

たかはし ひろお
氏 名 高橋 浩雄
授 与 学 位 博士 (学術)
学 位 記 番 号 学術 (環) 博第 100 号
学 位 授 与 年 月 日 平成 21 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称 東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 環境科学専攻
学 位 論 文 題 目 被覆シリコン粒子を用いた電極構造の機能化による
リチウムイオン二次電池負極の開発に関する研究
指 導 教 員 東北大学教授 田路 和幸
論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 田路 和幸 東北大学教授 B. ジャヤデワン
東北大学教授 石田 秀輝 東北大学准教授 伊藤 隆
(学際科学国際高等研究センター)
東北大学助教 佐藤 義倫

論 文 内 容 要 旨

リチウムイオン二次電池とは近年新たに開発された充電電池であり、既往の二次電池を上回る高い特性を持っている。1990 年代以降の携帯型情報機器の広がりも相まって、すでに最も使用される二次電池となっている。更に環境問題の高まりにつれて、ハイブリッド自動車や電池自動車といった車載用電池としても大きな期待が寄せられている。このような状況下で、容量やパワーといったリチウムイオン二次電池の性能向上が強く求められている。シリコンを始めとするリチウムと合金を形成する元素を用いる合金系負極は非常に高い理論容量を持っており、容量向上にあたって魅力的な材料である。しかしこれら材料は充放電に伴って多大な体積変化を起こすため、安定的なサイクル性をもつ電極の作製は非常に困難となっている。本論文は、シリコン粒子に対する膜被覆処理を中核とし、電極に対して機械的強度や導電性などの機能を付与することにより、高いサイクル性と容量密度を持つ電極の開発を試みたものである。

Si 粒子からなる電極の開発に当たり、充放電時の電極の挙動をより直接的な形で明らかとするために、充放電後の Si 粒子の直接的な観察を行った。膜被覆 Si 粒子を用いた電極について充放電を行った後に集束イオンビーム(FIB)薄片化加工を経て透過型電子顕微鏡(TEM)観察及び各種分析を行った。活物質粉体である Si 粒子に数十 nm 程度の膜被覆を施すことにより初期粒子の表面を標識化し、充放電過程で新たに発生した亀裂や微粒子を明瞭に区別することが可能となった。充電深度を 30%とした際の活物質粒子は、未反応と見られる結晶性の Si と反応後と見られる非晶質化した部分が共存した構造であった(図 1)。結晶性部分は充電深度が大きくなるにつれて縮小し、充電深度 100%の際には全く観察されな

かった。一方、充電深度を 50% とすると粒子内に亀裂の発生が認められ、100% とすると粒子の微粉化が進行している様子が観察された。以上のように、膜被覆処理を活用した Si 粒子の TEM 観察により、充放電過程における粒子内の不均一性と微粉化の過程を明らかとした。また、充電深度を適切に制限することで、電極中 Si 粒子の破壊を抑制できることが示唆された。

