

学位論文内容の要旨

学位申請者	青木 菜々 【理学専攻 平成25年度生】	要 旨
論文題目	シリコン単結晶基板への電気化学的リチウム挿入/脱離過程の追跡	<p>本論文は、現在最も普及しているリチウムイオン二次電池や究極の二次電池として期待されているリチウム空気蓄電池など、リチウム系二次電池の負極材料として、理論容量が最も高いシリコンに着目し、電気化学的な挿入（充電）／脱離（放電）機構を明確にしようと、その構造と電子状態を精密に計測・解析したものである。基板として結晶構造および表面原子配列が規制された単結晶基板（Si(111)および Si(100)）を用い、充電によって形成した断面電子顕微鏡像から構造・組成の異なる4層構造から形成されていること、また軟X線発光分光および放射光利用表面X線回折により、表面から、$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$合金の結晶相（c-$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$）、$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$あるいは$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$合金のアモルファス相（a-$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ and/or a-$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$）、$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$あるいは$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$アモルファス合金相とシリコン結晶相との混合相、およびリチウム原子がシリコン結晶相内に拡散した相と決定した。また、それぞれの相の形成過程について、電位掃引時の電流値と理論計算で求まっている各過程のエネルギー障壁の値から次のように明らかとした。Si(111)では、1層目にリチウム原子が進入するエネルギー障壁が低いにもかかわらずリチウム原子のシリコンバルク内への拡散が遅いが、$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$結晶合金相の核発生が速い。逆にSi(100)では、1層目にリチウム原子が進入するエネルギー障壁が高いが、リチウム原子のシリコンバルク内への拡散が速く、$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$結晶合金相の核発生が遅い、という異方性を定量的に証明した。さらに、脱離後の構造と電子状態も明らかとし、表面X線散乱測定結果との比較検討から、それぞれの充放電サイクル特性についても詳細に議論しまとめられた。</p>
審査委員	(主査) 教授 近藤 敏啓	
	教授 森 義仁	
	教授 益田 祐一	
	フェロー 魚崎 浩平	
	教授 山田 眞二	