿入後に形成される Li-Si 合金の構

造や組成について、これまでの研究、およびこれまで使用されてきた電解質溶液について総括している。

第 2 章では、電極、電解質溶液の調整、電気化学測定に用いたセルなど、詳細な実験方法について述べている。

第 3 章では、Si 負極に電気化学的に形成させた Si-Li 合金の構造および組成を SEM と SXES およびウインドウレス EDS で決定している。リチウムを Si 負極に 1000 mC/cm^2 挿入させた後の断面 SEM 観察により、最表面はピラミッド型の層を形成し、さらにその下にバルクの Si に向かって層状構造が形成されていることを報告している。SXES と EDS 測定によりこれらの組成は、第 1 層目は $Li_{15}Si_4$ の結晶構造、第 2 層目は $Li_{13}Si_4$ のアモルファス層、さらに第 3 層目は、Li の拡散層（Li_xSi 層）から成ることを報告している。今回ウインドウレス EDS 測定によって始めて Li の拡散層の存在を明らかにしている。

第 4 章では、Si 負極へのリチウムの挿入量を電気量をコントロールすることで変化させ、リチウムの挿入メカニズムの検討を行っている。結晶性の $Li_{15}Si_4$ 層（第 1 層目）と Li 拡散層（第 3 層目）がまず始めに成長し、その後アモルファス層（第 2 層目）が成長していくことを報告している。Li-Si の合金化の過程を、溶液での Li の拡散と Si 内部での Li 拡散の二つの過程が影響しているモデルを考え、実験で観測された Li の挿入による電流をシミュレーションすることに成功している。

第 5 章では、フルオロエチレンカーボネート（FEC）が Si 負極のリチウムイオン電池の溶媒として高効率の性能を示すことが知られてきたが、その理由は分かっていなかった。今回、その理由として FEC の分解生成物である HF が影響していることを示すことに成功している。HF 溶液の濃度依存性の結果から、F^- イオンが Si 負極の表面に吸着することで、Si 負極の表面電位を低下させ、リチウムイオンが Si 負極表面に増加することを報告している。また SXES および EDS の結果から、形成された Li-Si 合金の組成は、結晶性の $Li_{15}Si_4$ が形成されることを報告している。

第 6 章では、リチウムイオン電池で一般によく使われる種々の有機溶媒について Si-Li 合金の構造および組成を決定している。その結果、$Li_{15}Si_4$ 結晶層の厚さはジメチルスルホキシド（DMSO）>テトラメチルシラン（TMS）>酢酸エチル（EA）>ジメチルカーボネート（DMC）>炭酸プロピレン（PC）の順に薄くなることを報告している。ピラミッド成長の核生成密度が各溶媒によって異なり、ラマン測定の結果から Li イオンが各溶媒によって溶媒和されやすいことと関係していることを明らかにしている。

第 7 章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上本研究は、リチウムイオン電池の性能向上の要因の一つである溶媒の選択の重要性を示したものであり、これは電極表面の組成にも大きく影響をおよぼしていることを示したものである。本論文は今後の電池開発において重要な基礎的知見を与えるものである。関連原著論文は 1 編あり、英文で国際誌に掲載されている。よって審査委員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。