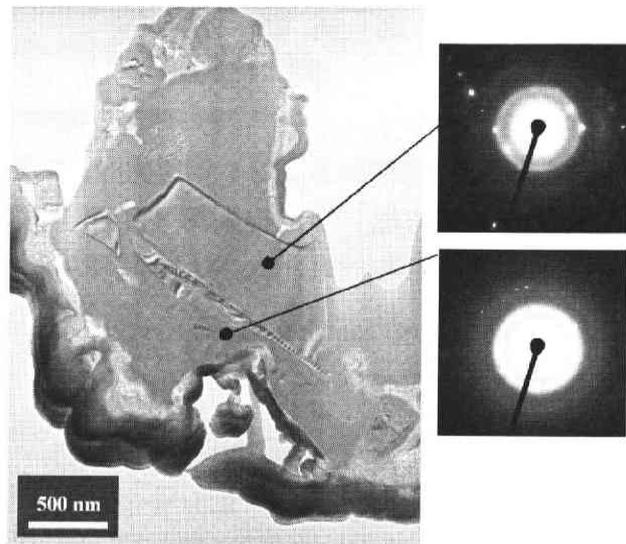


図 1. 充電深度 30% における充放電後の膜被覆 Si 粒子の TEM 写真及び電子線回折像

塗布電極の機械的強度に着目し、電極作製条件が充放電挙動に及ぼす影響について調査した。従来の PVDF バインダに加えて更に高強度の有機ポリマーバインダを使用し、また活物質粉体として純 Si 粉末と膜被覆 Si 粉体を用いてそれぞれ電極を作製し、初期充放電過程により比較を行った(図 2)。いずれの粉体においても新規高強度バインダを用いた際に充放電効率が向上した。このことから、高強度のバインダを用いることにより電極の機械的強度を増大させることが、充放電効率の向上に有効であると考えられる。更に各電極を詳細に比較したところ、使用するバインダ種が変化すると高い充放電効率を示す活物質粉体が変わるという挙動が見られた。それぞれ作製した電極の剥離強度試験を行ったところ、充放電試験で見られた活物質-バインダの組み合わせによる影響と同様の挙動を示した。以上のことから、以下の 2 点が明らかとなった。第一に、Si 系電極の充放電効率に対して、電極の機械強度が大きな影響を及ぼすことが分かった。第二に、電極の機械的強度に対して、バインダそのものの強度と活物質-バインダの界面強度の 2 点が関与することが分かった。膜被覆 Si 粉体と新規バインダを併用した際に 1 次充放電効率が最大となる 76% を示した。得られた高強度電極を用いて多サイクルの充放電試験を行ったところ、従来の Si 粉末や PVDF バインダを用いた電極と比較して高いサイクル性を示し、およそ 40 サイクル程度まで安定的な充放電挙動を示した。

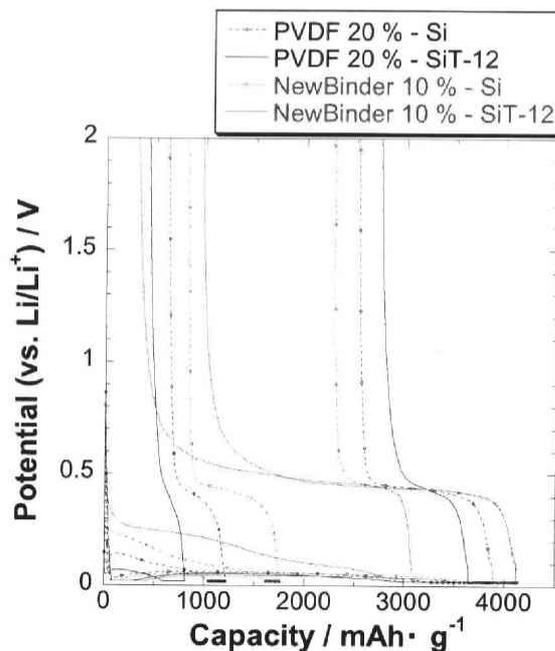


図 2. 各種活物質とバインダを用いた際の 2 サイクル充放電曲線

活物質粉体の導電性が及ぼす影響について検討を行った。Ti 化合物膜により被覆された Si 粒子を熱処理することで、膜被覆部分の導電性を著しく向上できることを見出した。この粉体を活物質として用いて電極を作製したところ、従来の膜被覆 Si 粉体と比べてサイクル性が向上し、約 80 サイクル程度まで安定的な充放電を示した。この導電性の異なる 2 つの電極について電極劣化過程を詳細に比較したところ、充放電曲線が大きく異なる挙動を示すことが明らかとなった(図 3)。従来の低導電性電極においては、サイクル数の増加に伴って放電電位が上昇していたことから、多大な IR ドロップ(抵抗損失)が発生したと見られる。一方で高導電性電極の場合、放電電位の上昇はほとんど見られず、十分な導電性が保持されていることが分かった。

