

## 審査の結果の要旨

氏名 李 重 昊

「Rapid vapor deposition of micrometer-thick silicon-base porous anodes for lithium secondary batteries (リチウム二次電池に向けたマイクロメータ厚さのシリコン系多孔質負極の急速蒸着技術の開発)」と題した本論文は、リチウム二次電池の高容量負極材料として期待されるシリコン膜の簡便で高速な製膜法の開発に取り組んだ研究であり、全5章から構成されている。

第1章は序論であり、研究の背景および目的を述べている。まず、蓄電技術の重要性と現状を紹介し、特にリチウムイオン電池の背景知識を述べている。その上で、次世代の高容量材料として期待されているシリコン負極を紹介し、その利点と課題を紹介している。更に、報告の盛んなシリコンナノワイヤー等に言及し、活物質質量あたりの性能は優れるものの、煩雑な手法でナノ構造を作り込み、かつ厚い集電体の上に活物質層を薄く形成して集電体の質量を無視したものが多くとしている。その上で、実用化には安価で安全な原料を用い、高速に実用的な厚さでシリコンを集電体上に形成することが重要としており、本研究では急速蒸着法にて取り組むとしている。

第2章では、急速蒸着法による厚さ数  $\mu\text{m}$  の多孔質シリコン膜の形成と充放電特性を報告している。まず、従来のシリコンを融点  $1414\text{ }^\circ\text{C}$  近傍に加熱する真空蒸着に対し、シリコンを  $2000\text{--}2400\text{ }^\circ\text{C}$  程度まで加熱し蒸気圧を上げることで、数  $\mu\text{m min}^{-1}$  と数桁高速に蒸着できることを示している。更に、銅基板を  $100\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$  と低温に保つことでシリコン膜の凹凸成長を誘起し、基板温度によりシリコン膜の結晶性と膜密度を制御できることを示している。加えて、銅基板表面の酸化・還元による前処理と、シリコン製膜後の  $600\text{ }^\circ\text{C}$  での熱アニールにより、シリコン膜の結晶化を防ぎつつ銅基板との密着性を向上できることを示している。基板温度  $500\text{ }^\circ\text{C}$  で形成した一部結晶化したやや緻密なシリコン膜は、初期の充放電特性は優れるものの10サイクルを超えると急激に容量が低下すること、基板温度  $100\text{ }^\circ\text{C}$  で形成した多孔質な非晶質膜は、初期容量こそやや劣るものの50サイクルで  $1000\text{ mAh g}_{\text{Si}}^{-1}$ ,  $0.66\text{ mAh cm}_{\text{anode}}^{-2}$  と良好な容量を保持することを示し、更なるサイクル特性の向上が課題であるとしている。

第 3 章では、シリコンと銅の共蒸着による組成傾斜を持ったシリコン-銅合金多孔質膜の形成と充放電特性を報告している。銅はシリコンよりも高い蒸気圧を持つため、シリコンと銅を共にカーボンボートに入れて加熱すると、製膜初期には銅が、製膜後期にはシリコンが優先して蒸着でき、銅基板から離れるにつれシリコン組成が増大する傾斜膜を作れることを示している。第 2 章と同じく基板温度 100 °C での多孔質膜が最も特性に優れ、また蒸着源中の銅添加量は 5 wt% が最適であり、100 サイクル後で  $1250 \text{ mAh g}_{\text{film}}^{-1}$ ,  $1900 \text{ mAh cm}_{\text{film}}^{-3}$ ,  $0.95 \text{ mAh cm}_{\text{anode}}^{-2}$  の良好な特性を報告している。銅無添加の蒸着膜では 100 サイクル後に膜構造が壊れ数  $\mu\text{m}$  の粒子になり銅基板から剥がれるのに対し、5 wt% 添加では基板の凹凸に沿った碁盤目状の構造が発達し銅基板からの膜剥がれも抑制されることを示した。

第 4 章では、カーボンナノチューブ(CNT)付き銅基板への急速蒸着によるシリコン-CNT 複合膜の形成と充放電特性を報告している。緻密なシリコン膜では大気中の酸化や過度な SEI (solid electrolyte interphase) の形成が抑制できるものの、充放電時の体積変化を緩和できずに膜構造が壊れることに言及し、凹凸構造を有した集電体上に緻密なシリコン膜を形成するコンセプトを示している。その上で銅基板上に CNT 垂直配向膜を形成し、エタノールの滴下・乾燥にて CNT の壁状構造を形成し、その上にシリコンを急速蒸着する方法を提案している。この構造では CNT の全面をシリコンが覆っており、CNT 上での SEI 形成を抑制できるとしている。また、銅基板上への CNT 合成には Fe 触媒、Co 触媒ともに利用できるものの、Fe 触媒による CNT 膜ではサイクル特性が乏しく、Co 触媒による CNT 膜の方が適するとしている。緻密膜換算で  $7.6 \mu\text{m}$  とシリコンを厚く製膜し、40 サイクル後に約  $1000 \text{ mAh g}_{\text{film}}^{-1}$ ,  $1.8 \text{ mAh cm}_{\text{anode}}^{-2}$  の良好な特性を報告、CNT 鋳型のシリコン負極への有用性を報告している。

第 5 章は終章であり、本研究を通じて得られた成果をまとめ、今後の課題と展望について述べている。

以上要するに、本論文は材料プロセス工学の考えに基づき、リチウム二次電池の高容量化を目指し、次世代材料のシリコンを実用的に作り込むべく急速蒸着法を提案し、1 min という短時間で数  $\mu\text{m}$  という厚膜を形成するプロセス技術を開発したものである。膜の微細構造、界面構造、および組成を種々制御し、電気化学評価にて良好な特性を示しつつ、今後の課題を明確にしたもので、化学システム工学への貢献が大きい。特に、材料ナノテクノロジー分野で注目されるシリコンナノ材料を、実用の観点で作った点で、工学への貢献も大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。