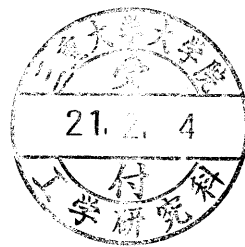


複写可

高容量リチウムイオン二次電池のための
nano-Si/C 複合負極材料の開発



平成 20 年度

三重大学大学院工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

斯 琴

学位論文要旨及び論文目録

学位論文提出者	氏名	斯琴	専攻	分子素材工学講座	エネルギー変換化学
研究領域名	先進物質・先進材料				
学位論文題目	高容量リチウムイオン二次電池のための nano-Si/C 複合負極材料の開発				
論文審査委員	主査	武田 保雄	副査	今西 誠之	副査 川口 正美
学 位 論 文 要 旨					
<p>現在市販されているリチウム電池の負極には、主に黒鉛材料が使われている。黒鉛の電池特性は既に限界近く利用されており、より高容量、高エネルギー密度の電池開発には新規材料の探索が強く求められている。</p> <p>Si の理論容量は 4000mAh/g 以上と負極材料の中では最も高いが、充放電に伴う体積変化が大きいため劣化が激しく、サイクル性の乏しい材料である。この体積変化を緩和するためには Si 粒子を炭素マトリックス中に均一に分散させる方法が有効であり、この Si/C 複合材料には高い容量と安定なサイクル特性が期待できる。一方、Si 粒子の表面には酸化膜が存在しており、SiO₂ は電池として不活性であるためにこれを取り除く必要がある。例えば SiCl₄ は沸点が 58℃ であるため、合成経路でこれを利用して Si 表面を活性化する方法が考えられる。</p> <p>そこで本研究では、ハロゲン元素を含む高分子である CPE(Chlorinated Polyethylene) と PVDF(Polyvinylidene Fluoride) を炭素源として Si と混合、焼成し Si/C 複合体を合成した。</p> <p>Si-CPE 系 : 合成条件と複合体の電極特性について検討を行ったところ、炭素源に含まれる塩素量が多い系ほど良好なサイクル性を有していた。複合物質の組成分析により塩素含有量の多いポリマーほどより多くの熱分解炭素量を生じており、炭素量の増加がサイクル性を向上させることが判明した。一方、炭素量の増加は複合物質中の Si 比率減少を意味し電極容量の低下につながる。Si の容量とサイクル性を両立する目的で合成した Si(50nm)/C 複合物質は、48wt% の炭素を有し、30 サイクル目においても 880mAh/g、容量維持率は 90% を示した。</p> <p>Si-PVDF 系 : Si 粒子と PVDF を 700℃ 以上で加熱すると Si 表面に SiC が形成され、これは電極材料として不向きである。しかし、極めて薄い SiC 膜であれば炭素マトリックスとの接着性が向上し、良好な複合物質が得られると期待されるため、本研究では焼成条件による SiC 形成量の制御を目指した。その結果、900℃ で合成した複合物質が最も良好な電気化学特性を示し、40 サイクル目においても 769mAh/g、容量維持率は 95% を示した。</p>					
論 文 目 録					
論文一編					

目次

1 リチウムイオン二次電池	
1-1 二次電池とその役割	1
1-2 リチウムイオン二次電池の発展	2
1-3 リチウムイオン二次電池の原理	4
1-4 リチウムイオン二次電池の材料構成	5
1-5 リチウムイオン二次電池の課題	8
2 Si 負極材料について	
2-1 はじめに	10
2-2 Si 負極材料について	10
2-2-1 Si-金属合金化	11
2-2-2 Si-C 複合化	12
2-3 測定条件について	13
3 実験	
3-1 使用した試薬及び製造元	15
3-2 実験設備及び各種測定	15
3-3 材料合成	17
3-4 PVDF/NMP 分散液の作成	21
3-5 各種セルの作製	21
4 Si/CPE の複合化	
4-1 Si 粒子サイズの影響	23
4-2 前駆体ポリマーの含む塩素量の検討	28
4-3 Si/C 複合物質に含まれる炭素量の検討	35
4-4 Si/CPE 複合化のまとめ	41
5 Si/PVDF の複合化	
5-1 TG 測定	47
5-2 XRD 測定	48
5-3 充放電結果	49
5-4 TEM 観察	51
5-5 Si/PVDF 複合化のまとめ	53
6 まとめ	54
リファレンス	57
謝辞	59

1 リチウムイオン二次電池

1-1 二次電池とその役割

近代文明の進歩にはその時々で新しい材料開発が重要な役割を果たしてきた。

石器時代には石、木、骨などを加工していたが材料はそのままの状態自然界に存在するものである。そこへ金属、まずは銅や錫や鉛などを作る技術をもつ文明が出現し、重厚な武器とともに強力な支配を獲得した。

つづいて発明された青銅は銅と錫の合金であり、またそれぞれの単体より硬いため軽量で鋭利な武器を作ることができるようになった。これはすなわち、一度に生産できる金属の量が同じならば、より多くの武器が得られることを意味している。さらに軽くて丈夫な武器は戦闘方法をも劇的に変化させ、剛腕ではない人々も兵士として活用できるようになった。

そして、鉄器が発明されると、これまでとは比較にならないほど丈夫で軽量、鋭利な刃物を作ることができるようになり、当時その生産方法は国家の最高機密であった。

鉄器の発明がいかに重要であったかは、現在でもわれわれが調理に鉄を基材にした包丁を使用していることから明らかであろう。

これと並行して、消費エネルギーの開発も非常に重要な要素の一つである。

原始、木を燃やすことによって火を手に入れた人類は、それまで消化が困難であったものや、病原菌に汚染されているものも食料にすることができるようになった。

穀物が良い例で、ベータでんぷんのままでは消化困難であるものが、水と加熱によってアルファ化し、効率よく摂取することができるのである。

穀物を主食にすることで定住化が進み、結果安定した集落を築いた人類は、その個体数を爆発的に増加させることとなった。

石油、石炭、天然ガスなどの不可再生エネルギー源の減少やますます深刻化している環境問題などに対し、高容量、省エネルギー、クリーンエネルギーなどの新型材料の研究は重要な役割を果たし、注目を集めている。一方、新たなエネルギー源の応用から、近年、電子情報産業の飛躍的な発展に伴って特に携帯機器、ノートパソコンや携帯電話、デジタルカメラ及び軍用電子設備、自動車産業などの発展は携帯電源のエネルギー密度、サイクル性向上の要求がますます強くなっている。これはまた高容量二次化学電源の進歩を促進している。

これらの新型材料開発の中、高容量二次電池材料の研究開発は重要な組成部分になっている。現在、使われている二次電池としては主にニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル-水素蓄電池、リチウムイオン二次電池がある。

二次電池は 1990 年のニッケル水素蓄電池、1991 年のリチウムイオン二次電池の実用化の成功以後に大幅な成長を遂げた。その結果、これらの高性能二次電池は携帯情報端末やコードレス電子機器の電源として人間社会にはなくてはならないデバイスとなっているが、最近これらの用途に加えて、電動工具向けや、健康モニターや車いすのような医療・福祉分野向けにも優れた電池の開発が待たれている。快適な生活に直接かかるこれらの用途に加えて、輸送用のエネルギー効率の向上をめざしたハイブリッド車やプラグインハイブリッド車、あるいは、電気

自動車の駆動源として高出力、高エネルギーの二次電池の研究開発が進められている。また、電力の生産と供給の分野からも再生可能エネルギーの導入と負荷平準の両面から蓄電システムとしての大型二次電池の開発が期待されている。

図 1-1 に二次電池のエネルギー密度比較を示す。電池重量当たりでは、リチウムイオン二次電池がニカド蓄電池やニッケル水素蓄電池に比べて大きなエネルギー密度を持つ事が分かる。そのため、近年、リチウムイオン二次電池は電気自動車や電力負荷平準化のための大型化の研究も盛んに行われており、宇宙用としての期待も大きい。

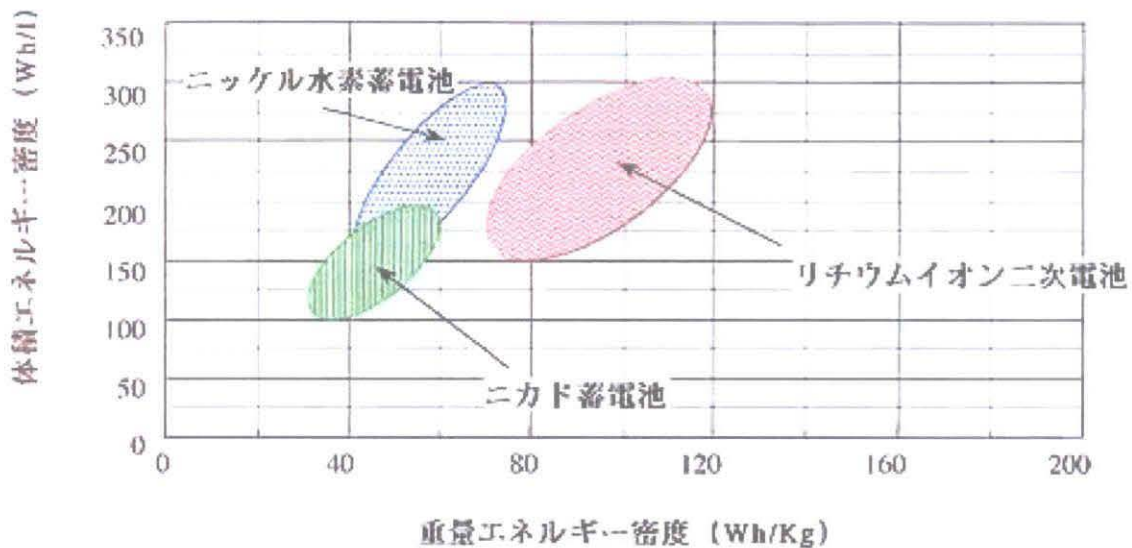


図 1-1 各種二次電池のエネルギー密度

高性能二次電池の中でリチウムイオン二次電池は正極、負極、電解質材料が極めて多様性に富んでおり、新しい可能性を求めて研究開発が活発に進められている。そこで材料面からこれらの性能を満たす研究開発をすることが最も重要である。

1-2 リチウムイオン二次電池の発展

リチウムは、その酸化還元電位が -3.045V (vs.標準水素電極)であり、電池の電圧は正極と負極との電位差によるもので、リチウムを負極材料に用いると最も高い起電力が得られる。また、原子量は 6.94 であり、密度も 0.534g/cm^3 であってともに小さいので、単位電気量当たりの重量が小さく、エネルギー密度も高い。ところが、金属リチウムは強い還元剤であり、水との反応は激しく、水素ガスを発生するので、従来の電池のように水溶液を電解液に用いることができない。このため、金属リチウムを用いた電池は、 $\text{LiClO}_4/\text{プロピレンカーボネート}$ 、

LiBF₄/γ-ブチロラクトンのようなリチウム塩と非水系溶媒の組み合わせを用いる。このような非水系電解液を用いたリチウム電池を繰り返し充放電できる二次電池にする試みは、盛んにおこなわれてきたが、この金属リチウムを用いた電池は安全性と性能劣化の問題が存在するため現在まで実用化には至っていない。金属リチウム負極で充放電を繰り返すとリチウムの溶解による放電反応と析出による充電反応が起こる。活性な金属リチウムは、表面で電解液中に含まれる微量の水、遊離酸などの不純物やプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンなどの溶媒と反応して、いわゆる SEI(Solid Electrolyte Interface 固体電解質界面)と呼ばれる皮膜が形成する¹⁾。この皮膜はリチウムイオンを透過させるが溶媒分子をブロックするので、一度 SEI が形成されると金属リチウム表面で起こる副反応は抑制される。このような保護膜の機能によって、金属リチウムを用いた電池安定化されている。ところが、繰り返し充電により金属リチウム析出反応を起こさせるために性能の劣化や安全性の問題が起こる。充電過程で生成する金属リチウムはその都度活性表面で電解液溶媒と反応し、その一部は SEI 形成に消費される。そのため電池の内部抵抗が高くなり、放電効率も低下してくる。すなわち、充放電のサイクルを繰り返すごとに電池容量が小さくなる。さらに急速に充電すると、リチウムは針状・樹枝状の結晶形態(リチウムデンドライト)で析出し、電池にさまざまなトラブルを引き起こす。リチウムデンドライトは比表面積が大きく、副反応による電流効率の低下を加速し、針状であるためにセパレータを突き破って正極・負極間の短絡を招くこともある。このような状態になると、自己放電が大きく電池として使えなくなり、内部短絡による発熱によりガス噴出・発火に至る場合もある。

一方、金属リチウムと組み合わせる充放電可能な正極材料として 1970 年代の中頃、遷移金属カルコゲン化合物が優れた特性を有すると報告された²⁾。層状構造を持つ遷移金属カルコゲン化合物である TiS₂ は、充放電の際リチウムイオン放出・吸蔵できる。しかし、この TiS₂ を正負極材料とする電池の起電力は 0.2V であり、リチウム本来の特徴である高起電力電池と遠いものであった。1980 年代になると、TiS₂ と同様の層状の化合物を形成する LiCoO₂ が正極材料として発見された^{3),4)}。

このように、リチウムと組み合わせると 4V 以上の高い起電力を発揮する。しかしながら、リチウムイオン二次電池が実用段階に入るには、リチウム金属を代替する負極材料の開発が必要であった。

1980 年代後半、炭素質材料を負極材料として使い始めた⁵⁾。1990 年、T. Nagaura らは LiCoO₂ を正極材料とし、炭素質材料を負極材料とし、非水系電解質 (LiClO₄/PC+EC) と組み合わせることで起電力が 3.6V で、エネルギー密度が 120-150Whkg⁻¹ で、良好なサイクル性を示す電池を得ることができ⁶⁾、1991 年 Sony が炭素質材料を負極材料として初めてのリチウムイオン電池が実用化され、それからリチウムイオン電池の研究開発が盛んに発展し、多くの注目を集めてきた。

1-3 リチウムイオン二次電池の原理

二次電池の小型・軽量化を実現するために、リチウム系二次電池の開発が古くから行われてきた。当初は金属リチウムを負極とする二次電池系の開発が主であったが、負極金属リチウムの有する種々の問題のために商品化にいたらなかった。負極材料に炭素材料を用いることでこの問題点を解決するとともに、正極にリチウムイオン含有金属酸化物である LiCoO_2 と組み合わせることで「リチウムイオン二次電池 (LIB)」という非水系二次電池が初めて商品化された。

リチウムイオン二次電池の定義としては「リチウムイオンを吸蔵・脱離し得る炭素質材料を負極活物質として用い、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得るリチウムイオン含有金属酸化物を正極活物質として用いたトポ化学反応原理に基づく非水系二次電池」というのが一般である。広義には、負極として炭素質材料以外のものを用いる場合も含めることがある。トポ化学反応とは化学的な反応を伴わず、ホスト分子などにゲスト分子、ゲストイオンなどが出入りする現象である。リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いるため、種々の構造の炭素材料が開発されている。また、正極材料としての「リチウムイオン含有金属酸化物」としては、大半の製品では LiCoO_2 が用いられている。その電池反応式と作動原理は図 1-2 に示すとおりであり、充電により LiCoO_2 に含有されているリチウムイオンが脱離し、負極の炭素材料に吸蔵される。逆に放電では負極に吸蔵されていたリチウムイオンが脱離し、正極に再び戻っていく。この反応の繰り返しにより充放電が行われる。

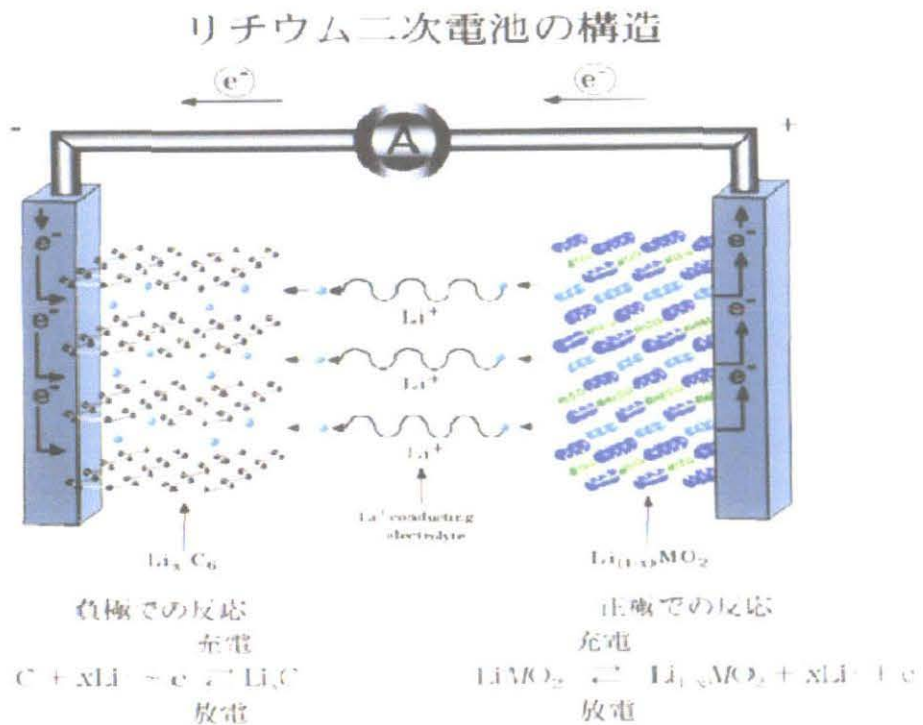


図 1-2 LIB の作動原理図

1-4 リチウムイオン二次電池の材料構成

1-4-1 正極材料

正極材料に酸化剤が活物質として用いられ、電位が高く、電気化学当量の小さい活物質が望ましい。塩素や酸素のような気体は電池内に閉じこめにくく、また電化液に溶解する活物質はセパレータを通過して負極に接触するのを抑制することが難しいため、実用電池の正極とはなりにくい。そのため、酸化物や硫化物、ハロゲン化物などの固体が正極として用いられることが多い。二次電池とするためには電池反応が可逆でなければならない。ご存じの通りリチウムイオン二次電池は商品化以来 LiCoO_2 が正極材料の主流として用いられており、小型民生用のごく一部で LiMn_2O_4 が用いられている。

一方、 LiNiO_2 は LiCoO_2 より高容量が期待できることから研究開発が盛んに行われてきたが、実用には供されてこなかった。その他の無機系正極材料としてはモリブデン系、バナジウム系、チタン系などの材料開発がなされてきたが、最近になって LiCoPO_4 、 LiFePO_4 などの Olivine 系に属する新しい正極材料群が脚光を浴びている。その他の有機系正極材料としては、古くはポリアニリン、ポリピロールなどの導電性高分子を正極材料として提案されてきたが、現在注目を集めているのは有機硫黄系正極材料であり、容量が非常に大きく期待されている。

1-4-2 負極材料

負極材料は還元剤である。できるだけ電位が低くて還元力が強く、電気化学当量の小さい材料が望ましい。負極材料に関しては次の3つに分類されている。

①炭素系負極材料：

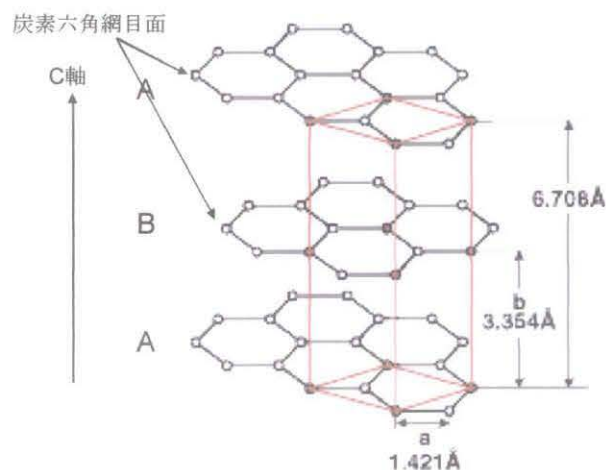
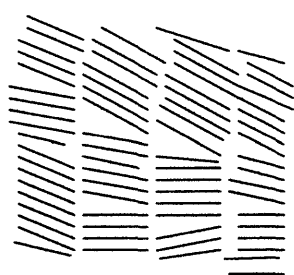


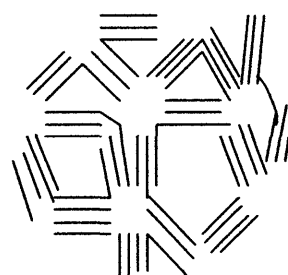
図 1-3 黒鉛の結晶構造

炭素材料はリチウム金属と比較して比容量は劣るものの（黒鉛で 372mAh/g、855mAh/cm³）、リチウム金属に匹敵する電位（0.07~0.23V vs.Li⁺/Li）で充放電が進行し、優れたサイクル特性を示す。炭素系負極材料には主に黒鉛系材料、難黒鉛系材料、低温焼成炭素材料などに関するものがあり、容量向上のための研究開発が盛んに行われている。この中黒鉛系材料開発は主流である。黒鉛は sp² 混成軌道を持つ炭素が規則たたく、平面に配列し、積層した結晶である。黒鉛の結晶構造を図 1-3 に示す。

高温熱処理によって黒鉛化する炭素としない炭素に分類できる。黒鉛化する炭素、黒鉛化しない炭素をそれぞれ易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）という。それぞれ炭素のモデルを図 1-4 に示す。易黒鉛化性炭素では微小結晶子がほぼ同一方向に並んでいるので、熱処理の間に炭素が近距離を拡散することによって黒鉛化が起こる。一方、難黒鉛化性炭素では結晶子が全く秩序だった配列をとっていないため、高温で熱処理しても黒鉛化は進行しない。



(a)易黒鉛化性炭素



(b)難黒鉛化性炭素

図 1-4 易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素の構造モデル

②合金系負極材料：

最近注目されているのが次式で示されるような合金化、脱合金化反応により充放電反応を行うリチウム合金負極である。



このような合金系負極材料が従来のリチウムデンドライト析出の課題を解決し、電極電位も負極として好適な範囲にあり、比容量も炭素・黒鉛系負極材料よりも格段に高いなどの利点もある。例えば、Snの理論容量は900mAh/g、Siの理論容量は4200mAh/gである。そのため、合金の充放電に伴う微粉化の問題が解決されれば、合金負極の実用化に向けて大きく進展することが十分に期待できる。その他、合金系負極材料は作りやすく導電性が高いなどの利点がある。そこで、構造を保持するようなマトリックス中に合金負極を

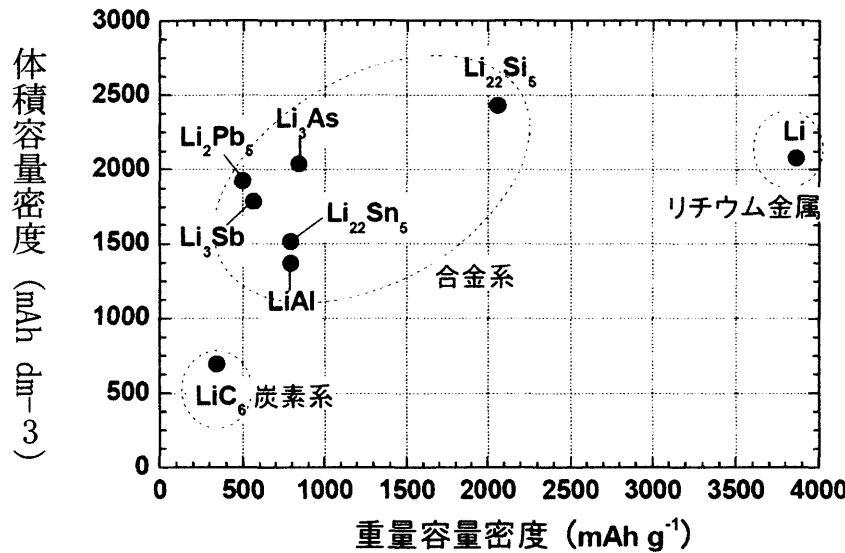


図 1-5 リチウムイオン二次電池用各種の比容量

分散させる複合化手法がいくつか検討されている。

現在、特に Sn、Sb、Si、Al 系及び複合物質などの合金負極材料が注目を集めている。合金系負極材料はいろんな利点を持っているが合金化過程に金属の構造や体積の変化が大きく（体積膨張が 100%~300%）、充放