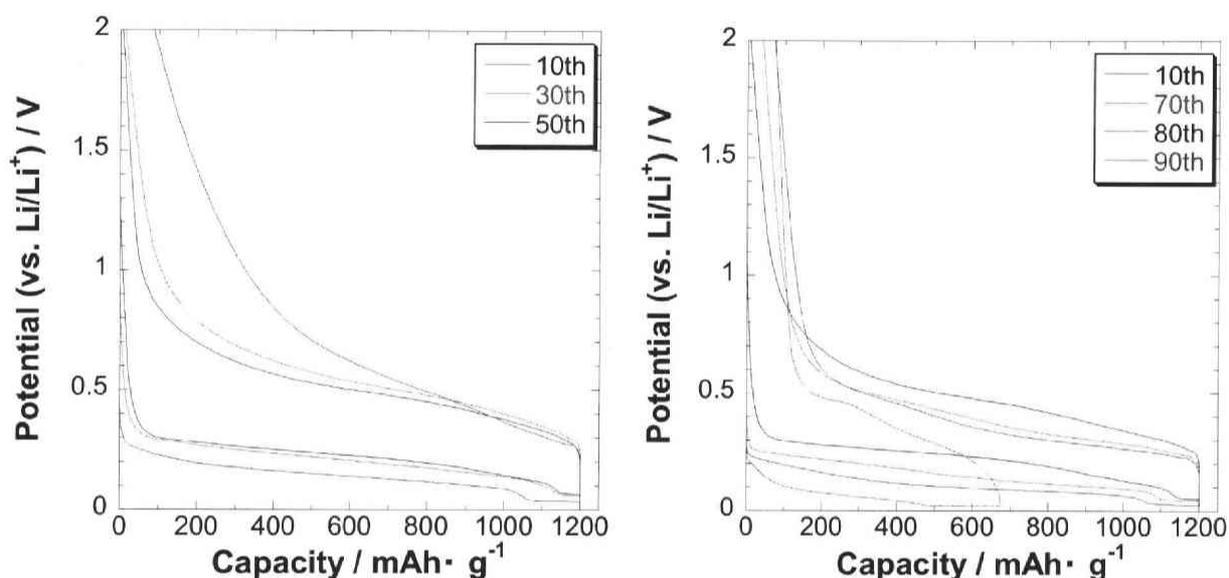


図 3. 導電性の異なる電極の劣化過程における充放電曲線の比較. (a) 低導電性. (b) 高導電性.

第五章では、活物質粉体の結晶性が及ぼす影響について検討を行った。予備的試験として市販の非晶質 Si 粉末を使用したところ、結晶性である従来の Si 粉末に比べて高いサイクル性を示した。このことから、活物質粉体が非晶質である方が好ましいことが示唆された。そこで、第二章で明らかとした充放電に伴う Si の非晶質化を活用し、従来の結晶性 Si からなる電極を充電状態で静置することにより、活物質粉体の非晶質化を試みた。この非晶質化処理を経た電極は従来の電極に比べて更に高いサイクル性を示し、100 サイクルまで電極の劣化を引き起こさなかった。この際の充放電曲線を従来のものと比較したところ、改良型試験では充電終期における急激な電位降下が起こらないことが分かった。この電位降下は活物質粒子中における不均質性に起因するものと考えられ、改良型試験においては粒子内不均一性が緩和されたために高いサイクル性を示したものと推察される。

以上のように本論文では、Si 粒子の膜被覆による表面特性の改質や導電性の付与など、電極構造に機能性を与えることにより、既往の炭素材料の 3 倍以上となる 1200 mAh/g の容量密度を持ち、100 サイクルまで安定的な充放電を示す電極の開発に成功した。

論文審査結果の要旨

リチウムイオン二次電池は、既往の二次電池を上回る高い特性を持っている。1990年代以降の携帯型情報機器の広がりも相まって、すでに最も使用される二次電池となっている。更に環境問題の高まりにつれて、ハイブリッド自動車や電池自動車といった車載用電池としても大きな期待が寄せられている。このような状況下で、容量やパワーといったリチウムイオン二次電池の性能向上が強く求められている。シリコンを始めとするリチウムと合金を形成する元素を用いる合金系負極は非常に高い理論容量を持つが、これら材料は充放電に伴って多大な体積変化を起こすため、安定的なサイクル性をもつ電極の作製は非常に困難となっている。本論文は、シリコン粒子に対する膜被覆処理を中核とし、電極に対して機械的強度や導電性などの機能を付与することにより、高いサイクル性と容量密度を持つ電極の開発を試みたものである。

