

## 論文内容の要旨

### 博士論文題目

Fabrication of nanoporous Si composite anodes and their application to all-solid-state lithium-ion batteries

ナノポーラス Si 複合負極の創成と全固体リチウムイオン電池への応用

### 氏名

奥野 亮太

### (論文内容の要旨)

全固体リチウムイオン電池は安全性・信頼性が高いことから、電気自動車向けバッテリー等への応用を目的に精力的な研究が進められている。理論容量がグラファイトの10倍以上に達するSiはその負極活物質として期待されているが、リチウム化/脱リチウム化に伴う大きな体積変化(～400%)によりサイクル特性が著しく低下する。本研究では、Si粒子の多孔質化とヤング率の低い硫化物系固体電解質との複合化により体積膨張を緩和することを研究の目的とした。

本学位論文は全5章で構成されており、第1章では研究背景とともに研究の目的と意義を述べている。

第2章では、ナノポーラスSi粒子の作製プロセスとその構造特性を示している。XRD、Raman、XPS、SEM、TEM等の測定結果に基づき、SiO<sub>2</sub>のMg<sub>2</sub>Si還元により高純度のナノポーラスSi粒子が調整されることを指摘した。

第3章では、ナノポーラスSi複合負極を有するハーフセル構成の全固体リチウムイオン電池を作製し、優れたサイクル特性の発現機構について論じている。インピーダンス測定とSi/固体電解質界面のSEM観察結果から、Si粒子の体積変化がポーラス構造により緩和されることを示した。

第4章では、ポーラス構造の効果を実用形態であるフルセル構成の実験結果に基づき論じている。ナノポーラスSi複合負極を有する全固体リチウムイオン電池の構造応力が充放電中に変化しないことを確認した。

第5章では本論文を総括した。本研究で採用した多孔質化と複合化はSi系負極のサイクル安定性を改善するための新規でユニークな方法であることから、得られた知見は全固体リチウムイオン電池用Si複合負極を設計するための貴重な情報を提供すると考えられる。

## (論文審査結果の要旨)

全固体リチウムイオン電池は、高い安全性と信頼性から電気自動車やスマートグリッド向けバッテリーへの展開が期待されている。また、産学で協同して研究開発を進める重点分野に選定されるなど、電気エネルギーを有効に貯蔵するためのキーデバイスとしてその重要性がさまざまな政策で謳われている。奥野亮太氏は、全固体リチウムイオン電池に応用可能なナノポーラス Si 複合負極に関する研究に取り組んだ。高い理論容量を有する Si を負極活物質とする研究は、次世代アプリケーションのエネルギー需要を満たすために極めて重要である。本学位論文では、ナノポーラス Si 粒子とヤング率の低い硫化物系固体電解質からなる複合負極の電気化学的および構造学的評価についてまとめられている。得られた主要な知見は以下の通りである。

1.  $Mg_2Si$  の空気酸化 ( $Mg_2Si + O_2 \rightarrow Si + 2MgO$ )、メソポーラス  $SiO_2$  あるいは  $SiO_2$  フュームの  $Mg_2Si$  還元 ( $SiO_2 + Mg_2Si \rightarrow 2Si + 2MgO$ ) による 3 種類のナノポーラス Si 粒子の作製法を提案した。固体の混合に基づくこれらのプロセスは非常に単純であり大量生産に適していた。陽極酸化、エッチング、蒸着などの他の手法と比較して、(i)特別な環境や設備が不要、(ii)バッチ変更が容易、(iii)低ランニングコスト、(iv)低リスク等の利点が指摘された。

2. ナノポーラス Si 複合負極を有するハーフセルは、150 サイクルで非多孔質 Si 比 15 倍、現行材料であるグラファイト比 3.5 倍の高い放電容量を示した。また、150 サイクルでの容量維持率は 80% を超え、優れたサイクル特性を達成した。さらに、ナノポーラス Si/固体電解質界面の電気化学特性および断面構造観察から、Si の体積変化を緩和する機構を明らかにした。

3. 導電助剤添加量の最適化により、電子伝導率と初期充電容量をそれぞれ約 1.7 倍、12% 改善した。また、応力を定量的に評価することにより、細孔構造が体積変化の緩衝領域として作用することをフルセル構造で確認した。

以上のように、本論文では高いエネルギー密度と優れたサイクル特性を併せ持つ全固体リチウムイオン電池の開発に向けて、Si 粒子の多孔質化と硫化物系固体電解質との複合化が有効であることを世界で初めて実証した点で工学的に高い価値を有すると考えられる。したがって、審査委員一同は、本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。