電サイクルとともに合金が微粉化して、サイクル寿命が短いという問題もある。このようなリチウム吸蔵放出時の体積変化による微粉化を防ぐために、合金を形成する金属の微粒子あるいは薄膜を用いて、膨張収縮に伴う応力を緩和することもサイクル特性向上に有効である。炭素材料との複合化によってサイクル特性を向上させることもできる。⁷⁾

図 1-5 に示すように Al、Sn、Si 等はグラファイトに比べ、2~5 倍の高容量を示し、かつ、安価な材料である。その実用化に向けて、懸命な努力が続けられているが、まだ先になりそうである。充放電に伴う体積膨張、収縮が大きいこと、不可逆容量が大きいこと、導電性の低下等克服すべき課題は多い。

③その他の非炭素系負極材料：

上記炭素系負極材料、合金系負極材料以外の負極材料がいくつか提案されており、中でも酸化ケイ素、酸化スズ、酸化シリコンなどの金属氧化物系負極材料、Li_{3-x}CoxN などの窒化物系負極材料などが注目を集めている。これらのうち x=0.4 付近の Li_{2.6}Co_{0.4}N₃ 窒化物が最も大きな充放電容量（900mAh/g、1890mAh/cm³）を示す⁸⁾。

1-4-3 電解質

リチウムイオン二次電池の最大の特徴はその高い作動電圧である。そのため、電解質には電位窓の広い有機系電解液が用いられている。電解質は電極の最大のパフォーマンスを発揮させるだけでなく、電池の安全性、高出力特性、寿命に大きな影響を与える。

現在のリチウムイオン二次電池の電解液溶媒はエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)などの環状炭酸エステルとジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)などの鎖状炭酸エステルの混合溶媒である。また、電解質としては LiPF_6 が基本となっている。溶剤に関しては溶剤の選定、組成、混合比、さらには機能性電解液と称される添加剤技術の開発があげられる。

溶質に関しては LiPF_6 の改良さらには LiPF_6 に代わる新しい電解質の開発が行われている。また、電解液溶剤と電解液溶質を一つの物質が兼ねるイオン液体が注目を集め、開発が盛んである。

1-5 リチウムイオン二次電池の課題

現在、主流となっているリチウムイオン二次電池の材料は環境負荷が低くて毒性も低い材料が用いられており、その点では安全・安心な電池と言える。

携帯機器用の小型電池やEV用の電池ではエネルギー密度の向上が開発の大きな方向である。電池の安全性を確保しながら、エネルギー密度を高くすることは容易ではない。エネルギー密度が高くて出力が大きく、大きな電池は安全性の確保が本質的に難しく、それを目指して産業界を中心にさまざまな工夫が開発されている。

一方、寿命・安全性についても課題が残る。リチウムイオン二次電池の寿命と安全性の両面から、負極と正極の表面の安定化は今後の大きな課題である。

無機結晶やガラスのような固体電解質、ドライポリマー電解質は発火しにくいなどの安全性の点で有利である。

リチウムイオン二次電池は他の二次電池と比べるとコストが高い、これは電池構成材料が高価であることに加えて、電池加工に費用がかかることが原因となっている。安価な材料を使用できる新しい電池系を開発することも重要だと考える。

エネルギー密度が高く、サイクル寿命と保存寿命が長く、パワーが出て、簡単に利用でき、安全かつ安価で、大型にできる二次電池は理想を電池である。このような電池を追い求めることが大切であるが、現実には用途に応じた特徴のある電池が開発されている。

そこで、本研究では高容量、安価なSiに着目した。Siは最大の理論容量を持つが充放電に伴う体積膨張が非常に大きいため、サイクル性の乏しい材料である。この体積変化を緩和するためにはシリコン粒子をカーボンマトリックス中に均一に分散させる方法が有効であり、これ

によって複合材料として高い安定性を期待することができる。

本研究では、ハロゲン元素を含む高分子である CPE(Chlorinated Polyethylene)と PVDF(Polyvinylidene Fluoride)を炭素源として Si と混合、焼成し、Si/C 複合体を合成した。

Si-CPE 系：合成条件と複合体の電極特性について検討を行った。

Si-PVDF 系：フッ素を含む、PVC を代替できる PVDF を用い、分散液に THF を使わずに同じ Si/C 複合物質を合成する方法について検討を行った。

本研究で得られた Si/C 複合物質は Si の有する電気化学的特性を著しく向上させたので報告する。

2

負極材料について

2-1 はじめに

携帯電話やノートパソコンのようなモバイル端末機器の普及と進化により、その主力電源としてリチウムイオン電池の需要の拡大と高容量化、高エネルギー密度化の要求が続いている。リチウムイオン電池は正極に LiCoO_2 、負極に黒鉛系材料を用いた系が主流となっているが、これまでに電極材料や電池や電極構成の改良によって、質量及び体積当たりで当初の約 2 倍にまで高エネルギー密度化が可能となった。負極材料に使用されている黒鉛の容量は、現状では、理論容量値 372Ah/kg にほぼ達しているため、さらなる高容量化を図るためには、それ以上の容量を有する材料系への移行が望まれる。こうした理由から代替候補材料として、合金系あるいは金属-炭素複合系材料などが活発に研究されている。

シリコンなどの 14 族元素あるいは銀、アルミニウムなどは、リチウムと電気化学的に可逆反応することが知られている。シリコンの容量が最も大きく、その他の元素も炭素に比べると大きい。これらの金属材料が高い理論容量を持つものの、充放電時の著しい体積膨張による応力によって、活物質の微粉化や集電性の低下が起これ、反応の可逆性が損なわれて実用的充放電サイクル寿命特性が得られていない。こうしたことから、他の材料中に活物質粒子を分散させて、体積膨張を緩和することで充放電を行っても導電性が維持できるような集電構造の改良が検討されている。

2-2 Si 負極材料について

Si は原子番号 14 の元素である。地球の主要な構成元素のひとつで、常温、常圧で安定な結晶構造はダイヤモンド構造である。

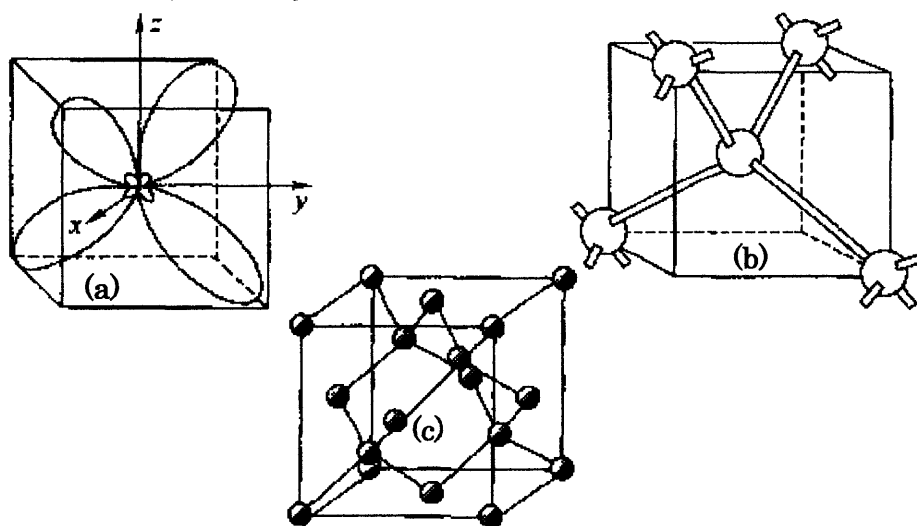


図 2-1 Crystal structure of silicon: (a) hybrid orbital、(b) crystal structure、(c) face-centered cubic diamond-type structure.

Si はリチウムイオン二次電池用負極材料の中では、理論容量は 4200mAh/g ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) で、魅力的な材料である。しかし、Li イオンの挿入、脱離に伴う体積膨張が 300% もなり、劣化が激しくてサイクル性の乏しい材料でもある。Si を電池材料として使うにはこの問題を解決しなければならない。その解決策として Si を用いて金属と合金化する方法と Si を炭素と複合化する方法は有効であり、多くの注目を集めている。

2-2-1 Si-金属合金化

Si-金属合金は主に Si と Mg、Ni、Co、Sn、Fe などの金属の化合物か複合物である。従って、この中、Mg-Si 系が最も注目を集め、負極材料として調べられた。G. A. Roberts ら⁹⁾ の報告によるとボールミル方法で作られた Mg_2Si 合金は、初期放電容量は 830mAh/g で、初期充電容量は 580mAh/g であり、Li イオンの挿入電圧は 0 V から 0.3V の間である。XRD 測定から放電過程において、初めに Mg_2Si は Li_2MgSi に変わり、体積膨張する。挿入する Li イオンが増加するとともに Mg はどんどん析出し、これに伴って Li-Si 合金が形成する。析出した Mg が同じように Li と結合し、最終的に Li-Si 合金系と Li-Mg 合金系が共存する。Mg と Si の Li 入る電圧は異なるがお互いに体積膨張を抑制する働きがある。しかし、充放電に伴って両方とも自分自身の体積変化が非常に大きいため、容量劣化が激しくて、25 サイクル目においては 100mAh/g の低い容量を示した。Mg-Si 系と類似の Si-Sn¹⁰⁾、Si-Ca¹¹⁾などの合金系がある。

SiAg 系合金負極材料はボールミルで作られた¹²⁾。ボールミルの時間はそれぞれ 2、15、50h で、XRD 測定より Si はナノサイズで存在していると、SEM 分析より、Si と Ag が均一に分散されたことがそれぞれ確認された。しかし、Li 挿入に伴う体積変化による電極の機械的な破壊がサイクル性の劣化を引き起こした。また無電解めっき方法で SiAg 負極材料を得た報告もある¹³⁾。X-ray energy dispersion analysis (EDAX)結果から Ag が Si のまわりに覆っていることを確認でき、Pure Si には SEI 膜が確認できなかったが SiAg 合金負極には SEI 膜ができ、これは SiAg の性能向上に起因すると考えられる。

Sn は、Li 挿入・引き抜き過程において合金化ができるもう一つ金属である。Si-Sn を種々の組成で合金化する調査を行った¹⁴⁾。その中で、 $\text{a-Si}_{0.66}\text{Sn}_{0.34}$ (a-amorphous)膜は高い電子伝導性を示した。充放電 Cut off は 0.0 から 1.3V の間で、初期放電容量は 2000mAh/g で、初期充電容量は約 1900mAh/g である。また、充放電曲線が停滞なしで滑らかであることがわかった。微分容量図より、鋭いピークが発見されなかった。これは充放電過程において、相は変化なく、安定していることを示している。それらの反応メカニズムを決定するために、充放電しながら XRD 測定を行ったところ、 $\text{a-Si}_{0.66}\text{Sn}_{0.34}$ 薄膜はいつもアモルファス状態で残っており、また、放電の終りに $\text{a-Li}_{4.4}\text{Si}_{0.66}\text{Sn}_{0.34}$ が確認された。 $\text{a-Si}_{0.66}\text{Sn}_{0.34}$ から高い可逆容量を得たがこのサイクル特性の情報は書いてない。また、Si-Sn-Ni 合金系が優れた容量維持率を示したという報告がある¹⁵⁾。これらの材料を負極材料とし、正極材料に LiCoO_2 を用い、フルセル

を作製し、充放電測定を行ったところ、100 サイクルにおいても 75%の容量維持率を示した。このサイクル性の向上はこれらのマトリックス中で Si を分散させることで体積変化を最小化したと考えられる。

2-2-2 Si-C 複合化

今まで Si/C の複合物質について種々な報告が提案されている。これらを作り方により、5 つの種類に分類した¹⁶⁾。

1. 熱分解反応/TVD 法

Si/C 複合物質の研究が始まったのは 1990 年代前半からである。

1994 年 A. M. Wilson らは、種々のシロキサンを不活性雰囲気下高温で熱分解し得た材料について報告している²⁵⁾。ポリメチルフェニルシロキサン(PMPS)を 1000°Cで熱分解して合成されたアモルファス材料は可逆的に 400mAh/g 程度を有し、またポリフェニルセスキシロキサン(PPSSO)由来の材料では初めの数サイクルにおいて約 600mAh/g の充放電が可能なが示されている。

2003 年 Xie らは 450°C、500°Cにて SiH₄ の TVD 方法を用いて Si 粒子を MCMB の表面に堆積させた¹⁷⁾。450°Cで得られた Si/C 複合物質の可逆容量は 462mAh/g で、MCMB の可逆容量(290mAh/g)より高い値を示した。しかし、充放電効率が 45%で MCMB の充放電効率(77.5%)より低い値を示した。これは SEI 膜の構成や Li イオンの不完全引きぬきと活物質の損失に起因する。同じ方法で nano-Si を KS-6 グラファイトに堆積させた報告もある^{18)、19)}。

2001 年 H. Y. Lee らは MCMB を PVC 由来の炭素材料でコーティングすることによって電解質にプロピレンカーボネート(PC)の使用を可能とし、優れた電池特性が得られたと報告している²⁶⁾。この中で Lee らは MCMB 粉末と PVC 粉末を混合し 800-1000°Cで焼成することで目的の生成物を得ており、また 30 サイクル充放電後において処理前 MCMB の 2 倍程度である 260mAh/g の容量が得られたと示している。

一般的に、熱硬化性樹脂を不活性雰囲気下焼成することで黒鉛化困難なコークス状の炭素材料(ハードカーボン)が生じる。安価で PC が使用可能な優れた材料であるが原料が樹脂であることから構造が複雑であり、電気伝導性が低く、初回不可逆容量が大きいという性質を有する。

1995 年 T. Zheng らは種々の炭素材料について、原料や焼成条件がもたらす電気化学特性に関する報告を行っている²⁷⁾。その中で塩化ビニル(PVC)を不活性雰囲気下 900°Cにて熱分解することにより、収量 9%、初期不可逆容量 70mAh/g である炭素材料が得られることを示している。これを基に本研究においても Si/CPE 系の焼成条件を 900°Cにて検討を行った。

2. ボールミル粉砕方法。

2004 年 Wang ら²⁰⁾ボールミル方法を使用し、MCMB と 80nm の Si をそれぞれ 5、10、20h

ボールミルをかけて Si/C 混合物を得た。SEM 測定より、10h ボールミルかけた後 MCMB は球体のまま残っていたが 20h 後は細かく粉碎されたことが確認され、XRD 結果が Si/C 複合物質には Si と MCMB を含んでいることを示した。Cutoff を 0.01-3.0V にて充放電したところ、ボールミル時間が 10h から得られた混合物は 1066mAh/g の初期可逆容量を示し、25 サイクルにおいても 700mAh/g の高い容量を示した。5h かけた混合物は低い容量維持率を示した。これはより長い間ボールミルかけることで Si が MCMB マトリックス中に均一に分散されたからである。しかし、ボールミル 20h かけた混合物は低い容量維持率と高い不可逆容量を示した。これは、MCMB 構造の破壊と表面積の拡大による SEI 膜の構成に起因すると報告している。

3. 熱分解反応とボールミル粉碎法の組み合わせ

さらに Si のサイクル性を向上させるため、Si と PVC を二度熱分解反応させ、一回目と二回目の間に HEMM 処理をした^{21)・22)}。Si と PVC を重量比 3:7 で混合し、900℃にて 1h 熱分解させ、これらに 2h 高速ボールかけた。得られた複合物質を一回目と同じ重量比でさらに PVC と混合し、熱分解させる。この Si/C 複合物質は 80%の高い初期充放電効率を示した。一度熱分解させた Si/C は著しい容量減少を示した。二度熱分解させた Si/C はサイクル性が安定したが 15 サイクルを超えて、劣化が激しくなった。一度の熱分解反応後にボールミル処理を行った Si/C は初めの数サイクルにおいて容量減少を示したが、その後安定したサイクル性を示した。二度の熱分解反応とボールミル処理とを組み合わせさせた Si/C は最も安定したサイクルと良好な充放電容量を示したと報告している。

Yoshio らは、活物質粒子の表面導電性を高めて可逆性を改良することを目的として、CVD 法によりシリコン上に炭素被膜を形成して、800mAh/g の制限容量条件ではあるが比較的良好的なサイクル寿命特性を得た³⁰⁾。

4. ゼルーゲル法

5. その他

2-3 測定条件について

上述したように、Si 合金系であっても、Si/C 複合物質であっても、作り方と測定条件により、材料評価が違ふ。本研究では Si を炭素マトリックスに分散させることで、サイクル性の向上を目指した。Si は大きな容量を示すが、Li 挿入脱離に伴う大きな体積変化のため、微細化、電極剥離などによる電気接触劣化のため極端にサイクル性が悪くなる。図 2-3-1 に示すように塗布電極では電極崩壊、剥離が起こり、容量劣化をもたらす。しかし、Ni 多孔体に埋め込み、電氣的接触を保つようにすれば、劣化がある程度抑えられるため、図 2-3-2 のように電極作成上、メッシュを用い、Ni 多孔体電極を試みた。その結果、電極材料の劣化を抑えた。しかし、粒子の膨張収縮による剥離は本質的に避けられない。本研究の Si/PVC 系では Ni 多孔体電極を用いて材料評価を行い、そこからより良い特性を示した材料を見出した。そして、

Si/PVDF 系では塗布電極を用い、焼成条件と SiC の生成状況について調べた。

塗布電極 (Cu 箔に塗布した場合)

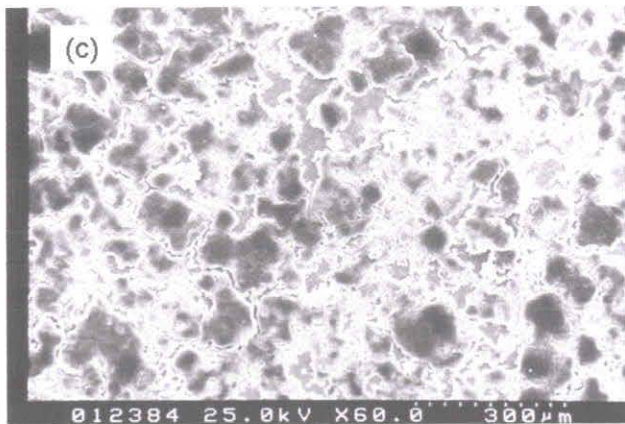
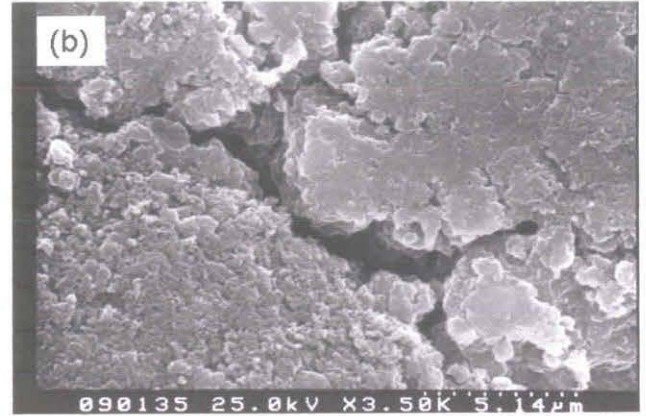
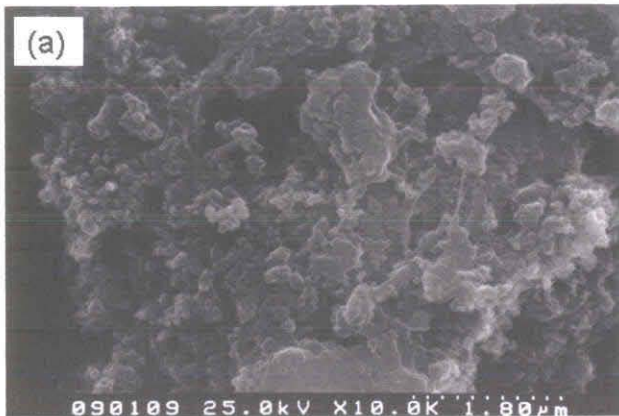


図 2-3-1 Cu 箔に塗った場合の SEM 写真
(a): 充放電する前; (b): 2 サイクル後; (c):
15 サイクル後

Ni 多孔体 (Ni 多孔体に浸み込ませた場合)

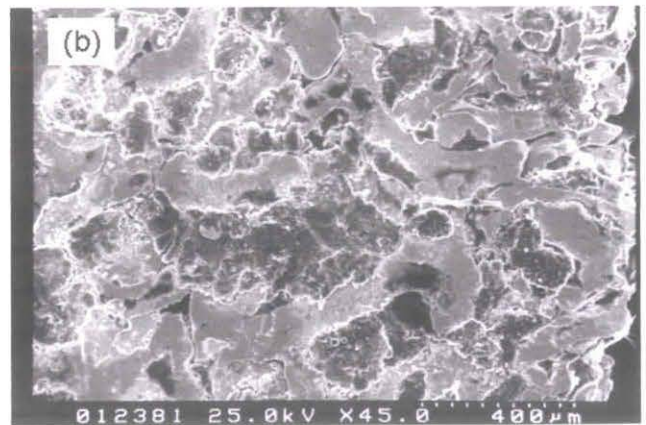
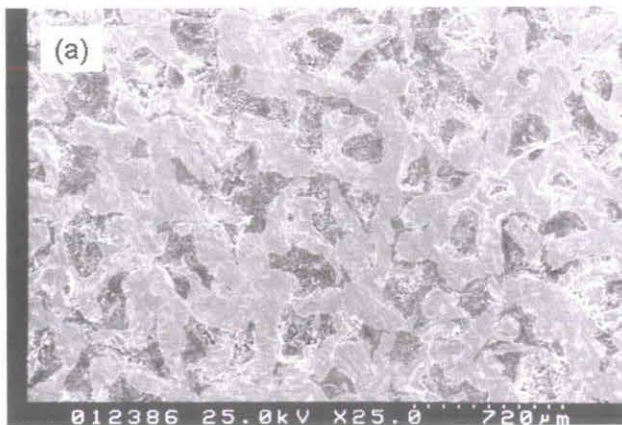


図 2-3-1 Ni 多孔体に浸み込ませた場合の SEM 写真
(a): 充放電する前; (b): 50 サイクル後

3

実験

3-1 使用した試薬及び製造元

50nm- Si	Aldrich Chemical
0.7 μ m -Si	Kinsei Matec
4 μ m (10 μ m)- Si	High Purity Chemicals
PVC (polyvinylchloride)	Aldrich Chemical
CPE (chlorinated polyethylene)	Kureha Elastmer
THF (Tetrahydrofuran)	ナカライテスク株式会社
NMP(1-methyl-2-pyrrolidone)	ナカライテスク株式会社
PVDF (Poly Vinylidene Fluoride)	KYNAR
AB (Acetylene Black)	電気化学工業株式会社
Ni foam (厚さ : 300 μ m)	Nilaco
Li シート(厚さ : 20 μ m)	本城金属株式会社

3-2 実験設備及び各種測定

3-2-1 超音波洗浄器 (US-2 株式会社エヌエヌディ)

Si 粉末を均一に分散させるため、適量の Si を THF 溶媒に溶かし、これを超音波洗浄器にかけ 30 分処理した。

3-2-2 セラミックス電气管状炉 (ARF1-300-40KC、アサヒ理化製作所)