第一の章は、序論である。第二の章は、Si粒子からなる電極の開発に当たり、充放電時の電極の挙動をより直接的な形で明らかとするために、充放電後のSi粒子の直接的な観察を行った。膜被覆Si粒子を用いた電極について充放電を行った後に集束イオンビーム(FIB)薄片化加工を経て透過型電子顕微鏡(TEM)観察及び各種分析を行った。活物質粉体であるSi粒子に数十nm程度の膜被覆を施すことにより初期粒子の表面を標識化し、充放電過程で新たに発生した亀裂や微粒子を明瞭に区別することが可能となった。充電深度を30%とした際の活物質粒子は、未反応と見られる結晶性のSiと反応後と見られる非晶質化した部分が共存した構造であった。結晶性部分は充電深度が大きくなるにつれて縮小し、充電深度100%の際には全く観察されなかった。一方、充電深度を50%とすると粒子内微粉化が進行している様子が観察された。以上のように、膜被覆処理を活用したSi粒子のTEM観察により、充放電過程における粒子内の不均一性と微粉化の過程を明らかとした。また、充電深度を適切に制限することで、電極中Si粒子の破壊を抑制できることが示唆された。

第三の章では、塗布電極の機械的強度に着目し、電極作製条件が充放電挙動に及ぼす影響について調査した。従来のPVDFバインダに加えて更に高強度の有機ポリマーバインダを使用し、また活物質粉体として純Si粉末と膜被覆Si粉末を用いてそれぞれ電極を作製し、初期充放電過程により比較を行った。いずれの粉体においても新規高強度バインダを用いた際に充放電効率が向上した。このことから、高強度のバインダを用いることにより電極の機械的強度を増大させることが、充放電効率の向上に有効であると考えられる。更に各電極を詳細に比較したところ、使用するバインダ種が変化すると高い充放電効率を示す活物質粉体が変わるという挙動が見られた。それぞれ作製した電極の剥離強度試験を行ったところ、充放電試験で見られた活物質-バインダの組み合わせによる影響と同様の挙動を示した。以上のことから、以下の2点が明らかとなった。第一に、Si系電極の充放電効率に対して、電極の機械強度が大きな影響を及ぼすことが分かった。第二に、電極の機械的強度に対して、バインダそのものの強度と活物質-バインダの界面強度の2点が関与することが分かった。膜被覆Si粉末と新規バインダを併用した際に1次充放電効率が最大となる76%を示した。得られた高強度電極を用いて多サイクルの充放電試験を行ったところ、従来のSi粉末やPVDFバインダを用いた電極と比較して高いサイクル性を示し、およそ40サイクル程度まで安定的な充放電挙動を示した。

第四の章では、活物質粉体の導電性が及ぼす影響について検討を行った。Ti化合物膜により被覆されたSi粒子

を熱処理することで、膜被覆部分の導電性を著しく向上できることを見出した。この粉体を活物質として用いて電極を作製したところ、従来の膜被覆 Si 粉体と比べてサイクル性が向上し、約 80 サイクル程度まで安定的な充放電を示した。この導電性の異なる 2 つの電極について電極劣化過程を詳細に比較したところ、充放電曲線が大きく異なる挙動を示すことが明らかとなった。従来の低導電性電極においては、サイクル数の増加に伴って放電電位が上昇していたことから、多大な IR ドロップ(抵抗損失)が発生したと見られる。一方で高導電性電極の場合、放電電位の上昇はほとんど見られず、十分な導電性が保持されていることが分かった。

第五章では、活物質粉体の結晶性が及ぼす影響について検討を行った。予備的試験として市販の非晶質 Si 粉末を使用したところ、結晶性である従来の Si 粉末に比べて高いサイクル性を示した。このことから、活物質粉体が非晶質である方が好ましいことが示唆された。そこで、第二章で明らかとした充放電に伴う Si の非晶質化を活用し、従来の結晶性 Si からなる電極を充電状態で静置することにより、活物質粉体の非晶質化を試みた。この非晶質化処理を経た電極は従来の電極に比べて更に高いサイクル性を示し、100 サイクルまで電極の劣化を引き起こさなかった。この際の充放電曲線を従来のものと比較したところ、改良型試験では充電終期における急激な電位降下が起こらないことが分かった。この電位降下は活物質粒子中における不均質性に起因するものと考えられ、改良型試験においては粒子内不均一性が緩和されたために高いサイクル性を示したものと推察される。

以上のように本論文では、Si 粒子の膜被覆による表面特性の改質や導電性の付与など、電極構造に機能性を与えることにより、既往の炭素材料の 3 倍以上となる 1200 mAh/g の容量密度を持ち、100 サイクルまで安定的な充放電を示す電極の開発に成功した。よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。