得られた Si と PVC(CPE)の混合物に電气管状炉を使用し、熱分解反応させ、Si/C 複合物質を得た。また、Si-PVDF の混合物に電气管状炉を使用し、焼成温度をいろいろ変えて、熱分解反応させ、複合物質を得た。

3-2-3 粉末 X 線回折測定

試料の同定には(株)理学電気製ローターフレックス RU-200B 回転陰極型強力 X 線装置(最大出力 12kW; 60kV-200mA) を使用した。測定にはガラス製の試料ホルダーを用い、管電圧 40kV、管電流 150mA で作動させ、 $2\theta = 10-90^\circ$ の範囲にてスキャンスピード 2 sec/step、サ

ンプリング幅 0.02° にて行った。

3-2-4 SEM (Scanning Electron Microscopy) 観察

試料の表面形状や分散状況の観察には、(株)日立製作所製 S-4000 走査型電子顕微鏡を用いた。

Si/C 複合物質に SEM 観察を行うとき、試料は熱分解炭素に覆われているためそのままの観察が可能なので、試料をペレットにして測定を行った。

充放電前後の電極表面観察にはよりきれいに見るため、表面にオスミウム処理を行ってから測定を行った。

3-2-5 TEM (Transmission Electron Microscopy) 観察

試料の表面状態の観察には (株) 日立製作所製 H-900 透過型電子顕微鏡を用いた。少量の試料をアセトン分散液の中に分散させた。均一に分散させるため、よく振ってから測定を行う。

3-2-6 ラマン測定

CPE からの熱分解炭素の結晶度を調べるために分散型レーザーラマン分光装置ラマノール T6400M1 (仏国ジョバンイボン社製) を用い、測定範囲は 1200cm^{-1} ~ 1800cm^{-1} でレーザー励起波長は 488nm にした。

3-2-7 定電流充放電測定

電極特性を調べるため定電流充放電測定を行った。これは一定値の電流を流して、その時の電池の電圧を記録していく方法である。様々な因子において酸化還元反応の電位は変化するのでその材料が持つ正確な電位の決定は難しいが、電池としての性能を見る際にこの測定は最も一般的である。本研究では BTS2004W(株式会社 ナガノ)を用いた。

測定条件は、液体系のコイン型セルでは、室温にて 2-3 時間ほどおいた後、カットオフ電圧を $20\text{-}1500\text{mV}$ にし、レストタイムは 20min として充放電測定を行った。

充放電については本論文では：

充電 (charge) 過程：電位の上昇過程、リチウムイオンが活物質から脱離する。これに対応する容量を充電容量という。

放電 (discharge) 過程：電位の下降過程、リチウムイオンが活物質に挿入する。これに対応する容量を放電容量という。

3-2-8 TG-DTA 測定

熱的反応の解析には理学電気株式会社製の差動型示差熱天秤 TG-DTA TG8120 を使用し、標準物質には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。Si-CPE 系では昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $2\%\text{H}_2\text{-Ar}$ 雰囲気中で行っ

た。Si-PVDF 系では昇温速度 4°C/min、2% H_2 -Ar 雰囲気中で行った。

3-2-9 元素分析装置

Si/C 複合物質の組成を分析するため、ヤナコ CHN CORDER MT-5 型（柳本株式会社製）装置を使用し、炭素、水素、窒素の定量分析方法で Si/C 複合物質の組成分析を行った。

3-3 材料合成

3-3-1 Si/CPE 材料合成

(a) Si サイズの検討

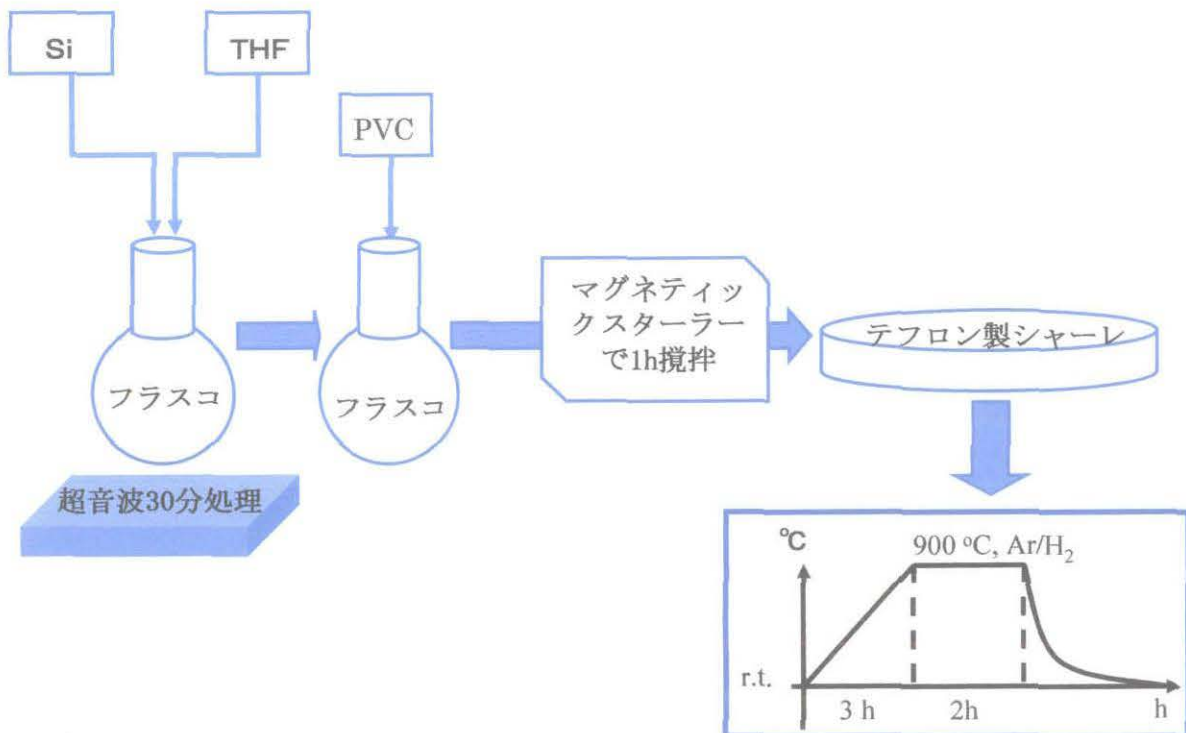


図 3.3.1-a 焼成条件

種々の粒径の Si と PVC を 10:90 重量比で測り、初めに排気装置の中に 30ml のナス型フラスコに半分ほどの THF とともに Si を入れた後蓋を閉めてこのフラスコを超音波洗浄器にかけ 30 分処理した。そこへ PVC 少量ずつ加え 1 時間ほど攪拌し、これをテフロンシャーレに注ぎ入れ、排気装置の中において自然に乾燥させる（THF を飛ばす）。ある程度乾燥したペレット状の Si/PVC の混合物をチップ状に小さく切り、60°C にて 6 時間乾燥した後、アルミナボート

に移し、還元雰囲気下焼成できるシルコニット管状炉に挿入し、200ml/min 量で混合ガス 2% H_2 -Ar を流しながら 30 分間空気を置換した。その後混合ガスの量を 60ml/min にて 5°C/min の昇温速度で室温から 900°C まで昇温し、900°C を 2 時間保った後、自然降温させて複合物質を得た。これを乳鉢で碎いて異なる Si 粒径の Si/C 複合物質を得た。

(b) 炭素量の最適化

50nm の Si と PVC を 10:90 重量比で測り、図 3.3.1-b に示すように初めに排気装置の中に 30ml のナス型フラスコに半分ほどの THF とともに Si を入れた後蓋を開けてこのフラスコを超音波洗浄器にかけ 30 分処理した。そこへ PVC 少量ずつ加え 1 時間ほど攪拌し、これをテフロンシャーレに注ぎ入れ、排気装置の中において自然に乾燥させる (THF を飛ばす)。ある程度乾燥したペレット状の Si/PVC の混合物をチップ状に小さく切り、60°C にて 6 時間乾燥した後、アルミナポートに移し、還元雰囲気下焼成できるシルコニット管状炉に挿入し、200ml/min 量で混合ガス 2% H_2 -Ar を流しながら 30 分間空気を置換した。その後混合ガスの量を 60ml/min にて 5°C/min の昇温速度で室温から 900°C まで昇温し、900°C を 2 時間保った後、自然降温させて複合物質を得た。これを乳鉢で碎いて Si/C 複合物質を得た。

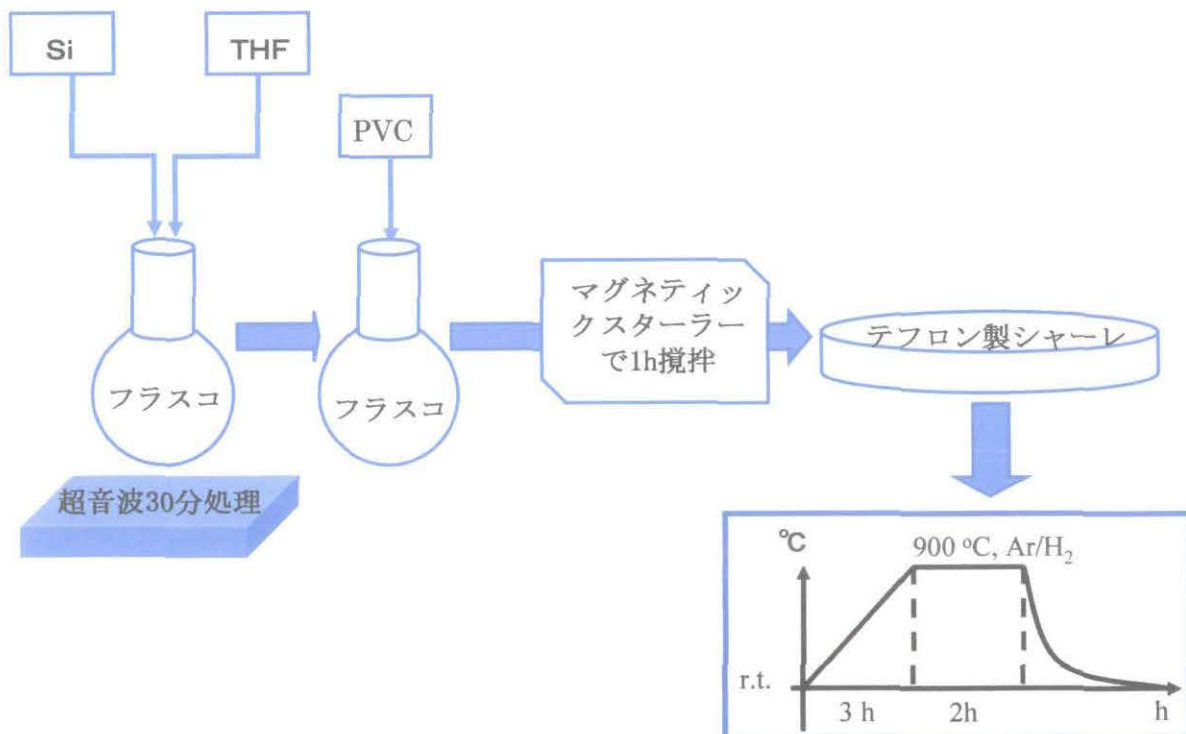


図 3.3.1-b 合成方法

50nm の Si と PVC 重量比が 20 : 80、30 : 70、50 : 50 の合成方法は図 2.3.1-b と同じであるため、これらの合成方法を省略。

また、50nmSi:25.5% CPE=10:90、50nmSi:39.5% CPE=5:95、10:90、20:80と50nmSi :70% CPE=10:90、20:80、30:70の合成方法は図 2.3.1-b と同じであるため、省略。

(c) 塩素量の検討

50nm の Si とさまざまな CPE(塩素量がそれぞれ 25.5%、39.5%、56.8%、70%)を 10:90 重量比で測り、図 3.3.1-c に示すように初めに排気装置の中に 30ml のナス型フラスコに半分ほどの THF とともに Si を入れた後蓋を閉めてこのフラスコを超音波洗浄器にかけ 30 分処理した。そこへ PVC 少量ずつ加え 1 時間ほど攪拌し、これをテフロンシャーレに注ぎ入れ、排気装置の中において自然に乾燥させる (THF を飛ばす)。ある程度乾燥したペレット状の Si/PVC の混合物をチップ状に小さく切り、60°C にて 6 時間乾燥した後、アルミナポートに移し、還元雰囲気下焼成できるシルコニット管状炉に挿入し、200ml/min 量で混合ガス 2% H₂-Ar を流しながら 30 分間空気を置換した。その後混合ガスの量を 60ml/min にて 5°C/min の昇温速度で室温から 900°C まで昇温し、900°C を 2 時間保った後、自然降温させて複合物質を得た。これを乳鉢で砕いて Si/C 複合物質を得た。

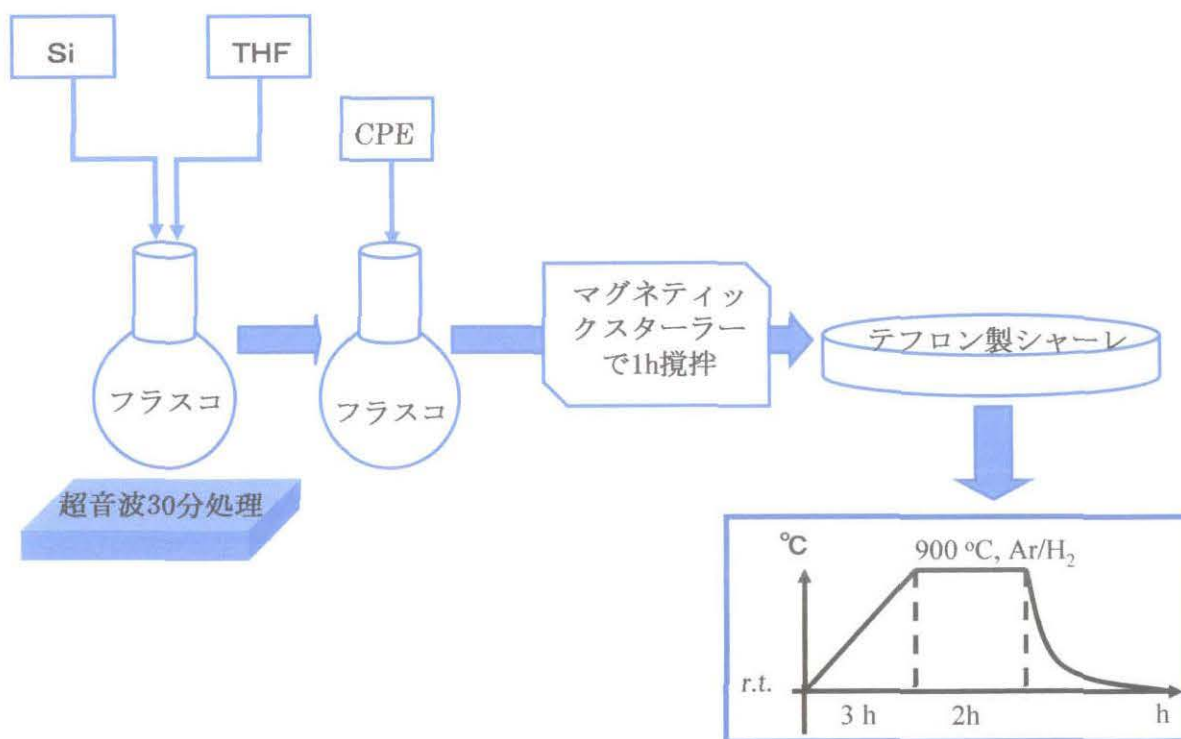


図 3.3.1-c 合成方法

3-3-2 Si/PVDF 材料合成

50nm の Si と PVDF 粉末を重量比 Si:PVDF=40:60(0.4g:0.6g)で測り、初めに排気装置の中に 30ml のナス型フラスコに半分ほどの NMP とともに Si を入れた後蓋を閉めてこのフラスコを超音波洗浄器にかけ 30 分処理した。そこへ PVDF を少量ずつ加え 2 時間ほど攪拌し、これをアルミパンに注ぎ入れ、70°C にて 12 時間乾燥した後、ペレット状の Si/PVDF の混合物をチップ状に小さく切り、アルミナボートに移し、還元雰囲気下焼成できるシルコニット管状炉に挿入し、200ml/min 量で混合ガス 2% H_2 -Ar を流しながら 30 分間空気を置換した。その後混合ガスの量を 40ml/min にて 4°C/min の昇温速度で室温から必要な温度 (500°C、600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C、1100°C、1200°C) まで昇温し、その温度を 2 時間保った後、自然降温させて複合物質を得た。これを乳鉢で碎いて Si-PVDF 系の Si/C 複合物質を得た。

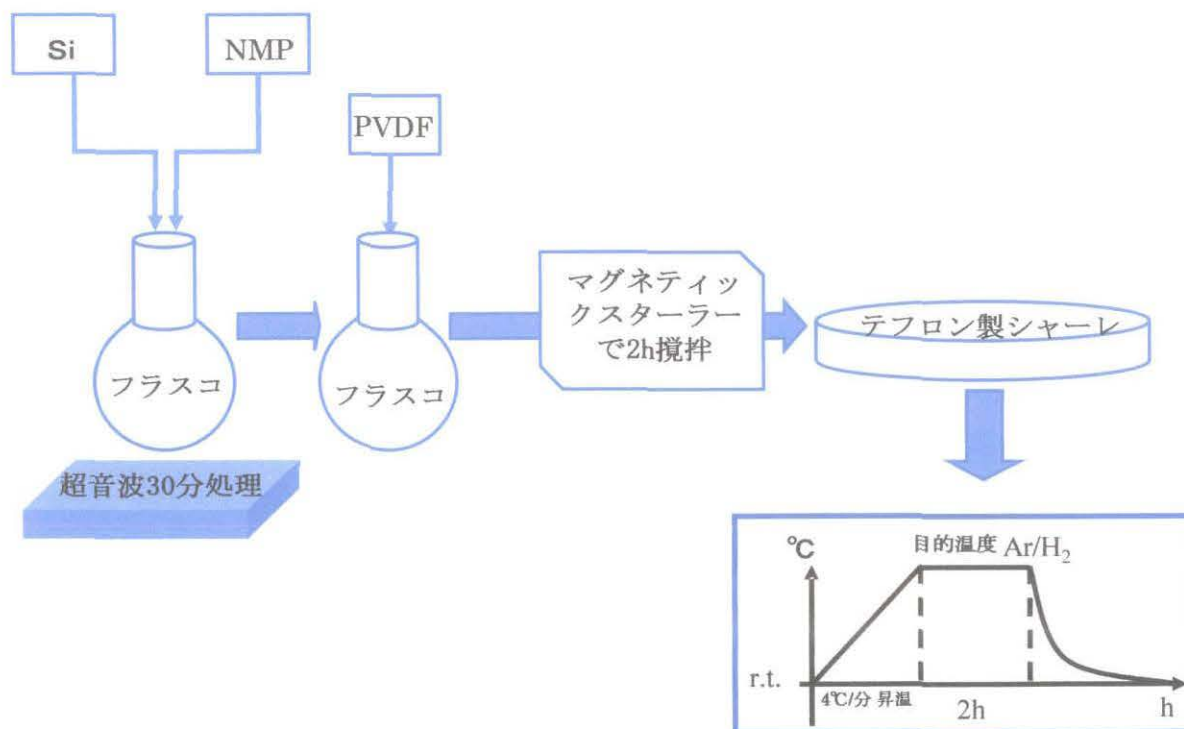


図 3.3.2 焼成条件

3-4 PVDF/NMP 分散液の作成

空气中 NMP を適当なマイヤーに測り取り、そこへ目的の濃度になるように少量した PVDF 粉末を加えて攪拌する。高速で攪拌したため中に泡ができ、泡が完全に消えるまで二日ほど静置する。このとき乳白色の溶液が若干黄色に変化することがあるが、これは分散具合によるものであり濃度によって異なる。本論文に使用した PVDF/NMP 分散液の濃度は 10% (PVDF) である。

3-5 各種セルの作製

3-5-1 セル①

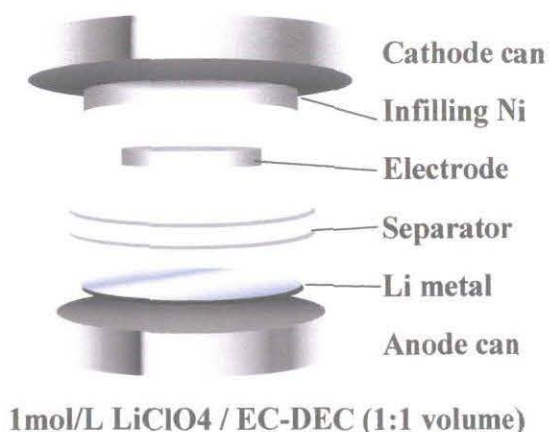


図 3-5-1 Ni 多孔体電極構造

空气中、目的の活物質と AB と PVDF 溶液 (PVDF を NMP 液に溶かし、濃度は 10%、作製方法は 3-4 に記載) を重量比 60:20:20 で量り取り、攪拌してスラリー状にしたものに Ni 多孔体を切り抜き予め重さを計った集電体を浸み込ませ、これを 80°C にて 1h ほど乾燥させる。これをペレットで 400kgf/cm² にて圧着し (電極表面積 0.8cm²、厚さ 220 μm)、電極の表面に余って出ている活物質をきれいにし、できるだけ電極材を Ni 多孔体の中に入るようにする。その後また 120°C で 1-2h ほど減圧乾燥してから電極にした。負極

側から Li シート、高分子膜セパレーター 2 枚、電極、Ni 多孔体スペーサーの順に重ね、電解液に 1M LiClO₄/EC-DEC(1:1 Volume) を用いて測定用セルとした。測定用セルは松下製 2025 個コインタイプセルを用い、グローブボックス内で不活性雰囲気下組み立てた。

3-5-2 セル②

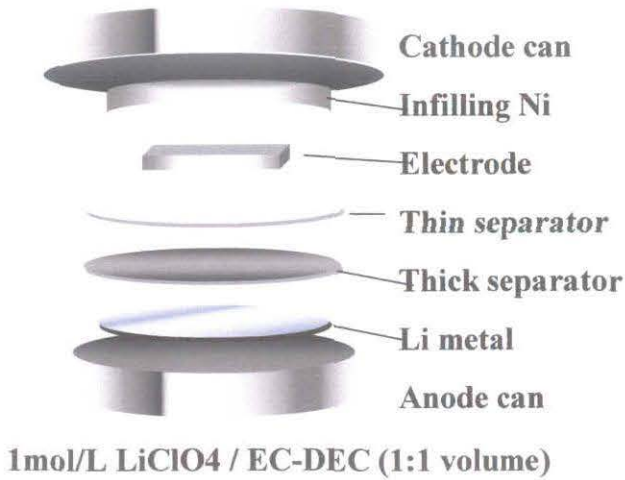


図 3-5-2 塗布電極構造

空气中、目的の活物質と AB と PVDF 溶液 (PVDF を NMP 液に溶かし、濃度は 10%、作製方法は 3-4 に記載) を重量比 60:20:20 で量り取り、攪拌してスラリー状にしたものを銅箔に薄く塗る。これを 70℃にて 1h ほど乾燥させる。これをペレットで 100kgf/cm²にて圧着し (電極 1×1 cm²の四角)、その後また 120℃で 1-2h ほど減圧乾燥してから電極にした。負極側から Li シート、不織布セパレーター12 枚、高分子膜セパレーター1 枚、電極の順に重ね、電解

液に 1M LiClO₄/EC-DEC(1:1 Volume)を用いて測定用セルとした。測定用セルは松下製 2025 個コインタイプセルを用い、グローブボックス内で不活性雰囲気下組み立てた。

4 Si/CPEの複合化

Si-CPE 系

シリコンの体積変化を緩和するためにはシリコン粒子をカーボンマトリックス中に均一に分散させる方法が有効であり、これによって複合材料として高い容量と安定なサイクル特性を得た^{33), 34)}。この中炭素源として塩素を含むPVC（塩化ビニル）を用いたSiとの複合化では40サイクルまでは900mAh/gの安定した容量を示し、初期充放電効率が80%の値を示したと報告している²¹⁾。

本章ではCPE(Chlorinated Polyethylene)とPVC(Polyvinyl Chloride)の塩素を含む高分子を炭素源とし、Siと共焼成することでSi/C複合体を合成した。Si-CPEの系において合成パラメータと得られる複合体の電極特性との関係を明らかにすることを目的として研究を行ったのでその結果を報告する。

4-1 Si粒子サイズの影響

花井 一真さんの修士論文では異なる大きさのSi粒子を用いて熱分解炭素との複合化前後における充放電挙動の比較を行った。その結果Siの微細化はサイクル安定性と充放電効率を飛躍的に向上させた²⁹⁾。しかし、この論文では合成前後すべてボールミル処理を行った。

本研究ではボールミル処理を除いて、最も簡便な方法で複合化することを目指した。この方法でSiの微細化は有効であるかを確かめるため、Si粒子サイズの影響を検討した。

Ar/H₂ (2%)還元雰囲気下、50nm、0.7 μ m、4 μ m、10 μ mのSi粒子をPVCと重量比Si:PVC=10:90で混合900 $^{\circ}$ Cにて熱分解反応させて、目的の複合物質を得た。[合成方法は3-3-1 Si/CPE材料合成を参照]

4-1-1 XRD測定結果

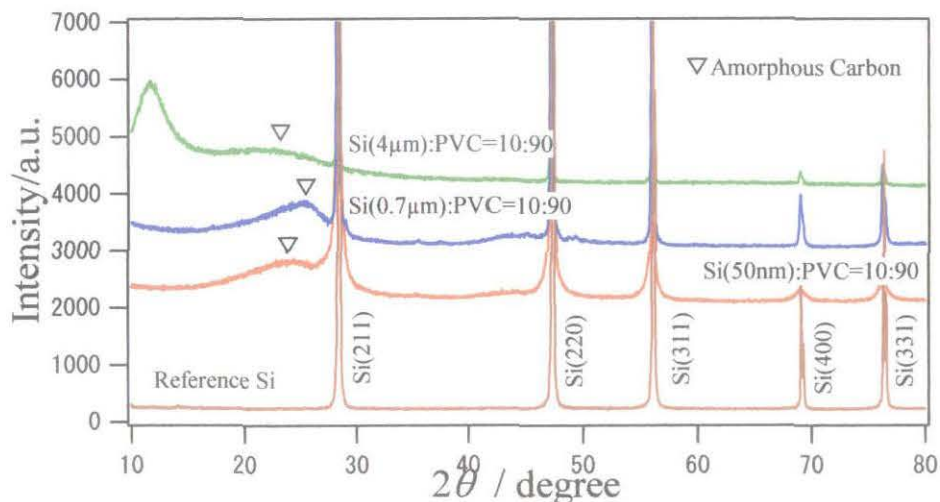


図 4-1-1 異なる Si 粒子を用いた Si/C 複合物質の XRD 測定結果

これらの Si/C 複合物質の XRD 測定結果は図 4-1-1 に示す。

▽はアモルファスカーボンのピークを示している。XRD スペクトルにおいて 28°、47°、56°、69°、76° 付近結晶性 Si のピークが確認され、20-30° の間アモルファスカーボンの広いピークが確認された。これは熱分解反応の過程において Si 粒子を変えても熱分解炭素とは互いに反応することなく、Si/C 複合物質ができたと考えられる。

4-1-2 組成分析

そして、Si の粒子サイズが 50nm、0.7μm、4μm、10μm と複合物質の組成にはどのような関係があるかを調べるため、炭素、水素、窒素の定量分析方法で組成分析を行った。

Table 4-1-1 種々の Si 粒子を用いた Si/C 複合物質の組成分析

Materials	Carbon content
50nm-Si:PVC=10:90	48(Weight %)
0.7μm-Si:PVC=10:90	58(Weight %)
4μm-Si:PVC=10:90	51(Weight %)
10μm-Si:PVC=10:90	51(Weight %)

テーブル 4-1-1 に示すように Si/C 複合物質の含んでいる炭素含有量は Si サイズによって少し異なるがすべて 50% (weight ratio) 付近の値を示している。Si の粒径が違くと表面積が違いため、熱分解反応過程において、得られる炭素量に違いが生じると予想したがこれらの結果によると Si 粒子サイズが異なっても最終的に得られる Si/C 複合物質の組成成分には影響はないと考えられる。

4-1-3 充放電結果

これらの Si/C 複合負極材料の電極特性を調べるため、定電流充放電測定をおこなった (セル①)。複合物質 50nm-Si/C、0.7μm-Si/C、4μm-Si/C、10μm-Si/C について Ni 多孔体電極を作製し、対極に Li 金属を用い、カットオフ電位を 0.02-1.5V にて定電流充放電測定を行った。

図 4-1-2 に 50nm サイズの Si 粒子を用いた Si/C 複合物質負極材料の充放電曲線を示す。

図 4-1-3 に 4μm サイズの Si 粒子を用いた Si/C 複合物質負極材料の充放電曲線を示す。

図 4-1-4 に粒子サイズの異なる Si を用いた Si/C 複合物質負極材料のサイクル特性を示す。

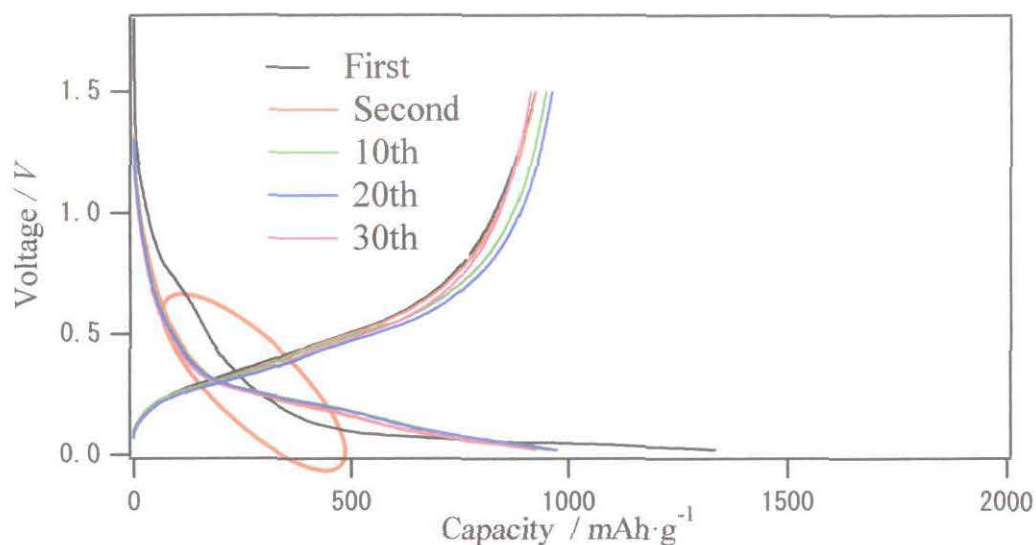


図 4-1-2 50nm サイズの Si 粒子を用いた Si/C 複合物質の充放電曲線

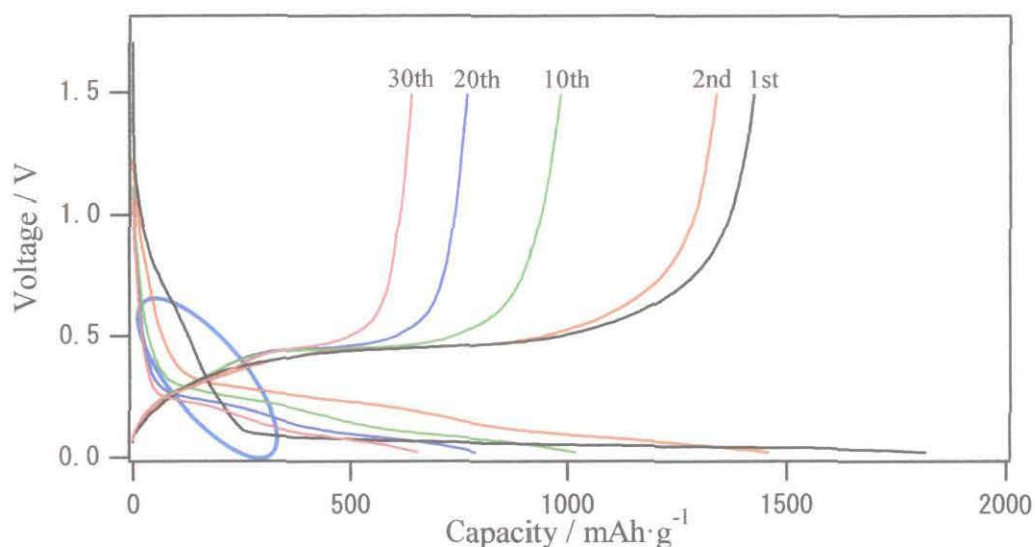


図 4-1-3 4µm サイズの Si 粒子を用いた Si/C 複合物質の充放電曲線

図 4-1-2 と図 4-1-3 の 50nmSi 粒子と 4µm の Si 粒子を用いた Si/C 複合物質負極材料の充放電曲線結果では、初期放電容量において、50nm Si を用いた Si/C 複合物質負極では 1335mAh/g の容量を示したのに対し、4µm-Si/C 複合物質負極では 1815mAh/g の高い容量を示した。

Table4-1-2 に示すように初期充放電効率においては 50nmSi/C 複合物質負極は 69.2% であり、4µm-Si/C 複合物質負極は 78.6% と、より小さい粒子が低い効率を示した。

初回放電反応においては 0.8-0.1V の領域に熱分解炭素への Li イオン挿入、及び SEI 膜 (Solid Electrolyte Interface) との反応に消費される Li に対応する容量を有している。0.1V 以降は Si への Li イオン挿入容量である。図 4-1-2、図 4-1-3 に示すように 0.8-0.1V の領域において消費

される Li 容量はそれぞれおよそ 415mAh/g と 215mAh/g で、容量差が非常に大きい。これらの Si/C 複合物質中に炭素含有量はいずれも約 50%であるのでこれに消費される Li 容量がほとんど同じはずである。そのため、この容量差の原因は SEI 膜の形成に関係すると考えられる。SEI 膜の形成は Si/C 複合負極材料の表面積に依存するため、表面積の大きいナノサイズの Si/C 複合物質負極材料の SEI 膜に消費される Li 容量が大きく、つまり、不可逆容量が高くなったことがナノサイズ Si の初期充放電効率が一番低い理由であると考えられる。

Table 4-1-2 初期充放電効率

Materials	Columbic efficiency at first cycle (%)
50nm-Si:PVC=10:90	69.2
0.7 μ m-Si:PVC=10:90	72.6
4 μ m-Si:PVC=10:90	78.6
10 μ m-Si:PVC=10:90	73.5

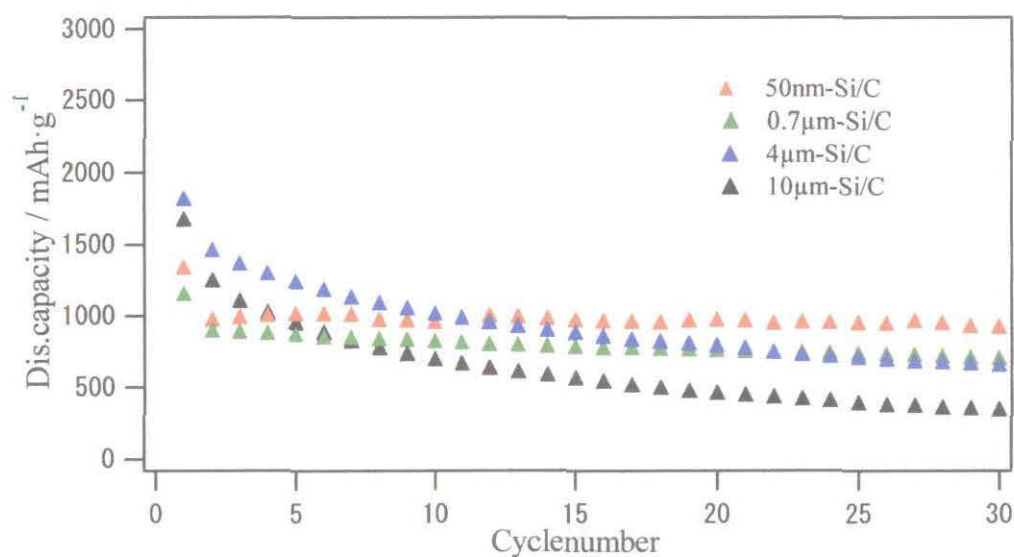


図 4-1-4 種々粒子の Si を用いた Si/C 複合物質負極材料のサイクル特性

図 4-1-4 のサイクル特性により、高い初期放電容量の 4 μ mSi/C 複合物質負極は容量劣化が激しく、30 サイクルにおいて容量は 657mAh/g になり、容量劣化率は 1.8%/cycle (2-30 サイクルにおける容量劣化を、1 サイクルあたりに換算したもの) である。

一方、50nmSi/C 複合物質負極は 40 サイクルにおいても 880mAh/g のより高い容量を示し、サイクル劣化率が 0.25%/cycle である。一番大きいサイズの 10 μ mSi/C 複合物質負極は高い初期放電容量の 1674mAh/g から 30 サイクルにおいて 344mAh/g の低い容量になり、容量劣化

率が 2.4%で、サイクル性が悪い。これらの中二番目に小さい粒子サイズの 0.7 μm Si/C 複合物質負極は初期放電容量が 1151mAh/g で一番低い が 30 サイクルにおいても容量劣化率が 0.72% である。50nmSi/C 複合物質負極材料のサイクル特性と比べると、劣化が見られるがマイクロオーダーの Si/C 複合物質負極の中では一番安定である。

4-1-4 考察

Si 粒子サイズが減少するとともに容量劣化率が減少している。Si サイズが小さければ小さいほど安定なサイクル特性を有することを示しており、これは図 4-1-5 に示すように Si を微細化することで炭素マトリックスに対して生じる歪を分散させ、局所的な体積変化を防ぐことができたと考えられる。

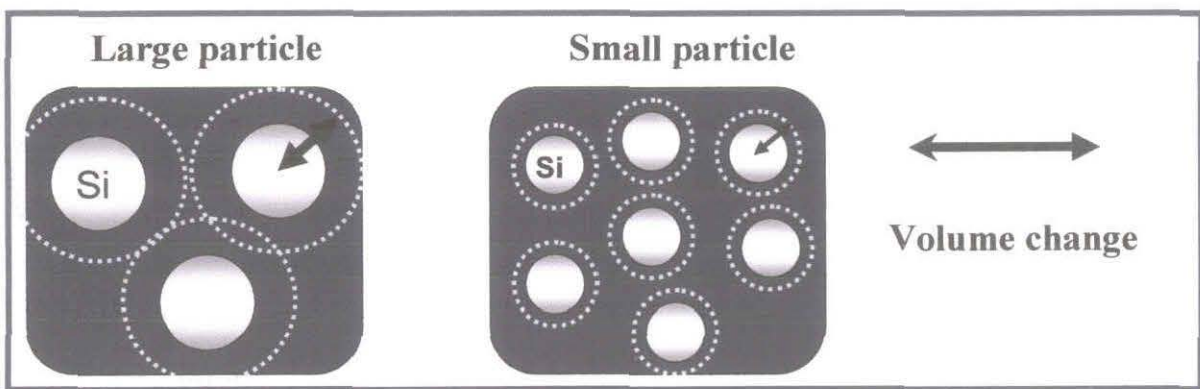


図 4-1-5 微小 Si 粒子に期待される形態的安定性に関する模式図

Graetz らはナノ Si (12nm) を用いた Si/C について報告している³¹⁾。初期放電容量と初期充放電効率がそれぞれ 1000mAh/g と 41%であり、容量劣化率が 1.0%であるが Si のサイクル性を向上させた。同じように Li らは 78nmSi を用いた Si/C 複合物質について報告している³²⁾。初期放電容量が 2000mAh/g に達し、Si のサイクル性を向上させた。本実験では 50nmSi を用いた Si/C 複合物質は初期放電容量が 1334mAh/g で、容量劣化率が 0.25%で優れたサイクル特性を示した。

そして、ナノサイズの Si を用いた Si/C 複合物質は Si のサイクル特性を向上させるには非常に有効だと言える。

4-2 前駆体に含まれる塩素量の検討

4-2-1 XRD 測定

異なる塩素量を含む CPE から作られた複合物質の構造を確認するため、XRD 測定を行った。

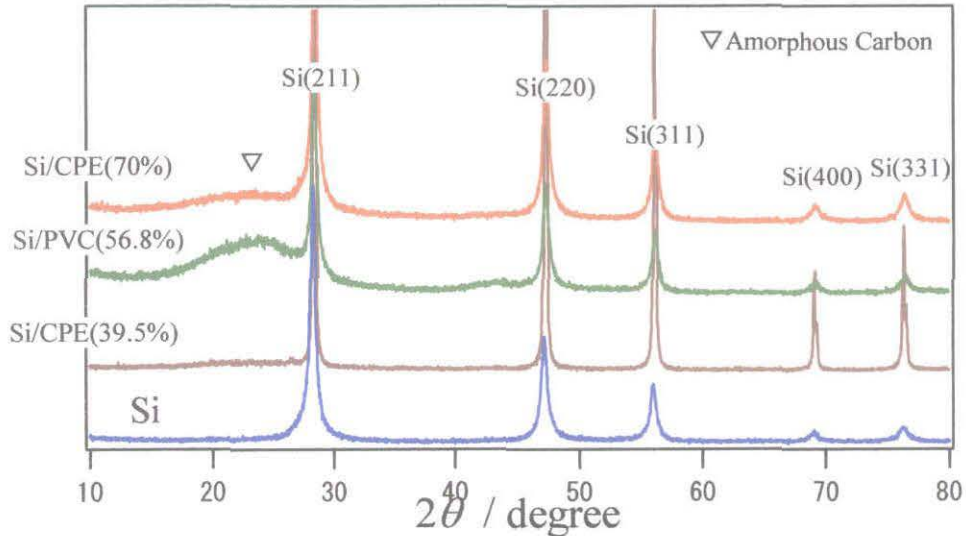


図 4-2-1 異なる塩素量の CPE を用いた Si/C 複合物質の XRD 測定

図 4-2-1 に示すように▽はアモルファスカーボンのピークを示している。XRD スペクトルにおいて Si とアモルファスカーボンのピークがそれぞれ確認でき、熱分解反応過程において、Si と熱分解炭素は互いに反応することなく、塩素量と関係なく、Si/C 複合物質ができていると考えられる。

4-2-2 ラマン測定

これらの CPE から得られる熱分解炭素をより詳しく調べるため、900℃にて焼成して得られた熱分解炭素にラマン測定を行った。

Si と CPE を 10 対 90 (重量比) で複合し、得られた Si/C 複合物質のラマン測定結果を図 4-2-2 に示しており、Table 4-2-1 には各 Si/C 複合物質の I_G/I_D 値を示した。

Table 4-2-1 各 Si/C 複合物質の I_G/I_D 値

Materials	Carbon content	I_G/I_D
Si:CPE(Cl:25.5%)=10:90	3(Weight %)	1.00
Si:CPE(Cl:39.5%)=10:90	13(Weight %)	0.83
Si:PVC(Cl:56.8%)=10:90	48(Weight %)	0.85
Si:CPE(Cl:70.0%)=10:90	62(Weight %)	0.82
MCMB		11.11

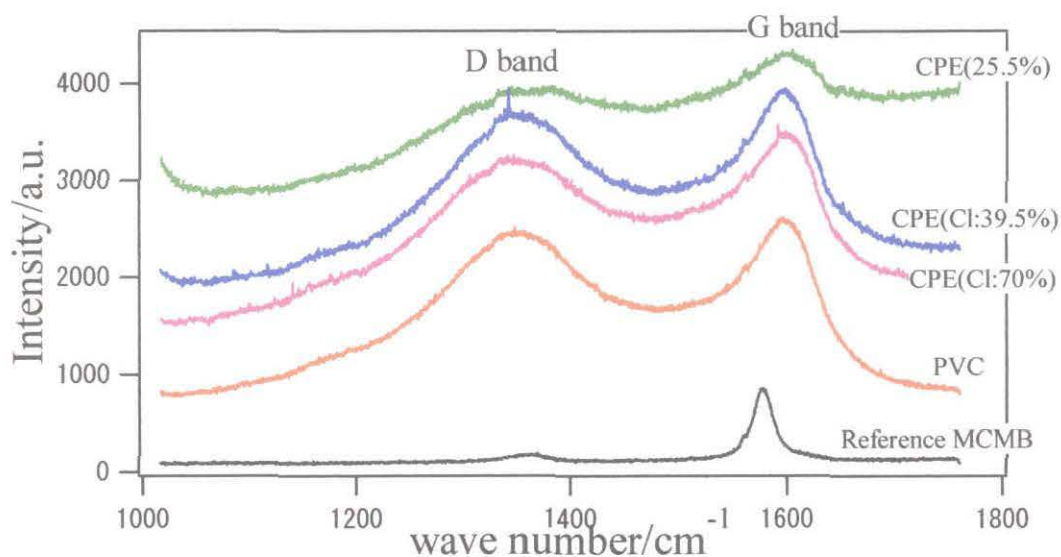


図 4-2-2 異なる塩素量の CPE を用いた Si/C 複合物質のラマン測定

図4-2-2に示すように、 1350 、 1580cm^{-1} 付近に二つのピークが現れ、それぞれD band、G bandと命名し²³⁾、G band は結晶性のグラファイトに、D bandは非晶性カーボンに対応すると知られている。また、G bandとD bandの強度比である I_G/I_D の値はグラファイト構造の完全性に関する報告している²⁴⁾。

Table 4-2-1に示すようにこれらのポリマーから熱分解された炭素の I_G/I_D 値が約1.00で、リファレンスとして用いられたグラファイトのMCMBと比べるとおよそ1/10である。これらの結果から本研究でのSi/C複合物質に含まれる炭素は非晶性だと言える。これはXRD測定の結果と一致している。

4-2-3 TG-DTA 測定結果

次に CPE の熱的質量変化を比較するため、TG-DTA 測定を行った。

これらの CPE を 2%-H₂/Ar 雰囲気にて TG-DTA 測定を行った。結果を図 4-2-3 に示す。

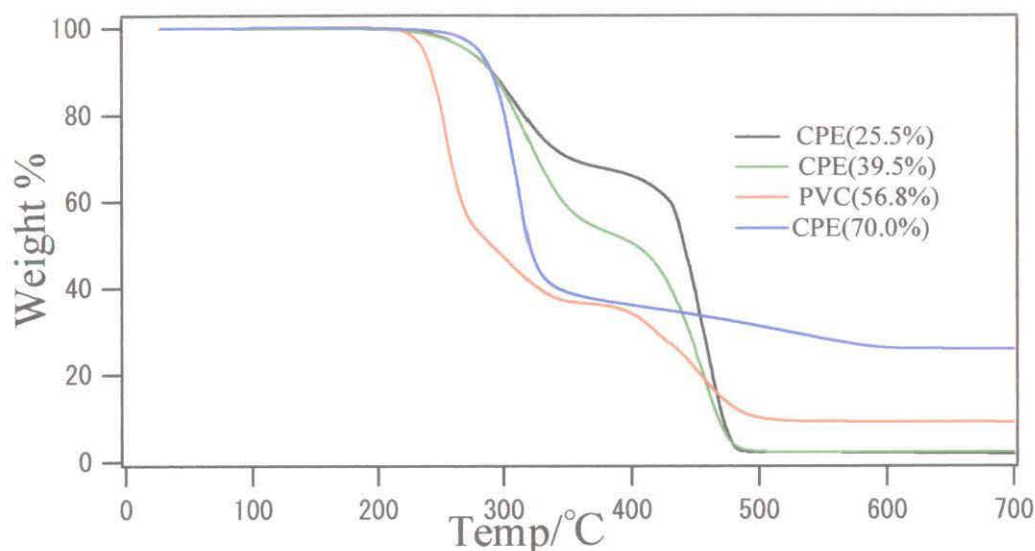


図 4-2-3 異なる塩素量の CPE の TG 曲線

図 4-2-3 に示すよう、質量変化が二段回で生じている。PVC の炭化反応は二段回分けられ、最初は 200-350°C において HCl を排出する。二回目は 350-550°C の間で炭化水素の発生に伴って炭化する²⁸⁾。

これらの CPE の初回分解である HCl の排出はすべて 200°C - 350°C の間に行われ、二回目の分解である炭化反応の範囲は塩素量によって違う。

初回分解では塩素量の増加につれ、重量変化も大きい。しかし、70%-CPE の重量変化は 56.8%-PVC より小さい。

塩素量の低い 25.5%-CPE、39.5%-CPE は二回目の分解温度範囲は 350-500°C で、56.8%-PVC は 350-550°C の間である。70%-CPE の炭化反応は 350-600°C の間に穏やかに進行しており、塩素量が高いほど分解に必要な温度範囲も広くなると考えられる。

また、初回分解においては塩素量が増加するとともに質量減少が激しくなり、二回目の分解においては塩素量の増加につれ、重量変化が穏やかになり、最終的に熱分解炭素量が大きくなる。そして、塩素量が最大の 70.0%-CPE の熱分解炭素は 26% で、塩素量が最少の 25.5%-CPE の熱分解炭素は 2% しか得られなかった。これは熱分解反応において —C—Cl— が切れ、 —C— になり、もう一つの —C— と二重結合するため、塩素が多いほど二重結合する炭素が多い。そのため、塩素量が多い CPE から得られる炭素量が多いと考えられる。

炭化温度と残る炭素量はポリマーに含まれる塩素量に依存すると考えられる。

塩素含有量の高い CPE は高い熱分解炭素量と高い炭化温度を示している。

4-2-4 組成分析

塩素量の違いにより、炭素量に違いが生じるため、これらの Si/C 複合物質に組成分析を行った。

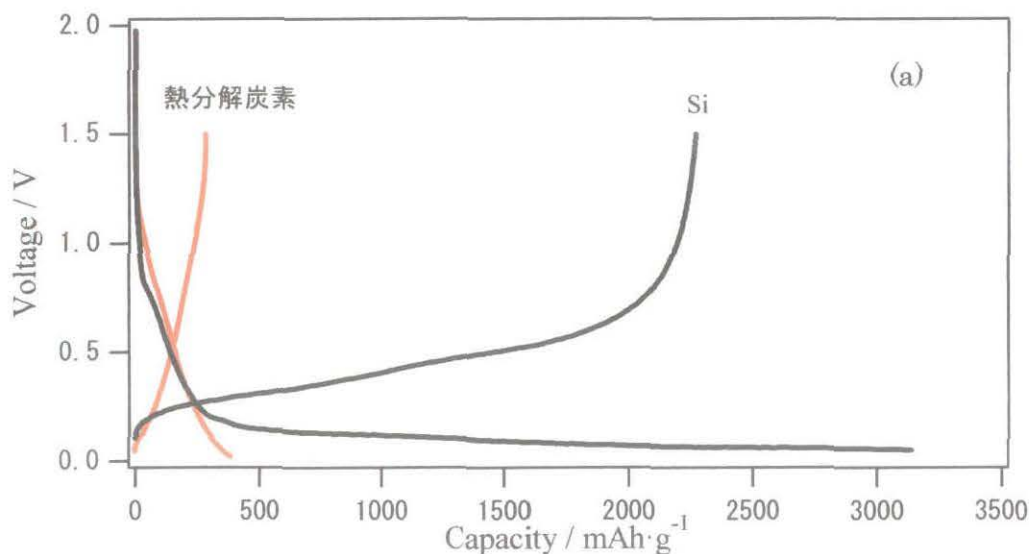
Table 4-2-2 異なる CPE から作られた Si/C 複合物質の組成

Materials	Carbon content
Si	0(Weight %)
Si:CPE(Cl:25.5%)=10:90	3(Weight %)
Si:CPE(Cl:39.5%)=10:90	13(Weight %)
Si:PVC(Cl:56.8%)=10:90	48(Weight %)
Si:CPE(Cl:70.0%)=10:90	62(Weight %)

Table 4-2-2 に Si 対 CPE の重量比を固定し、異なる塩素量の CPE を用いた場合の Si/C 複合物質の組成分析結果を示す。塩素量が高い CPE を用いたものほど多くの炭素量を含んでいることを確認できた。この結果は上述した TG 測定結果を支持している。

4-2-5 充放電結果

これらの CPE を用いてそれぞれ Si:CPE=10:90 (重量比) で混合し、900°C で焼成し、得られた Si/C 複合物質の電池特性を調べた。これらの複合物質について Ni 多孔体電極を作製し(セル①)、対極に Li 金属を用い、カットオフ電位を 0.02-1.5V にて、室温で、定電流充放電測定を行った。



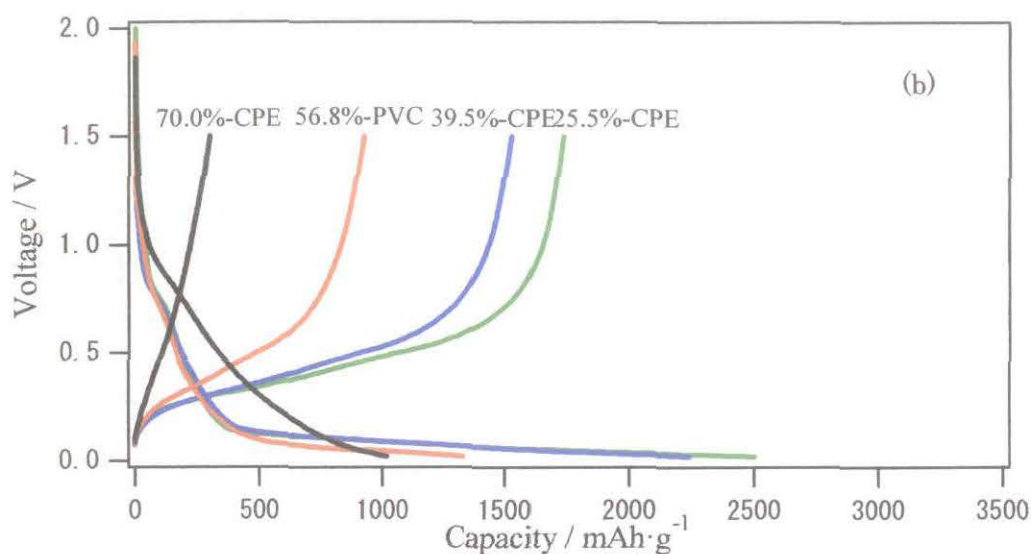


図 4-2-4 異なる CPE から作られた Si/C 複合物質の初期充放電曲線

(a): 熱分解炭素と Pure Si の初期充放電曲線 (b): 異なる塩素量の CPE から作られた Si/C 複合物質の初期充放電曲線

図 4-2-4(a)に示すように Pure Si は大容量を示しており、平均電位は Li に対し 0.25V である。充電と放電過程の間でおよそ 0.2V 程度のヒステリシスが見られる。

図 4-2-4(b)ではどの試料でも Si の特性を示している。塩素量の増加につれ、Si/C 複合物質の容量は低い。つまり、炭素量の増加につれ、複合物質の Si 比率が低下するため、容量が低下する。炭素量の増加とともに、0.8-0.1V 間の炭素マトリックスへの Li イオンの挿入容量も増加するため、Pure Si の充放電曲線から離れ、炭素量が高いほど熱分解炭素と近づく。

これらの複合物質のサイクル特性を図 4-2-5 に示す。

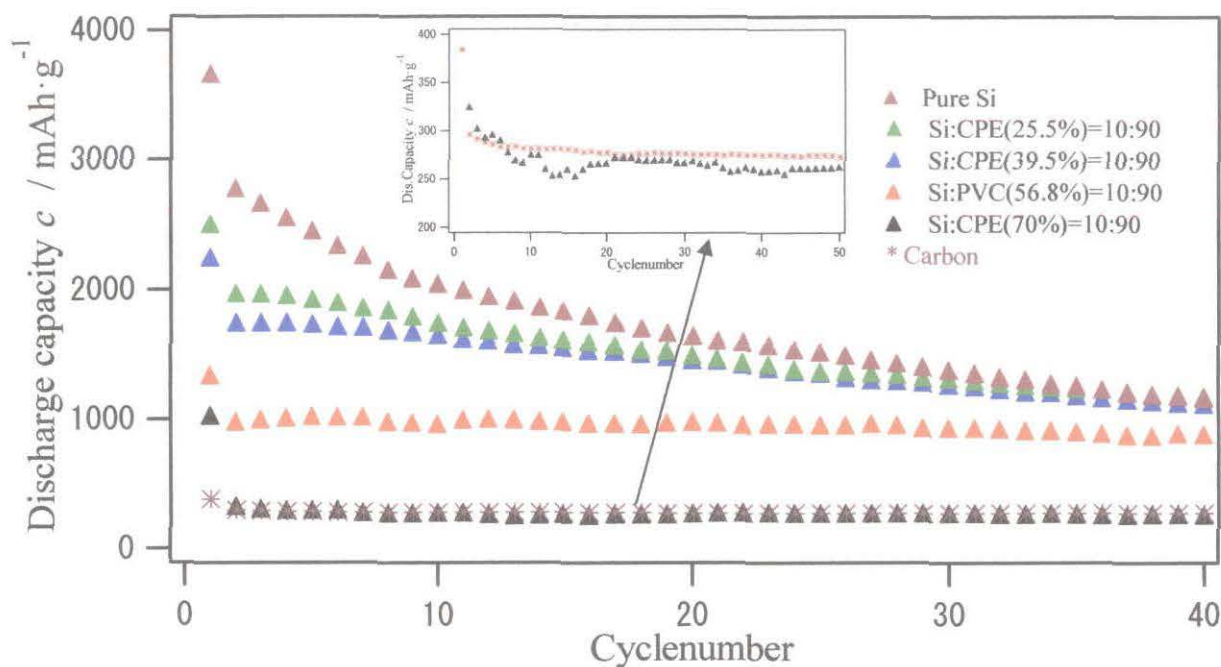


図 4-2-5 異なる CPE から作られた Si/C 複合物質のサイクル特性

Table4-2-3 異なる CPE からの Si/C 複合物質の炭素量と容量劣化率

Materials	Carbon content	Capacity fade on cycling (% per cycle) (cycle number)
Si	0(Weight %)	1.5(2-40)
Si:CPE(CI:25.5%)=10:90	3(Weight %)	1.0(2-40)
Si:CPE(CI:39.5%)=10:90	13(Weight %)	0.9(2-40)
Si:PVC(CI:56.8%)=10:90	48(Weight %)	0.25(2-40)
Si:CPE(CI:70.0%)=10:90	62(Weight %)	0.51(2-40)
Carbon	100(Weight %)	0.18(2-40)

図 4-2-5 に種々の CPE から得られた Si/C 複合物質のサイクル特性を示す。Si (50nm) のみでは高い初期放電容量を示したものの、容量劣化率が 1.5% で容量劣化が非常に激しかった。

各 Si/C 複合物質の容量維持率と含む炭素量を Table 4-2-3 に示しており、塩素量が 25.5-56.8% までは塩素量の増加につれ、容量劣化が穏やかになり、56.8% の塩素を含む PVC から得られた Si/C 複合物質では 40 サイクル目においても 880mAh/g の高い容量を得られ、容量劣化率がわずか 0.25% である。これは Si/C 複合物質の炭素量が増加すると Si の体積変化に対する緩衝力が向上して、電極の破壊を抑制したためだと考えられる。

70% の塩素を含む CPE から得られた Si/C 複合物質の炭素量が 62% でもっとも高い値を示し

た。Si 量が 38%で、Si の容量を 3000mAh/g としても、容量が 1200mAh/g になるはずであるが、40 サイクルにおいては 258mAh/g の低い容量を示した。また、13 サイクルまで容量劣化は激しかったが 14-21 サイクルの間に容量は向上し、22 サイクル目から容量変化が微妙に上下し、不安定なサイクル特性を示した。この Si/C 複合物質の容量は熱分解炭素のみの容量よりやや低い値を示した。

4-3-4 考察

これらの結果から塩素量の高い CPE から得られた熱分解炭素量も多い。また、本研究では複合物質の容量を現行のグラファイト材料の 2 倍以上の容量を目指したため、この量を得るには炭素量を 50%程度にする必要があると考えられる。

Si の持つ性能を引き出すには前駆体に含まれる塩素量とそこから得られる熱分解炭素量は非常に重要であり、高容量・安定なサイクル性を両立するには前駆体とその比が重要であると考えられる。

炭素源の塩素量と複合物質に含まれる炭素量の関係を明らかにするため、炭素量の検討を行った。

4-3 Si/C 複合物質に含まれる熱分解炭素量の検討

電気化学特性において、Si/C 複合物質に含まれる炭素含有量の検討を行った。

塩素量はそれぞれ 25.5%、39.5%、56.8%、70%の CPE(or PVC)を用いて、Si と各種の重量比で混合し、これらの混合物を熱分解反応させ、Si/C 複合物質を得た。

4-3-1 組成分析

また、炭素、水素、窒素定量分析方法を利用してこれらの複合物質の炭素量を測った。Table 4-3-1 には種々の炭素量を含む Si/C 複合物質の組成分析結果を示す。

Table 4-3-1 種々の炭素量を含む Si/C 複合物質の炭素量

Materials	Carbon content (Weight %)
Si:CPE(39.5%)=5:95	28
Si:CPE(39.5%)=10:90	13
Si:CPE(39.5%)=20:80	5
50nm-Si:PVC=10:90	48
50nm-Si:PVC=20:80	31
50nm-Si:PVC=30:70	20
50nm-Si:PVC=50:50	7
Si:CPE(70%)=10:90	62
Si:CPE(70%)=20:80	53
Si:CPE(70%)=30:70	30
Si:CPE(25.5%)=10:90	3
熱分解 Carbon	100

Table 4-3-1 に示すよう、ポリマー量が増加するとともに Si/C 複合物質の中に含む炭素量も増加している。

4-3-2 充放電結果

これらの複合物質について Ni 多孔体電極を作製し (セル①)、対極に Li 金属を用い、カットオフ電位を 0.02-1.5V にて、室温で、定電流充放電測定を行った。

本実験で、四つの CPE を用いて、得られた炭素と、この量を検討し、そこから Si の容量と

サイクル性を両立する最適な炭素を見出した。

i 39.5%塩素量の CPE を用いた炭素量の検討

図 4-3-1 には 39.5%塩素量の CPE から作られた Si/C 複合物質の充放電結果を示す。

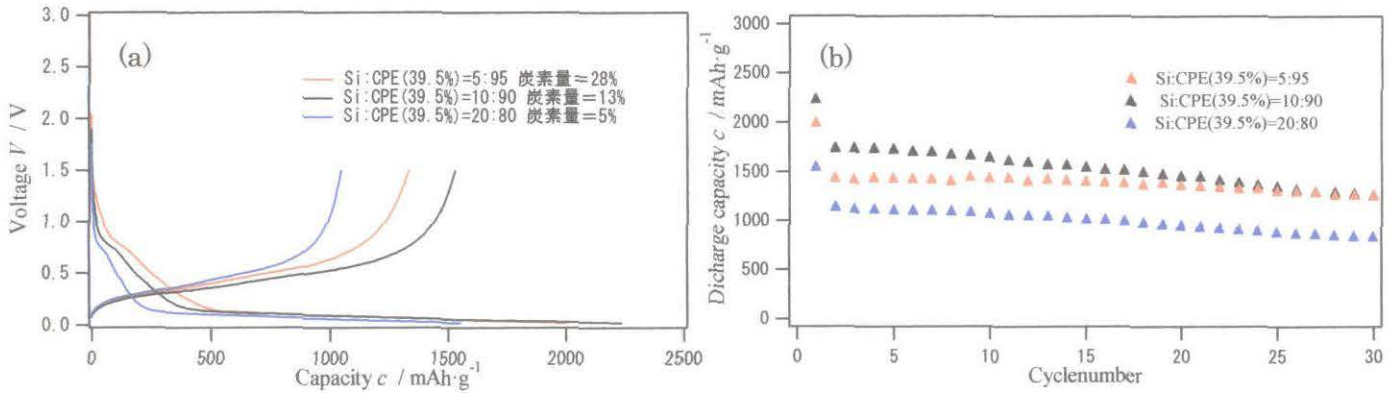


図 4-3-1 39.5%塩素量の CPE から作られた Si/C 複合物質の充放電結果

(a) : 初期充放電曲線 ; (b) サイクル特性

図4-3-1-(a)の初期放電曲線にどの試料でもSiの特性を示した。0.8-0.1Vの間は熱分解炭素へのLi挿入量とSEI膜の形成に消費されるLiイオン量を示しており、炭素量が多いと対応する容量も大きい。

図4-3-1-(b)にサイクル特性を示している。CPE量が増加するとともにサイクル性が安定になり、容量が低い。これはポリマー量が増加すると熱分解炭素量も増加し、Siの割合が減ったためである。面白いのはこれらの中Si量が一番高いであるSi:CPE=20:80からのSi/C複合物質は容量が一番低かった。この原因として、恐らく電極自体の厚さや重さなどに起因すると考えられる。また、三つのSi/C複合物質の容量劣化率を比べると炭素を多く含むSi:CPE=5:95のSi/C複合物質は比較的安定なサイクル特性を示した。

ii 56.8%塩素量の PVC を用いた炭素量の検討

図 4-3-2-(a)に示すようにどの試料でも Si の特性を示しており、Si 量が違うため、容量は違う。

図 4-3-2-(b)ではサイクル特性を示した。ポリマー量が増加 (50%→90%) するとサイクル性が安定で、容量が低い。

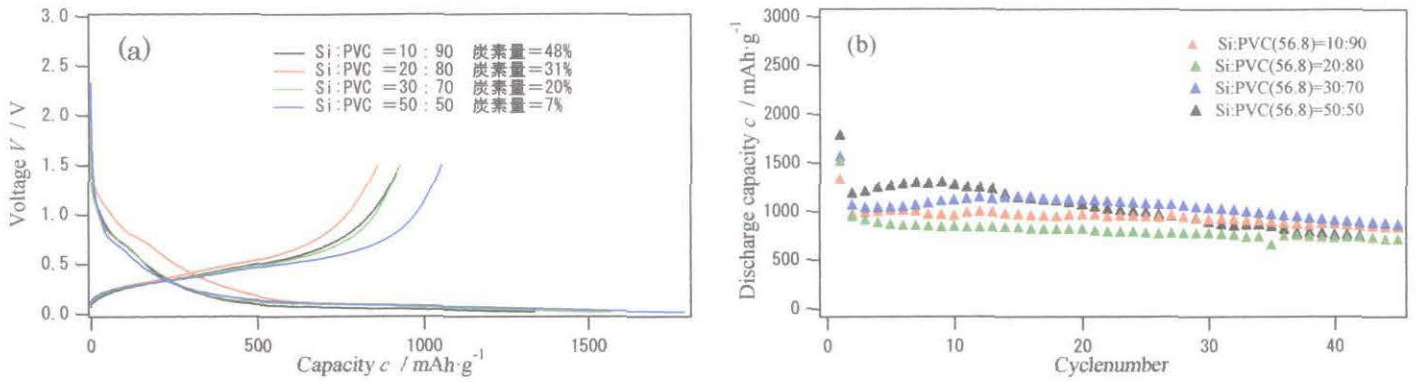


図 4-3-2 56.8%炭素量の PVC から作られた Si/C 複合物質の充放電結果
(a)：初期充放電曲線；(b)サイクル特性

この中、Si:PVC=50:50、Si:PVC=30:70 から得られた Si/C 複合物質は炭素量が 7%、20% で、容量が上下し、劣化が激しく、不安定なサイクル特性を示した。これは材料合成と炭素量に起因すると考える。両方とも Si 量が高いため、ポリマーと混合するには、均一に分散しにくい。その上、Si 粒子はナノサイズであるため、量の多い場合、分散液を用いて、混合しても均一に分散させることは非常に難しい。また、炭素量が低いため、Si の体積変化を緩和できない。そのため、このような劣化が激しく、不安定なサイクル特性を示したと考えられる。

また、Si:PVC=20:80 では炭素量が 31%で、初期充放電効率が 56.3%で、一番低い。初期放電過程において、不可逆容量も高い。そのため、初期放電容量が高かったが 2 サイクル目から容量が低い。しかし、容量劣化率が 0.6%で、良好なサイクル特性を示した。

ポリマー量が最大の Si:PVC=10:90 から得られた Si/C 複合物質には 48%の炭素量が含まれ、40 サイクルにおいても 880mAh/g の高い容量を示し、初期充放電効率が 69.2%で、容量劣化率が 0.25%と、優れた電極特性を示した。

iii 70%炭素量の CPE を用いた炭素量の検討

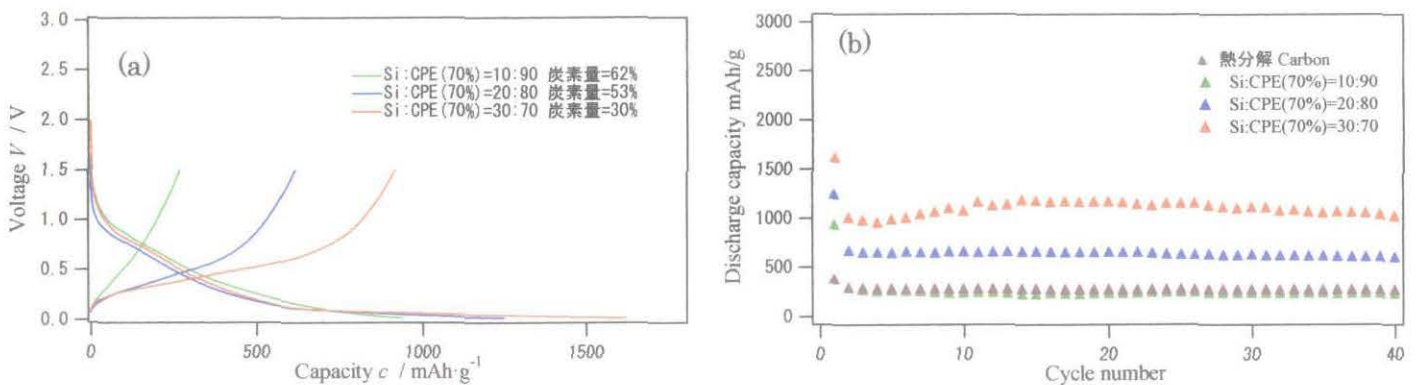


図 4-3-3 70%炭素量の CPE から作られた Si/C 複合物質の充放電結果
(a)：初期充放電曲線；(b)サイクル特性

図 4-3-3(a)に示すようにどの試料でも Si の特性を示した。炭素量の増加につれ、容量が減少する。

図 4-3-3(b)ではサイクル特性を示した。ポリマー量が増加 (70%→90%) するとサイクル性が安定で、容量が低い。

Si:CPE=30:70 では Si/C 複合物質に含まれる炭素量は 30%である。容量が上下し、不安定であるが 40 サイクルにおいて 1024mAh/g の高い容量を示した。

Si:CPE=20:80 では Si/C 複合物質の含む炭素量が 53%である。Si 対 C は約 1 : 1 で、容量劣化率は 0.2%で、非常に安定なサイクル特性を得た。しかし、初期充放電効率が 49.4%で、40 サイクルにおいて 606mAh/g で、比較的到低い効率と容量を示した。

塩素量の違いにより、熱分解炭素はすべて同じアモルファスカーボンであるが性質が少し異なるため、70%-CPE からの熱分解炭素は低い効率を示した。

Si:CPE=10:90 から得られた Si/C 複合物質の中に炭素量が 62%である。炭素量が多いと、Si の割合が減るため、得られる容量も低い。初期放電容量は 937mAh/g で、初期充放電効率が 27%の低い値を示した。

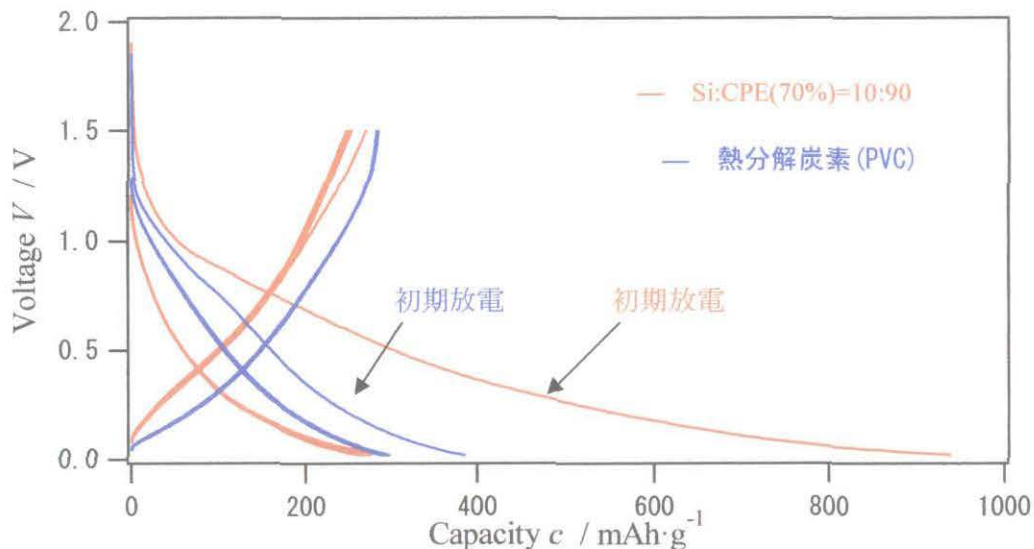


図 4-3-4 Si : CPE(70%)=10 : 90 と PVC からの熱分解炭素の充放電曲線

図 4-3-4 に示すように 0.8-0.1V の領域において、熱分解炭素への Li 挿入と SEI 膜の形成に消費された Li イオン容量を示しており、その容量は 585mAh/g である。0.1V 以降で Si に挿入する Li イオン量が 352mAh/g しか出なかった。初期充電容量 (可逆容量) が 269mAh/g で、Si に挿入する Li イオン量の 352mAh/g よりも低い。一方、熱分解炭素のみでは非常に安定なサイクル特性を示している。

これらの結果から、この複合物質のサイクル特性において、2 サイクル目以降示している容量は熱分解炭素への Li イオン挿入/引き抜きの容量だと考えられる。

iv 25.5%塩素量の CPE を用いた炭素量の検討

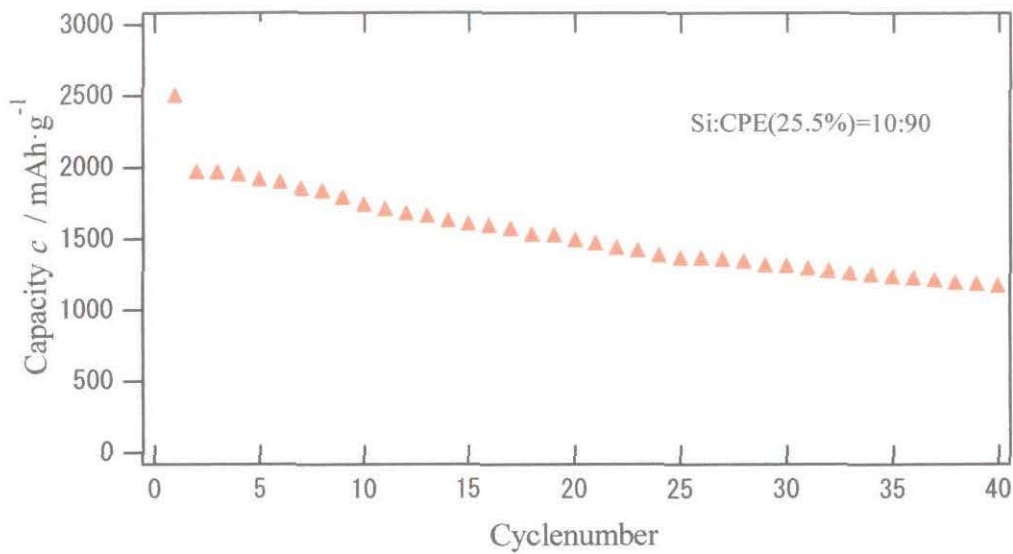


図 4-3-5 25.5%塩素量の CPE から作られた Si/C 複合物質のサイクル特性

図 4-3-5 では塩素量の最少(25.5%)の CPE と Si を複合化して、得られた Si/C 複合物質のサイクル特性を示した。ポリマー量を 90%にて、大量に入れても熱分解炭素量が 3%しか得られなかった。Si とポリマー量を 100%にすれば、ポリマー量をさらに増やす範囲が小さいため、Si:CPE=10:90 だけを試した。得られた Si/C 複合物質に含まれる Si 量が高いため、初期放電容量は 2501mAh/g で、初期充放電効率が 69.3%で、最大の容量を示した。しかし、容量劣化率は 1.12%で、サイクル性の乏しい材料であった。

4-3-3 考察

これらの炭素源の塩素量と複合物質に含まれる炭素量の関係をまとめると Table 4-3-2 に示すようである。

Si/C 複合物質では、炭素量が増加するとサイクル特性は向上することが判明した。これらの中 Si:PVC=10:90 と Si:CPE (70%) =20 : 80 から得られた Si/C 複合物質が安定なサイクル特性を示した。そこで、サイクル安定性には 50wt%程度の炭素が必要であると考えられる。しかし、効率やグラファイト材料の 2 倍以上の容量を目的としたことを考えるとその中、塩素量が 56.8%の PVC を用いた 10 : 90 の重量比で作製した Si/C 複合物質は最も適当であると考えられる。

Table 4-3-2 塩素量と炭素量の関係のまとめ

ポリマー	塩素量(%)	Si:CPE 重量比	炭素量 (Weight %)	初期充放電 効率(%)	2 サイクル 目の放電容 量	容量劣化率% (1 サイクル)
CPE	25.5	10:90	3	69.3	1968	1.12 (2-30)
CPE	39.5	5:95	28	66.5	1441	0.54 (2-40)
CPE	39.5	10:90	13	68.3	1740	0.92(2-30)
CPE	39.5	20:80	5	67.4	1146	0.90 (2-30)
PVC	56.8	10:90	48	69.2	973	0.25 (2-40)
PVC	56.8	20:80	31	56.3	951	0.6 (2-30)
PVC	56.8	30:70	20	59.0	1072	0.10 (2-30)
PVC	56.8	50:50	7	59.0	1193	0.83 (2-30)
CPE	70.0	10:90	62	27.0	324	0.63 (2-30)
CPE	70.0	20:80	53	49.4	671	0.2 (2-30)
CPE	70.0	30:70	30	56.4	1011	0.16(2-50)

4-4 Si-CPE 複合化のまとめ

4-4-1 Si-CPE 複合化のまとめ

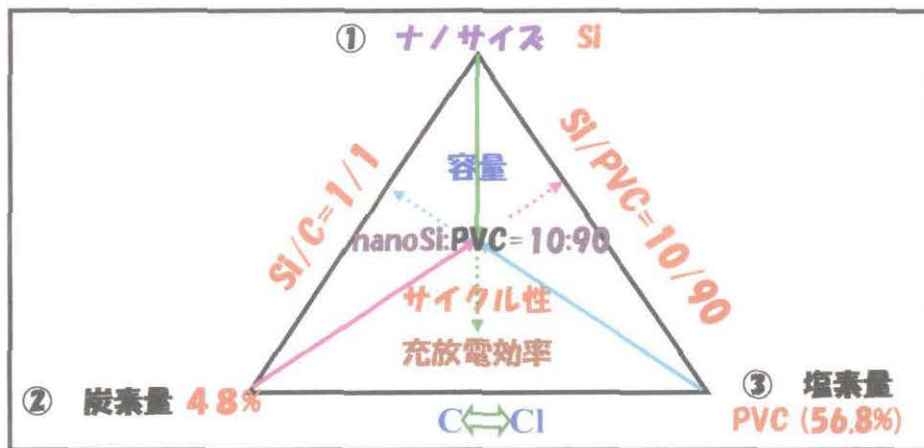
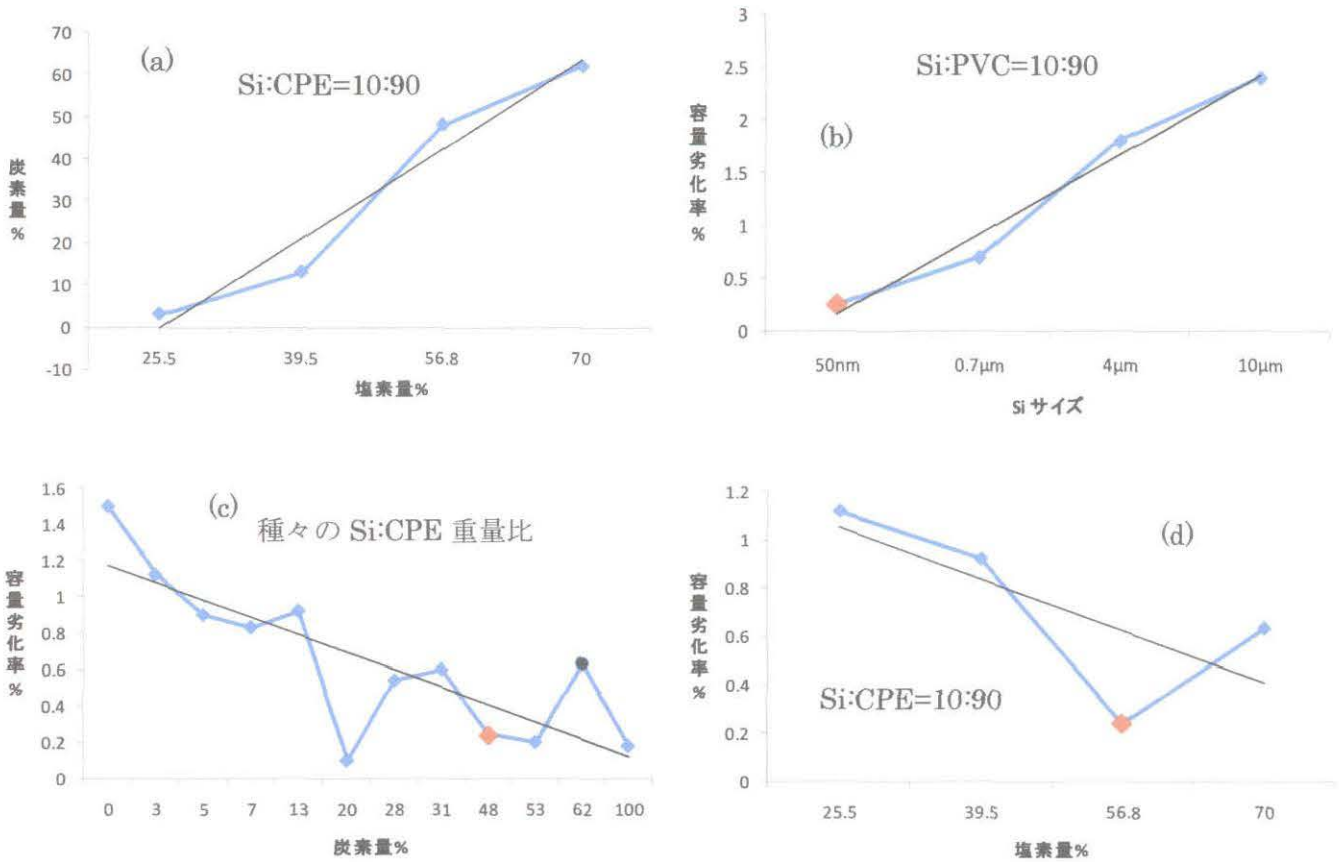


図 4-4-1 Si-CPE 系において合成条件と複合体の電極特性のまとめ

(a) : 塩素量と炭素量の関係図 ; (b) : Si サイズと容量劣化率の関係図 ; (c) : 炭素量と容量劣化率の関係図 ; (d) : 塩素量と容量劣化率の関係図 ;

Si-CPE の複合化を図 4-4-1 に示すようにまとめた。

還元雰囲気下、Si と様々な塩素含有量の CPE との混合物を 900℃にて熱分解反応させて、Si/C 複合物質を得た。種々の測定を行ったところ、XRD 測定から Si のピークを確認でき、Si と熱分解炭素は互いに反応なくことが分かる。また、ラマン測定から熱分解炭素は結晶性が低い非晶性炭素だと確認できた。合成条件と複合体の電極特性について検討を行ったところ、炭素源に含まれる塩素量が多い系ほど良好なサイクル性を有していた。複合物質の組成分析により塩素含有量の多いポリマーほどより多くの熱分解炭素量を生じており、炭素量の増加がサイクル性を向上させることが判明した。

一方、炭素量の増加は複合物質中の Si 比率減少を意味し電極容量の低下につながる。

Si の容量とサイクル性を両立する目的で合成した Si(50nm)/C 複合物質は、48wt%の炭素を有し、40 サイクル目においても 880mAh g⁻¹ の高容量を示しており、容量劣化率が 0.25%を示した。このことは Si/PVC の混合重量比が 10/90 の試料が炭化反応によりもっとも最適な Si/C 比となったと考えられる。

そこで、その優れた特性の Si/C 複合物質について詳しく紹介する。

4-4-2 50nm-Si:PVC=10:90 からの Si/C 複合物質について

i 作製方法について

上述したように 50nmSi と PVC を 10 : 90 の重量比で複合化して得られた Si/C 複合物質は良好なサイクル性と高い容量を示した。

体積効果の見地からは Si の粒子サイズは小さいほうがよく、ナノサイズかそれより小さいのが望ましい。しかし、このような小さい Si は炭素マトリックスの中均一に分散させることが非常に難しい。本研究室では THF (テトラヒドロフラン) 溶媒中にナノ Si を分散させ、そこへ PVC を少しずつ溶かし込み、これを熱分解することで Si 粒子が均一に分散した複合物質を得ることができた。これは従来のボールミルによる調整法で作られた Si/C 複合物質より良好であり、サイクル安定性に著しい向上が確認された²⁹⁾。

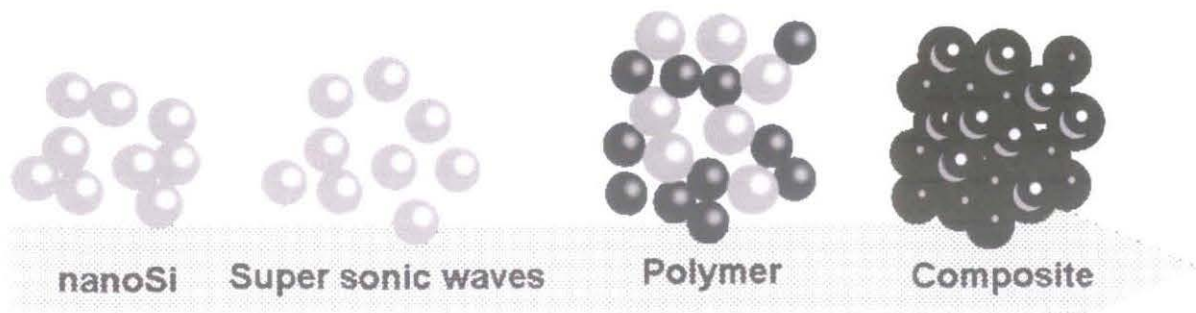


図 4-4-2 作製方法

そこで、本研究では図 4-4-2 に示すように Si と CPE を複合化するには溶媒を用いた攪拌による分散方法を使用した。

ii SEM 観察

続いて表面状態や分散状態を確認するため、TEM、SEM を用いて解析を行った。比べるため、Pure Si と炭素量が低い Si:PVC=50 : 50 から得られた Si/C 複合物質とともに SEM 観察を行った。

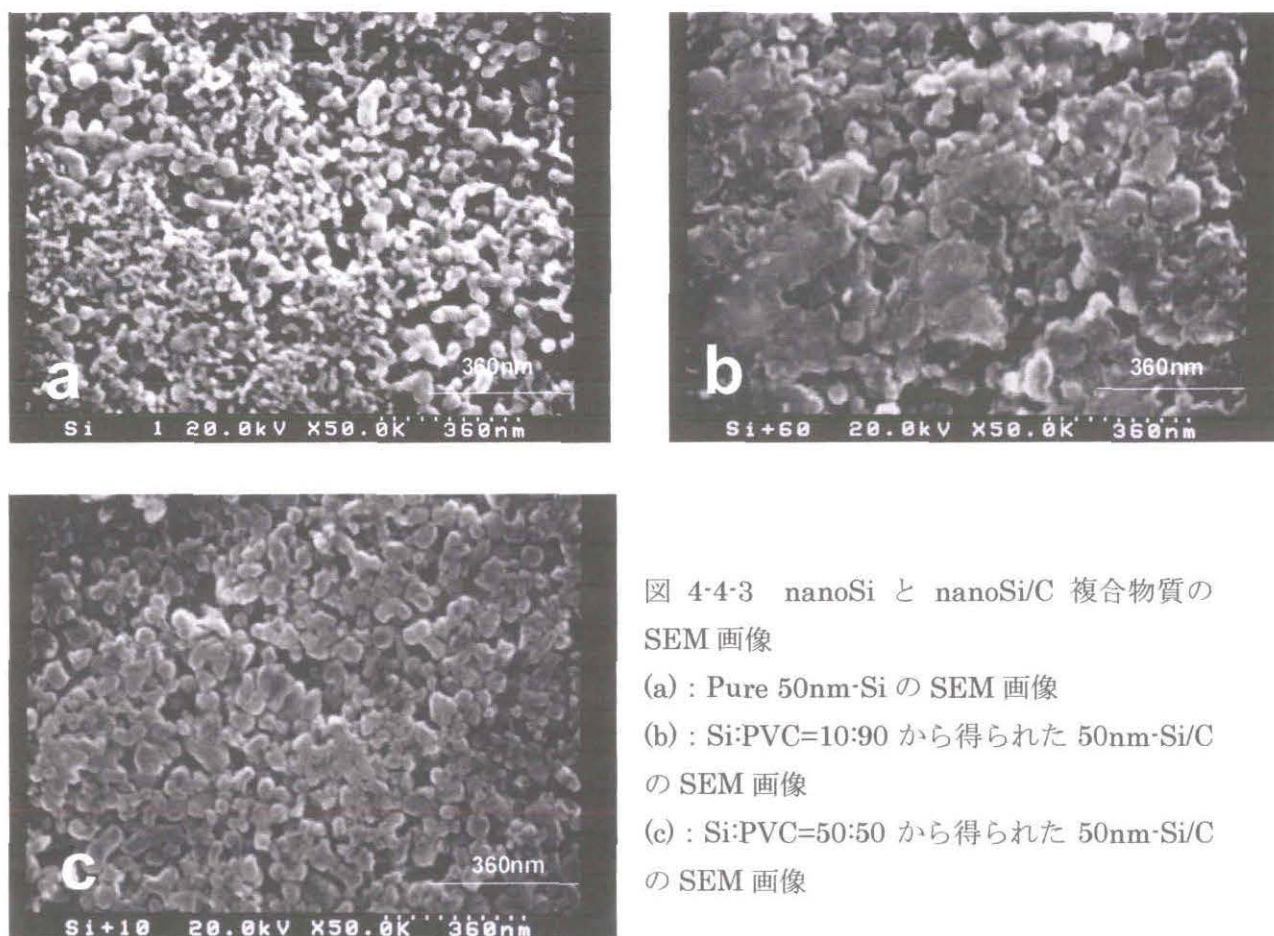


図 4-4-3 nanoSi と nanoSi/C 複合物質の SEM 画像

(a) : Pure 50nm-Si の SEM 画像

(b) : Si:PVC=10:90 から得られた 50nm-Si/C の SEM 画像

(c) : Si:PVC=50:50 から得られた 50nm-Si/C の SEM 画像

図 4-4-3 に Pure Si とその Si/C 複合物質の SEM 画像を示した。図 4-4-3-(a) の Pure Si では 50nm 粒子サイズは大半を占めて、20-30nm の Si も含んでいることがわかる。また、粒子と粒子の間凝集なく均一に分散していることが確認された。

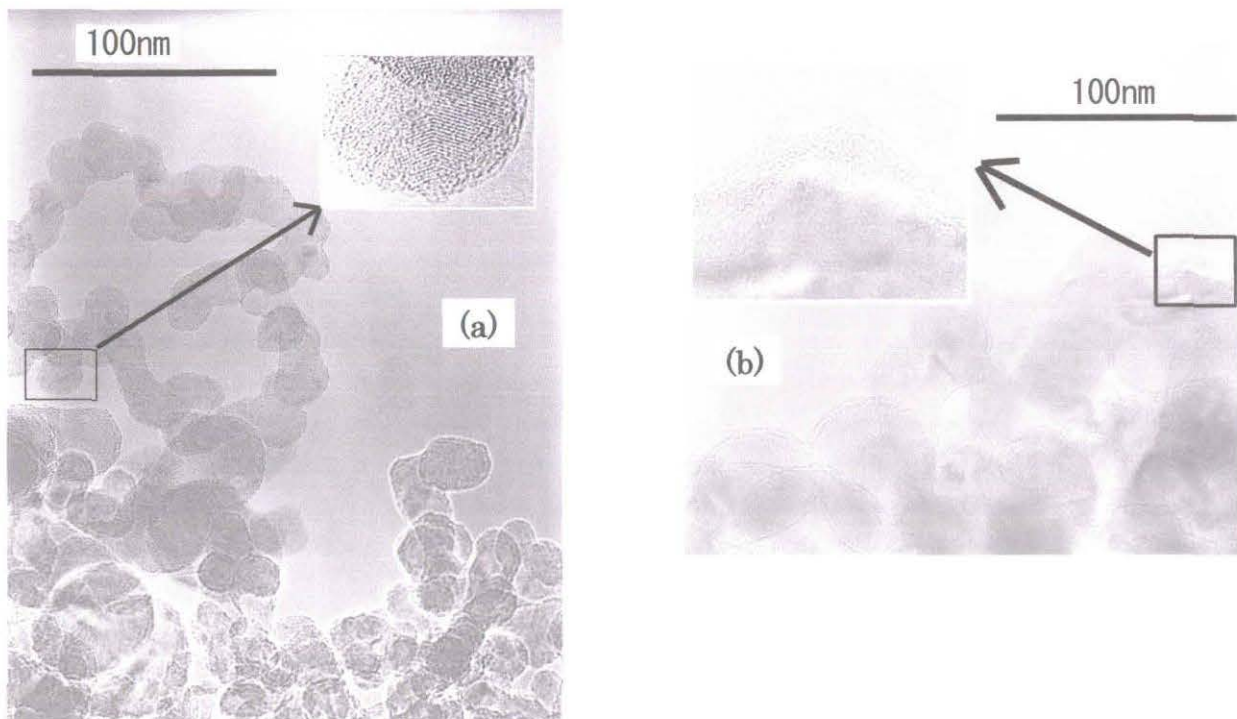
図 4-4-3-(b) の Si/C 複合物質では炭素量が 48% で Si:C 比は 1:1 である。炭素量が多いため、粒子と粒子の間がつながっており、これは Si-炭素、Si 同士の電氣的なつながりがよくなり、長期の充放電において Si を導電性の炭素の中に保持し続けられ、電気化学的な活性を保され

たとえられる。そのため、Si:PVC=10:90からのSi/C複合物質は良好なサイクル特性を示し、40サイクル目においても880mAh/g以上の高容量を示しており、Siの持つ優れた特性を引き起こすことができたと言える。

図4-4-3(c)はSi:PVC=50:50から作られたSi/C複合物質のSEM画像を示す。炭素量が7%で非常に少ない。そのため、粒子サイズがPure Siの粒子サイズとほぼ変わらなかった。また、Si特徴の球形粒子のみ存在していることから、この複合物質では熱分解炭素がSiのまわりに付着し、Siがカーボンマトリックス中に均一に分散されていると確認できる。しかし、炭素量が少ないため、Siの体積膨張を抑制できず、容量劣化をもたらした。

ここに示す図4-4-3の(a),(b),(c)はすべてプレスしてからのSEM画像である。(a)ではSiのみでプレスしてもSiが比較的に硬いため、元の球形が保持されている。炭素との複合物質ではプレスした後表面が平らになっている。(b)では炭素が多いため、一つ一つの粒子がはっきり見えなく、一つか何個のSi粒子が大きいカーボンマトリックスの中に分散されていると考えられる。また、Si/C複合物質に含まれる炭素が非常に柔らかいと考えられる。このような柔らかい炭素マトリックスはSiの体積変化を吸収して、電極内での機械的歪みを緩和する効果がある。そのため、Si:PVC=10:90からのSi/C複合物質は優れた電池特性を示した。本実験に得られた炭素はLi挿入と脱離でヒステリシスを示したが、電子とイオンの導電に関して弾性的なネットワークを機能的に構築して、これら炭素中のSiが劣化なしに作動しうる環境が作られたと考えられる。

iii TEM 観察



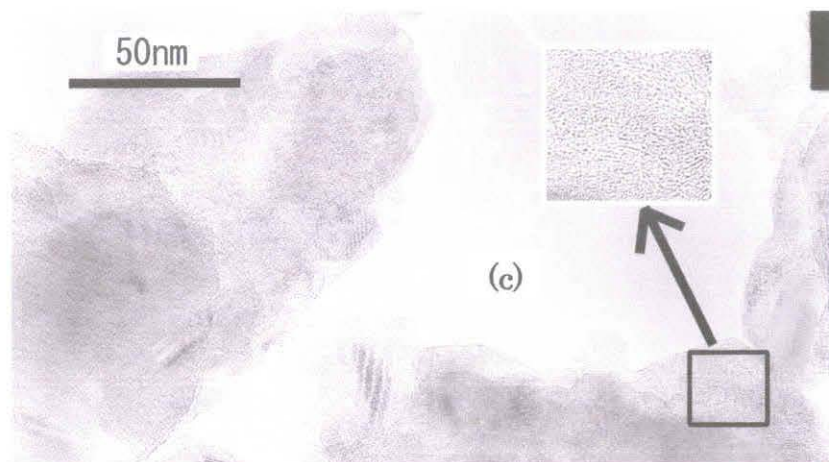


図 4-4-4 nanoSi と nanoSi/C 複合物質の SEM 画像

(a) : Pure 50nm-Si の TEM 画像 ; (b) : Si:PVC=50:50 から得られた 50nm-Si/C の TEM 画像 ;
(c) : Si:PVC=10:90 から得られた 50nm-Si/C の TEM 画像

Pure Si とその Si/C 複合物質の表面状態や分散度合いをより直接見るため、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。その観察結果を図 4-4-4a-c に示す。図 4-4-4-a は結晶性 Si の像であるが、きれいな Si 特徴的な格子縞が確認された。図 4-4-4b-c はその Si/C 複合物質の像である。アモルファスカーボン特徴の格子縞が観察され、炭素量が低い(b)像では球形の Si 形が見え、薄い炭素膜が Si のまわりに覆っている。炭素量の高い(c)では Si の形が見えなく、炭素に覆われて互いにつながり、大きな Si/C 粒子になった。

また、Si 負極の容量低下を引き起こす要因は、主に集電体やマトリックスと Si の電子伝導パスが失われることにあるため、より多くの接点を形成するには Si の周囲を熱分解炭素で取り巻くことが効果的である。局所的な歪を抑制するためには Si を均一に分散したほうが都合よく、そのため熱分解炭素の増加は良好なマトリックスを提供するのである。そして、炭素量を多く含む(c)複合物質では Si 粒子が熱分解反応を通して炭素マトリックス中に分散され、Si が PVC 由来の熱分解炭素膜を覆われ、効果的な電子伝導パスが形成された。そのため、充放電において良好な電気化学特性をもたらしたと考えられる。

本章で得られた Si/C 複合物質の電気化学特性を Table 4-4-1 に示す。

Table 4-4-1 Electrochemical performance of the carbon-coated Si prepared by pyrolysis of PCV and CPE

Polymer	Starting materials		Si/polymer weight ratio	Carbon content in Si-C (wt.%)	coulombic efficiency in the first cycle (%)	Second cycle discharge capacity (mAh g ⁻¹)	Capacity fade on cycling (% per cycle) (cycle number)
	chlorine content in polymer (wt.%)	Si particle size					
CPE	25.5	50 nm	10/90	3	69.3	1968	1.12 (2-30)
CPE	39.5	50 nm	5/95	28	66.5	1441	0.54 (2-40)
CPE	39.5	50 nm	10/90	13	68.3	1740	0.92(2-30)
CPE	39.5	50 nm	20/80	5	67.4	1146	0.90 (2-30)
PVC	56.8	50 nm	10/90	48	69.2	973	0.25 (2-40)
PVC	56.8	50 nm	20/80	31	56.3	951	0.6 (2-30)
PVC	56.8	50 nm	30/70	20	59	1072	0.10 (2-30)
PVC	56.8	50 nm	50/50	7	59	1193	0.83 (2-30)
PVC	56.8	0.7 μm	10/90	58	72.6	898	0.72 (2-30)
PVC	56.8	4 μm	10/90	51	78.6	1457	1.8 (2-30)
PVC	56.8	10 μm	10/90	51	73.5	1248	2.4 (2-30)
CPE	70.0	50 nm	10/90	62	27	324	0.63 (2-30)
CPE	70.0	50 nm	20/80	53	49.4	671	0.2 (2-30)
CPE	70.0	50 nm	30/70	30	56.4	1011	0.16(2-50)

5 Si/PVDFの複合化

Si-PVDF 系

Si-CPE 系での合成では 40 サイクル、880mAh/g の複合物質を得ることができた。しかし、合成における分散媒として CPE 溶解性に優れた THF (テトラヒドロフラン) を用いている。THF は沸点が 65℃と低いため工業的な反応系考えたときの圧力制御や溶剤回収に配慮が必要である。また、過酸化物を生じる可能性があるほか、蒸気は刺激性であるため危険である。

そこで他のハロゲン元素を含む、PVC を代替できるポリマーを用い、分散液に THF を使わずに同じ Si/C 複合物質を合成する方法について検討を行った。CPE 類似の構造を持つ代表的な炭素源としてフッ素を含む PVDF に着目した。PVDF は NMP (N-メチル-2-ピロリドン) によく溶解することが知られており、リチウムに電池の正極材を作る際の結着剤として PVDF/NMP 溶液が用いられている。NMP は高分子化学の分野を中心に様々な物質に対する溶媒として用いられており、NMP とその誘導体は農薬や医薬品、繊維助剤、可塑剤、安定化剤、特殊インクなどの中間体として用いられることもある。一方、Si と PVDF を加熱すると SiC が生成するが、半導体のため、電極材料には不向きである。しかし、焼成条件によって SiC の生成量を制御することができれば、充放電が可能な極めて薄い SiC 膜が得られる可能性があり、炭素マトリックスとの接着性が向上し、良好なサイクル安定性が期待できる。

また、フッ素は Si と強い結合を持ち、Si を塩素のように表面改質する効果があると知られている³⁵⁾。

Liu らは固相法によるナノ Si と PVDF の熱分解炭素から成る複合物質について報告している³⁶⁾。電極にサイクル劣化の影響が出にくい Ni 多孔体を用いた測定ではあるが、焼成温度が 900℃で得られた Si/C 複合物質には SiC を含み、50 サイクルにおいても容量維持率が 75% (vs. 2nd) で、660mAh/g の容量を有することが示されている。

そこで、PVDF 炭素前駆体による合成条件の検討を行い、SiC 膜厚を制御した複合物質の作製を試みた。

5-1 TG 測定

はじめに PVDF の熱分解点と、Si と PVDF を合わせたときの変化を調べるために、TG-DTA 測定を行った。

Ar/H₂(2%H₂)雰囲気における各試料の TG-DTA 測定結果を図 5-1 に示す。

PVDF の熱分解反応は一段階で行われ、400-500℃の間において炭化反応が進行しており、PVDF からの炭素収量は 10%ほどである。

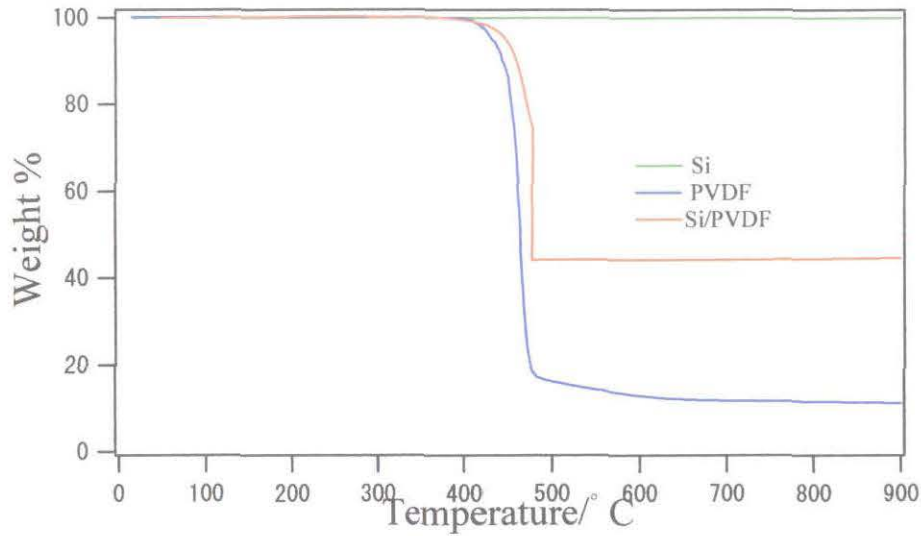


図 5-1 Si、PVDF、Si/PVDF 混合物の TG 測定結果

5-2 XRD 測定

PVDF を熱分解して得られる炭素の電池特性は、PVC と同様に 900°C 前後において良好な値をしめすことが報告されている²⁷⁾。

そこで 900°C を中心として複合化の焼成温度と SiC 生成の関係を調べるため Si/PVDF を 40 : 60 重量比で混合し、焼成温度をそれぞれ 500 - 1200°C にて複合化を行った。

[合成方法は 3-3-2 Si/PVDF 材料合成を参照]

昇温スピードは 4°C/min で、保持時間は 2h で、その後は自然降温させた。

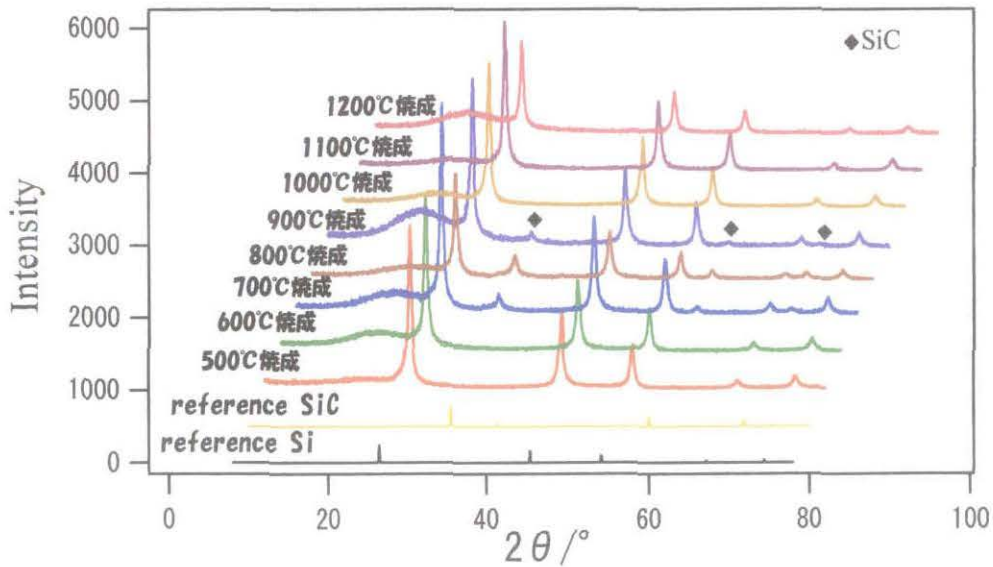


図 5-2 異なる温度で焼成した Si/C 複合物質の XRD 測定結果

これらの温度で熱分解反応させて得られた Si/C 複合物質の XRD 測定結果を図 5-2 に示す。焼成温度 500°C、600°C においては Si のピークと広いアモルファス領域が確認でき、Si と熱分解炭素による複合物質が生じたことを示している。焼成温度 700–900°C では SiC のピークが確認され、SiC のピーク比は 800°C において最も大きくなった。1000°C を超えた焼成では SiC ピークが現れなかった。

SiC は 1600°C までは安定で、高熱に強いと知られていることを考えると、1000°C 以上の焼成で SiC が確認されなかった原因は焼成時の雰囲気制御に起因すると思われる。

今回の合成では昇温速度を固定し、不活性ガスをフローしながら焼成しているため、より高い温度での焼成には長時間の加熱を伴っている。そのため反応系内に存在するフッ素を含む分解ガスの滞留状況に変化が生じ、結果 SiC を形成する条件を満たさなかったと考えられる。

焼成条件の安定化が今後の課題としてあげられる。

5-3 充放電結果

これらの Si/C 複合物質の電池特性を調べるため、塗布電極を用い、コイン型セルを組み、Cut off 20-1500mV、室温で、定電流充放電測定を行った。

これらの Si/C 複合物質の 1 サイクル目の充放電曲線挙動とサイクル特性をそれぞれ図 5-3、図 5-4 に示した。

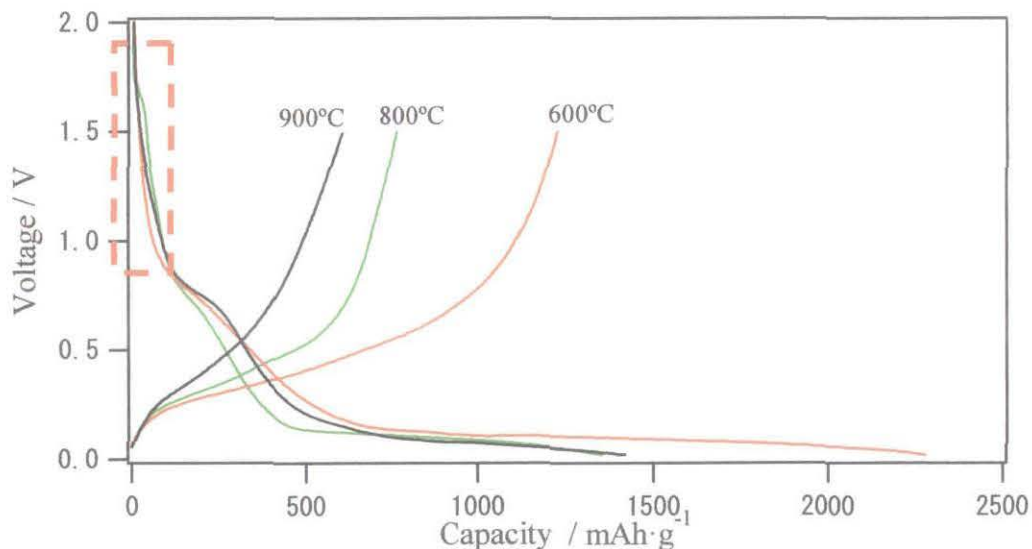


図 5-3 塗布電極を用いた異なる温度の Si/C 複合物質の初期充放電曲線

0.8-0.1V の間に熱分解炭素と SEI 膜の形成に対応する Li イオン容量を示しており、0.1V 以

降は Si に挿入する Li イオン容量を示す。図 5-3 の一部を拡大したものを図 5-4 に示す。

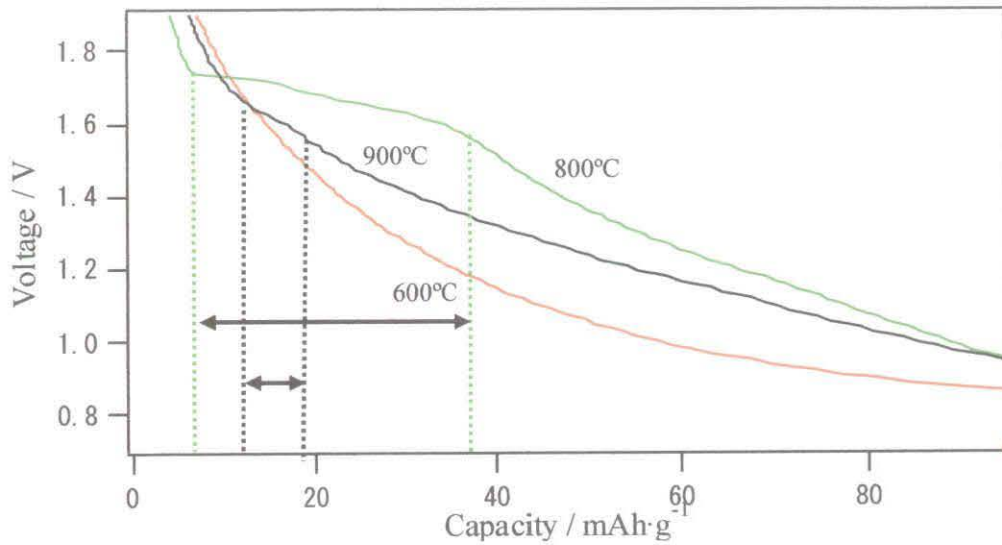


図 5-4 異なる温度の Si/C 複合物質の初期充放電曲線の拡大図

800°Cで焼成した複合物質では 1.75-1.6V の間に 30mAh/g ほどの容量を示しており、900°Cの複合物質では 1.65-1.6V の間に 8mAh/g ほどの容量を示している。これは XRD 測定で確認された SiC と対応する反応ではないかと考えられる。

図 5-5 にこれらのサイクル特性を示した。

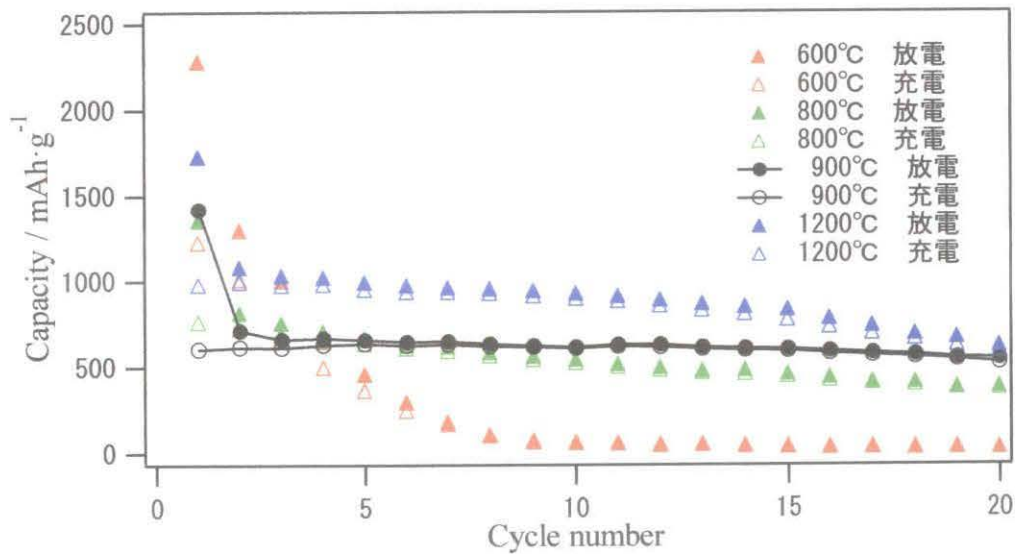


図 5-5 異なる温度の Si/C 複合物質のサイクル特性

Table 5-1 焼成温度と得られた Si/C 複合物質の初期充放電効率と容量維持率

焼成温度 (°C)	Columbic efficiency at first cycle (%)	Capacity retention (after 10 cycles)	Second cycle discharge capacity (mAh g ⁻¹)
600	54	4.5	2279
800	56	66	817
900	43	88	712
1200	57	86	1726

図 5-5 のサイクル特性を Table 5-1 のようにまとめた。初期充放電効率がすべて 50% 付近で、SiC の形成は初期不可逆容量には影響がないと考えられる。

SiC の有無について充放電結果を考察すると SiC のない 1200°C では、2 サイクル目の放電容量は高く 10 サイクルまで 86% の容量維持率を持ち、安定しているが 15 サイクル以後は劣化が激しい。これは Li 挿入脱離に伴う大きな体積変化のため、微細化、電極剥離などによる電気接触劣化のため極端にサイクル性が悪くなったと考えられる。

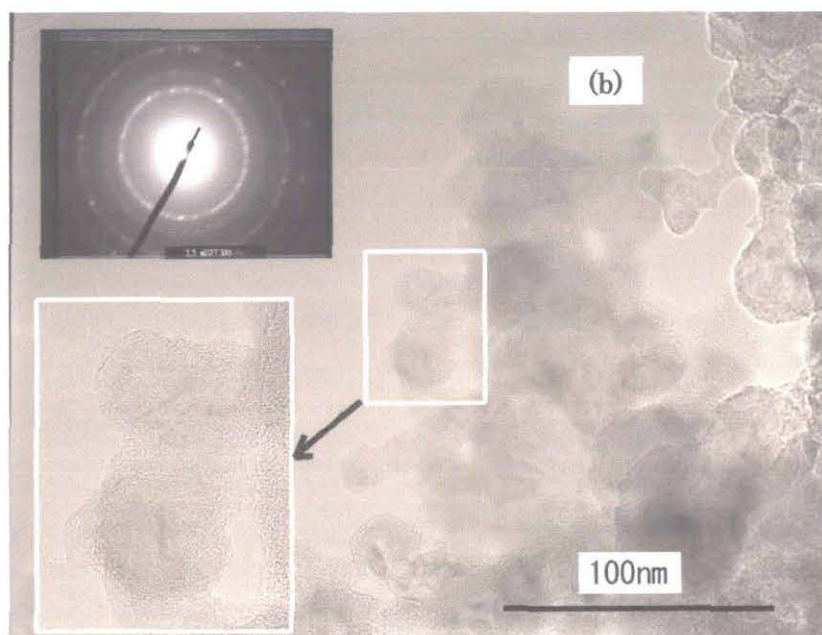
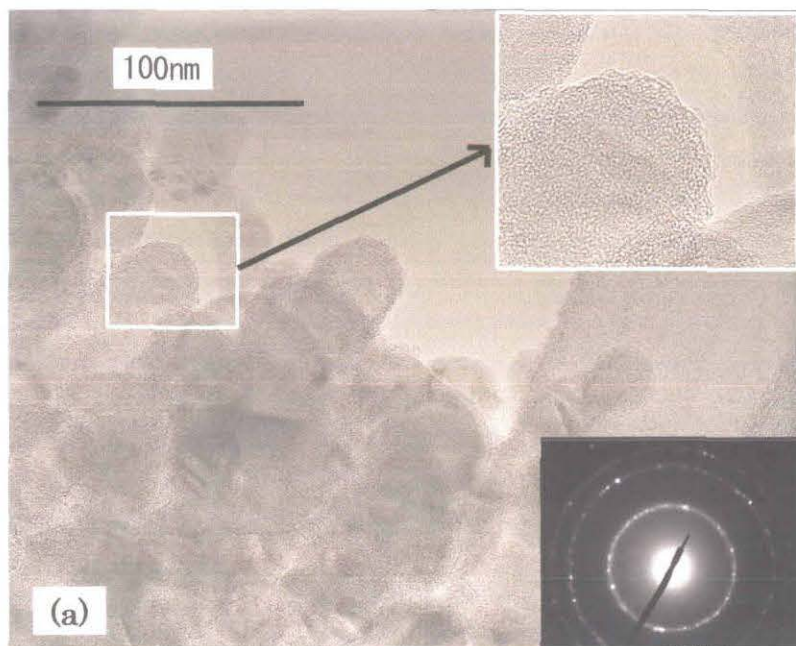
XRD による SiC のピーク比について充放電特性を考察すると SiC のピーク比が多かった 800°C では容量が低くて、容量劣化が激しい。これは 800°C では SiC が半導体であるため、電極に不向きである。そのため、サイクル特性に劣化をもたらしたと考えられる。しかし、SiC の少ない 900°C からの複合物質は同様の低い容量を示したが 10 サイクルにおいて 88% の容量維持率を持ち、3 サイクル以後は劣化が見られず、安定なサイクル特性が期待される。この結果から、SiC は形成してもその SiC は Si 表面に極めて薄く、充放電が可能であればサイクル特性の向上には有効であると考えられる。この効果により、炭素マトリックスとの接着性が向上し、Li 挿入・脱離に伴う大きな体積変化に対して、形態的に安定な構造が得られたと考えられる。

5-4 TEM 観察

Si/C 複合物質において、Si、SiC、熱分解炭素の表面状態や分散度合いを見るため、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。

ここに 500°C と 1200°C から得られた SiC を含まない SiC 複合物質、800°C から得られた SiC を含む SiC 複合物質を用いて、それぞれの Si、SiC、熱分解炭素の形状を TEM 観察で確認した。

図 5-6 には 500°C、800°C、1200°C から作られた Si/C 複合物質の TEM 観察写真を示す。



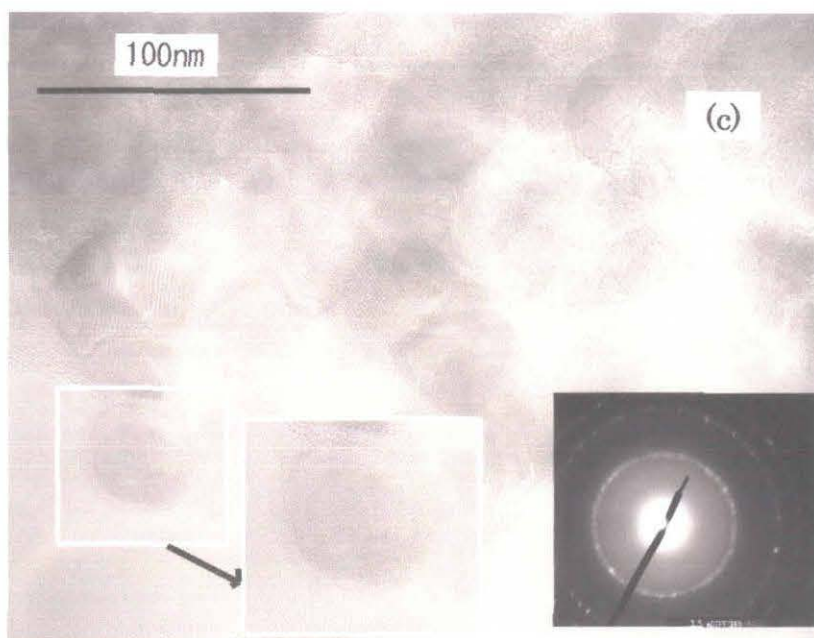


図 5-6 500°C、800°C、1200°Cから作られた Si/C 複合物質の TEM 観察写真
(a): 500°Cで焼成した Si/C 複合物質の TEM 画像; (b): 800°Cで焼成した Si/C 複合物質の TEM 画像; (c): 1200°Cで焼成した Si/C 複合物質の TEM 画像;

図 5-6-(a)、(b)、(c)からそれぞれ結晶性の Si の格子縞とアモルファスカーボンの格子が確認できた。XRD 測定結果によると 800°Cでは SiC のピークが現れたものの、図 5-6(b)に示すような 800°Cにて作られた Si/C 複合物質の TEM 画像からは SiC を確認できなかった。

5-5 Si/PVDF 複合化のまとめ

Si-PVDF 系において、熱分解反応過程ではフッ素の放出に伴って Si 表面が改質され、同時に Si 表面に SiC が形成する。本実験では SiC の形成温度は 700°Cからである。そのため、800°Cで焼成した複合物質は容量が低くて、容量劣化が激しかった。

しかし、900°Cでは SiC の形成に関わらず、安定なサイクル特性を示した。これはゆっくり昇温することで、熱分解反応をゆっくり進行させ、Si 表面改質効果を向上し、充放電可能な SiC を生じたためだと考えられる。この効果により、炭素と Si の接着性が向上し、良好なサイクル特性を示した。

また、Si/PVDF の複合化では現在、リチウムイオン二次電池に大幅に使われている NMP 有機溶媒を用い、Si/PVC 複合化では危険である THF 有機溶媒を用いたため、実用的に考えれば、Si/PVDF の作り方が安全である。

6 井戸め

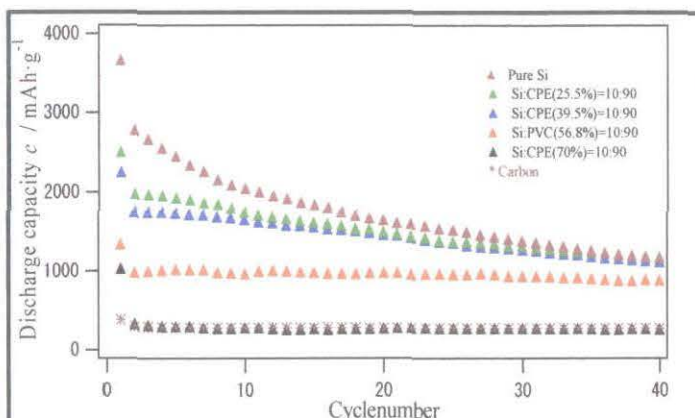
6-1 Si-CPE 系の複合化 (Ni 多孔体電極)

塩素量の検討では、塩素量の高いCPEから得られた熱分解炭素量も多い。しかし、炭素量の増加は複合物質中のSi比を低下させるため容量低下につながる。

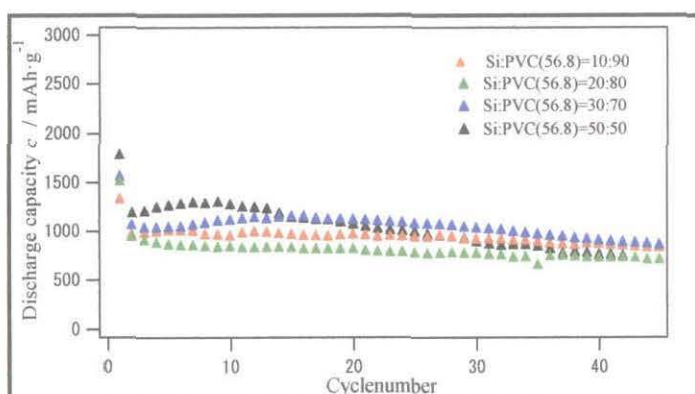
高容量・安定なサイクル性を両立するには前駆体とその比が非常に重要であると考えられる。

本研究では試行錯誤の結果、塩素量が56.8%のPVCを用いた10:90

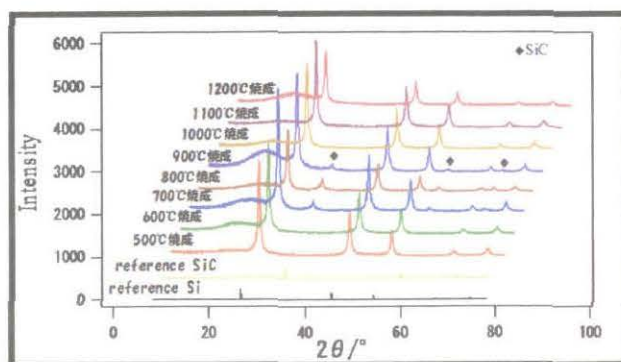
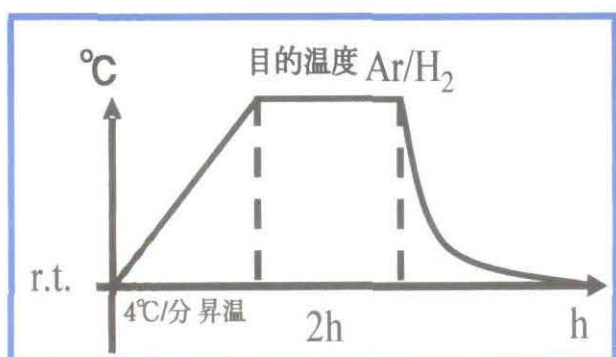
の重量比で作製したSi/C複合物質が最も優れたサイクル特性を示した。

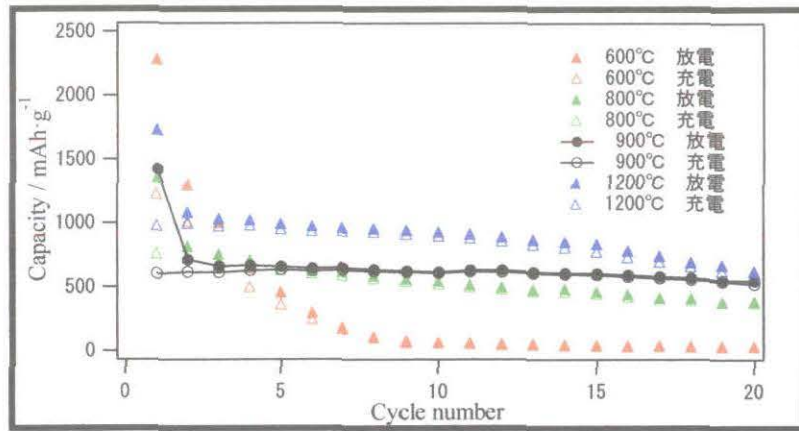


炭素量の検討では、Si:PVC=10:90からの複合物質は48%の炭素量を含み、40サイクルにおいても880mAh/gの容量を示し、0.25%の容量劣化率を持ち、非常に安定なサイクル特性を示した。この値はバルク型電極では驚異的な値であり、Si/Cを負極材料として用いる上で極めて有用なデータと言える。



6-2 Si-PVDF の複合化 (塗布電極)





Si-PVDF 系では合成条件によって得られる複合物質の組成が変わる。熱分解反応において 700°C 以上では SiC が形成されるが焼成条件をいろいろ変えることで SiC の形成を制御することができた。これらの中で 900°C から得られた複合物質が良好な電気化学特性を示した。これは PVDF に含まれる F 元素の効果と SiC の形成によるものだと考えられる。また、Si/PVDF の複合化では現在、リチウムイオン二次電池に大幅に使われている NMP 有機溶媒を用い、Si/PVC 複合化では危険である THF 有機溶媒を用いたため、実用的に考えれば、Si/PVDF の作り方が安全である。

6-3 Si-PVC 複合化と Si-PVDF 複合化の比較 (塗布電極)

① XRD スペクトルにおける比較

900°C にて焼成したところ、炭素源に PVDF を用いた系では SiC が形成された。

図 6-3-1 に XRD 測定結果を示す。

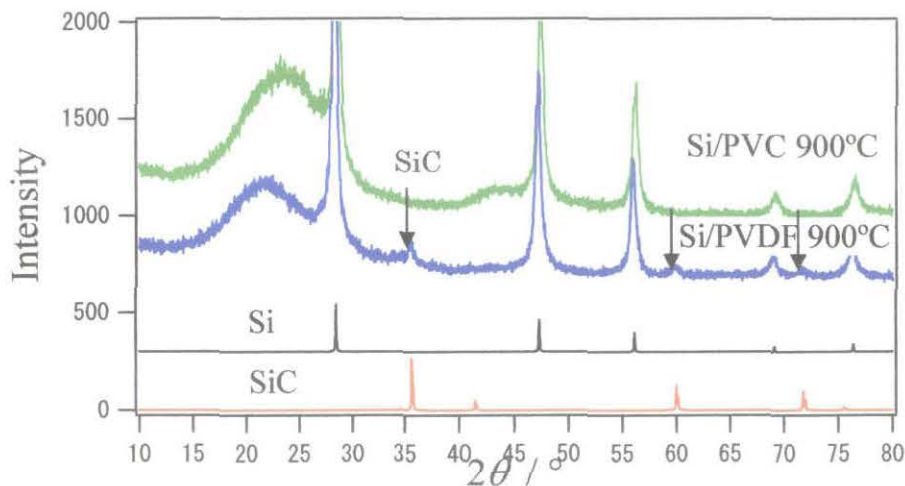


図 6-3-1 XRD 測定結果の比較

② 充放電挙動の比較

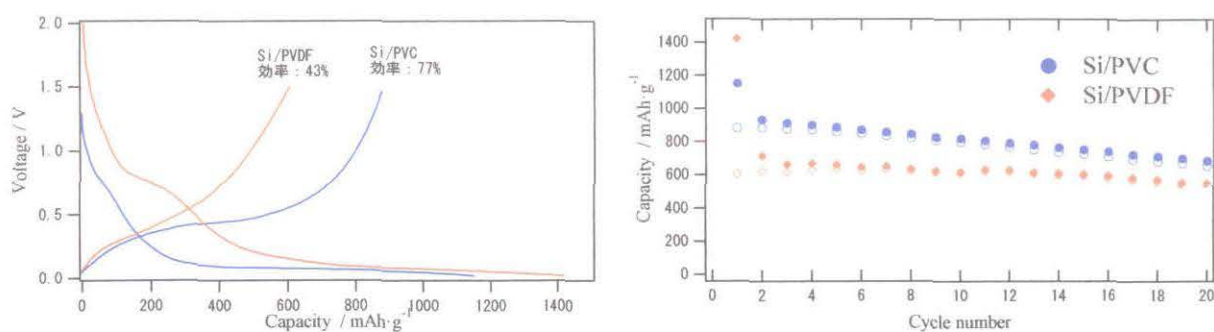


図 6-3-2 充放電挙動の比較

Table 6-3-1 Si/PVC と Si/PVDF の電気化学特性の比較

焼成温度 (°C)	ポリマー	初期充放電 効率 (%)	2 サイクル目の 放電容量 (mAh g ⁻¹)	容量維持率 (2・20 サイクル)
900	PVC	77	933	74%
900	PVDF	43	712	77%

初期充放電効率では Si/PVDF から得られた Si/C 複合物質が 43%で、Si/PVC からの Si/C 複合物質より低い。これは PVDF の熱分解炭素が高い不可逆容量を有するためだと考えられる。

サイクル特性では Si/PVC からの Si/C 複合物質は容量が 20 サイクルにおいて容量維持率が 74%である。Si/PVDF からの Si/C 複合物質は 20 サイクル目において 77%の容量維持率を示した。そして、Si/PVDF から得られた複合物質を炭素源に PVC を用いた場合と比較すると初期効率と容量は Si/PVC の複合物質に届かなかったが管理が比較的便利な NMP を用いて同程度のサイクル特性を得ることができた。これは Si の体積変化を SiC が抑制している可能性があると考えられる。

SiC は半導体の為、電極材料には不向きであり、容量劣化をもたらすが、極めて薄い、充放電可能な膜を形成すれば、Si と炭素マトリックスとの接触がよくなり、その効果により、サイクル性が向上する。

一方、PVDF からの炭素は PVC の炭素より、不可逆容量が大きく、初期充放電効率の向上には不利である。炭素源を PVDF にすることでサイクル性の向上は期待できるが初期充放電効率の低下をもたらす。

本研究において、Si の持つ性能を引き出すには高い電子伝導性を持つ炭素のような第二成分は不可欠であり、前駆体の種類、炭素複合体の複合炭素量、また、合成条件が非常に重要であるといえる。

参考文献

- [1] E. Peled: Chapter 3, J.P. Gabano Ed., "LITHIUM BATTERIES", Academic Press, New York (1983)
- [2] (Whitingum: Prog. Solid State Chem., 12, 41(1978))
- [3] 水島公一: 固体物理, 15, (9), 619(1980)
- [4] J.B. Goodenough, 水島公一: 特開昭 55-136131(1980)
- [5] M. Mohri. Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode [J]. J. Power Sources, 1989, 26: 545-551
- [6] T. Nagaura, K. Tozawa. Lithium ion rechargeable battery [J]. Prog. Batteries Solar Cells, 1990, 9: 209
- [7] K. Hanai, Y. Liu *, N. Imanishi, A. Hirano, M. Matsumura, T. Ichikawa, Y. Takeda Journal of Power Sources 146 (2005) 156–160
- [8] Y. Takeda, M. Nishijima, M. Yamahata, K. Takeda, N. Imanishi, and O. Yamamoto, Solid State Ionics, 130, 61 (2000).
- [9] G. A. Roberts, E. J. Cairns, J. A. Reimer. Magnesium silicide as a negative electrode material for lithium-ion batteries [J]. J. Power Sources, 2002, 110: 424-429.
- [10] T. D. Hatchard, J. R. Dahn. Study of the electrochemical performance of the sputtered $Si_{1-x}Sn_x$ films [J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151: A1628-A1635.
- [11] J. Wolfenstine. $CaSi_2$ as an anode for lithium-ion batteries [J]. J. Power Sources, 2003, 124: 241-245.
- [12] S.M. Hwang, H.Y. Lee, S.W. Jang, S.M. Lee, S.J. Lee, H.K. Baik, J.Y. Lee, Electrochem. Solid-State Lett. 4(2001) A97.
- [13] X. Wu, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, Electrochem. Commun. 5(2003) 935.
- [14] L. Y. Beaulieu, K. C. Hewitt, R. L. Turner, A. Bonakdarpour, A. A. Abdo, L. Christensen, K.W. Eberman, L. j. Krause, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A149.
- [15] M. Asao, S. Kawakami, T. Ogura, published US. Pat. Applic. 2004/0248011 (December 2004) (to Canon Kabushiki Kaisha)
- [16] Uday Kasavajjula a, Chunsheng Wang a**, A. John Appleby b,* Journal of Power Sources 163 (2007) 1003–1039
- [17] J. Xie, G.S. Cao, X.B. Zhao, Mater. Chem. Phys. 88(2003) 295
- [18] M. Holzapfel, H. Buqa, F. Kruneich, P. Novak, F.-M. Petrat, C. Veit, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A516
- [19] M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novak, F.-M. Petrat, Chem. Commun. (2005) 1566
- [20] G.X. Wang, J. Yao, H.K. Liu, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A250.
- [21] Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, Solid State Ionics 168 (2004) 61.
- [22] Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, Electrochem. Solid-State Lett. 7

(2004) A369.

- [23] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, *Solid State Commun.* 66 (1988) 1177.
- [24] J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, *Chem. Phys. Lett.* 221 (1994) 53.
- [25] A. M. Wilson, J. N. Reimers, E. W. Fuller, J. R. Dhan *Solid State Ionics* 74 (1994) 249
- [26] H. Y. Lee, J. K. Baek, S. W. Jang, S. M. Lee, S. T. Hong, K.Y. Lee, M. H. Kim *J. Power Sources* 101 (2001) 206
- [27] T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. V. Sachen, J. R. Dhan, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2581
- [28] Dollimore D, Heal GR. *Carbon* 1967;5:65.
- [29] 平成 16 年度 花井一真 修士論文
- [30] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* 149, A1598(2002)
- [31] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A194.
- [32] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 547.
- [33] J. Yang, B.F. Wang, K. Wang, Y. Liu, J.Y. Xie, Z.S. Wen, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A154.
- [34] Z.S. Wen, J. Yang, B.F. Wang, K. Wang, Y. Liu, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 165.
- [35] C.G. Walle, F.R. McFeely, S.T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1867
- [36] Y. Liu^{a*}, Z.Y. Wena, X.Y. Wang^a, A. Hirano^b, N. Imanishi^b, Y. Takeda^b, *Journal of Power Sources* xxx (2008) xxx - xxx
- [37] リチウム二次電池 第 1 版 小久見 善八
- [38] リチウムイオン二次電池 材料と応用 第二版 芳尾真幸/小沢昭弥
- [39] 二次電池材料この 10 年と今後 第一刷発行 吉野 彰

本研究室に入ってきて、もうすぐ3年が過ぎようとしています。本研究をまとめることができたのは多くの方々のご協力、ご指導、ご支援があったからこそと深く感謝しております。

武田先生には、国際学会に参加する機会を与えていただき、また研究にあたって、いろいろなアドバイスと支援をいただき、深く感謝しております。そういえば、M1の冬の報告会で、先生に「腕が上がってきた」と言われて、励みになり、頑張ってきたが満足できる成果はなく、非常に残念だと思いますが今後も頑張ります。

今西先生には、週ミーティングや報告会に直接ご指導をいただき、感謝しております。実験うまく行かなくて、あきらめたくなった時もありました。一回先生に「がっかりしている顔だね」と言われて、このガッカリ顔を笑顔にしたいと、頑張ってきたが実験に対する思考力がまだまだ足りなくて、先生を喜ばすデータが得られなく、残念です。これからもがんばります。

山本先生に天津のIMLB会議の折、大変お世話になりました。また、固体系の実験を進めるにはたくさんアドバイスを下さり、感謝しております。

平野先生にはXRD測定方法やPCに関する様々なことを教えていただき感謝しております。

市川先生にはSEM、TEM測定装置の使用などにお世話になり、また、電気炉などにトラブルがあった時、解決していただき、感謝しております。先生と中国語についての話も楽しかった。

事務官の近藤さんに学校からの情報を伝えていただき、また、どうしてもなく落ち込んだ時、話を聞いてくれて、ありがとうございます。「困ったことがあったら言ってね。」といつも温かく感心を下さって、感謝しております！

研究員の謝さんと張さんにたくさん経験を教えていただき、感謝しております！謝さんにIMLBの論文投稿に大変お世話になりました。張さんに中国語の専門的な本をいただき、本論文の完成に非常に役に立ちました。深く感謝しております。

D2の花井さんにこの研究室を敲いて入ったときからお世話になって来ました。日本語の使い方から実験の進める方向に至るまで、何でも教えていただき、また、実験うまくいけなく、心配していた時、励ましてくれて、深く感謝しております！研究に対する弛まぬ努力と常に後輩の面倒をみている姿が参考になりました。両国の生活習慣や文化についてもいろいろ交流でき、いい思い出になりました。また、よろしく！！

D1の上野さんに奨学金の申請書類を直していただき、感謝しております！これからもお互いに頑張りましょう！

M2の長谷川さんに天津の学会で楽しかったね！また、いろいろお世話になりました。感謝しております。保、杉森さん、登さんにいろいろお世話になりました。感謝しております。

M1の皆さんに大変お世話になりました。感謝しております。

B4の皆さんにいろいろお世話になりました。久保君にPhotoshopの使い方を教えていただき、伊藤君のおかげで日本語は上達しています。感謝しております。