

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350094

研究課題名(和文) ケイ素とガスデポジション法を用いた次世代リチウム二次電池用負極の創製

研究課題名(英文) Silicon-based anodes prepared by gas-deposition method for next generation lithium-ion battery

研究代表者

坂口 裕樹 (Sakaguchi, Hiroki)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00202086

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：次世代リチウム二次電池の高容量負極活物質として期待されるケイ素の乏しいサイクル寿命を克服するため、これを希土類金属シリサイドとコンポジット化しガスデポジション法により厚膜化した電極の負極性能を調べた。種々の希土類シリサイドを検討した中で、Gd-SiとSiからなる電極が最も優れた性能を示すことを見出した。その理由が、Gd-Siが適度なリチウム貯蔵能を有していること、化合物として安定であり分解されにくいこと、電子伝導性が高いことに加え、他の希土類シリサイドよりも一層弾性的な性質を有するため、充放電時のSiの体積変化により生じる応力を効果的に緩和したことによることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：As an anode of Li-ion battery, Si has a problem of a poor cyclability due to its large volume changes during charge-discharge and a resulting stress. We prepared composite thick-film electrodes consisting of rare-earth metal silicides and elemental Si by a gas-deposition method, and investigated their anode performances. Among various rare-earth silicides/Si electrodes, Gd-Si/Si electrode exhibited the most excellent cycling performance. We revealed that the excellent performance was caused by four properties of Gd-Si: a moderate Li-storage ability, a high electronic conductivity, a high thermodynamic stability, and a more elastic property than other silicides. This elastic property probably relaxes the stress during charge-discharge.

研究分野：無機材料化学, 電気化学

キーワード：リチウム二次電池 負極 ケイ素 合金 シリサイド ガスデポジション法 厚膜

1. 研究開始当初の背景

電気自動車やハイブリッド自動車のみならず定置用蓄電池への用途としてのリチウム二次電池の重要性は高まる一方であり、その高エネルギー密度化への要求がより一層強くなっている。負極においては高い理論容量を有するケイ素 (Si) が注目を集めているが、充放電サイクル寿命が乏しいという問題を抱えている。この問題に対し、研究代表者らはこれまでに容量維持率に優れる遷移金属シリサイドを Si とコンポジット化させ、これをガスデポジション (GD) 法により厚膜電極化することで Si 電極の負極性能が大きく改善されることを報告してきた。特に希土類金属シリサイドである La-Si と Si とのコンポジット電極において、優れた負極性能が得られることを明らかにした。これは、La-Si 相が Si 相のマトリックスとなることで電極の集電性を向上させ、また、これが熱力学的に非常に安定であるため長期の充放電サイクルにわたり Si からの応力を緩和し電極崩壊を抑制したことによるものと考えている。本研究では La-Si 以外の希土類シリサイドとして Sm-Si、Gd-Si および Dy-Si を取り上げ、マトリックスとなるシリサイドの機械的性質に特に着目し、これが希土類シリサイドコンポジット電極の負極性能に与える影響を調査した。

一方、Si とコンポジット化させる活物質として Ru、Cu、Ni などの金属やそれらの化合物の検討も行っている。これまでに、無電解析出 (ELD) 法により Ni と Ni₃P からなる混合相 (Ni-P) を Si 粒子の表面に斑点状に被覆した Ni-P/Si を負極に用いることで、その電極性能が顕著に改善されることを見出している。これは被覆層中の Ni₃P が Li と適度な反応性を示すこと、また、靱性を有する Ni と硬い Ni₃P が混在することで被覆層ひいては活物質層の機械的性質が改善され、電極の崩壊が起こりにくくなったためと思われる。ただし、この電極においても依然として 150 サイクル程度までの容量衰退が見られる。この原因として充放電を繰り返すうちに、Si の激しい体積変化により Ni-P 粒子がその表面から剥離してしまった可能性がありこれへの対策が必要と考えた。そこで、Ni-P と Si との密着性を向上させるため、被覆前の Si 粒子に対する表面粗化処理と Ni-P 被覆 Si 粒子に対する熱処理を行った。また、従来の有機溶媒電解液に替わりイオン液体電解液を適用し、電極 - 電解液界面での Li の移動をより容易にすることで負極性能のさらなる改善を試みた。

2. 研究の目的

希土類シリサイドは上述のケイ素コンポジット負極においてマトリックスの働きを担っている。研究代表者らがこれまでに解明してきたマトリックスに必要な要素は、ケイ素の膨張 - 収縮で生じる応力を緩和でき、

ケイ素より導電性が高く導電助剤として働き、ある程度のリチウム貯蔵能を有しリチウムの拡散パスとして機能し、さらにマトリックス自身が充放電中に分解されない安定な物質であることである。このような観点に基づき上記の希土類シリサイドの性質を調査し、これが負極性能に与える性質を調査することを本研究の主目的とした。

他方、Ni-P 被覆 Si 電極においては、コンポジット化させる活物質が具備すべき 4 つの要件に着目するとともに、表面粗化と熱処理により被覆層と Si 表面との密着性が向上するのかが、また、イオン液体電解液の適用により性能が改善されるかを明らかにすることを目的として検討を行った。

3. 研究の方法

希土類金属シリサイドと Si とのコンポジット (L_n -Si/Si, L_n : Sm, Gd, and Dy) 試料はアーク溶解法により調製した。コンポジット試料中の L_n -Si と Si の重量比は 30:70 とした。これらを原料粉末として用い GD 法により銅箔基板上に厚膜を形成させた。製膜はキャリアガスに Ar、圧力差 7.0×10^5 Pa、ノズル径 0.8 mm、ノズルと基板との距離 10 mm の条件で行った。作製した厚膜電極を試験極とし、対極と参照極にリチウム板を、電解液に 1 M LiBF₄/プロピレンカーボネートを用いた三極式セルを構築し、 3.0 A g^{-1} (1 C) の電流密度で充放電試験を行った。希土類シリサイドの活物質粒子の参考破壊強度を調べるため、微小圧縮試験機により単独粒子に対する圧縮試験を行った。厚膜電極の外力による変形のうち弾性的な変形の割合を表す押し込み仕事比率 (η_{it}) を評価するため、超微小硬度計による押し込み負荷 - 除荷試験を行った。

Ni-P 被覆 Si 電極の作製と評価は下記の手順で行った。表面粗化処理を行った Si 粒子に対して ELD 法を用いて Ni-P を被覆し、これに熱処理を行った試料 (株)NEOMAX マテリアル提供) を負極活物質とした。Si 粒子の表面粗化はフッ酸を使用した化学エッチングにより行い、被覆後の熱処理は 800 °C にて不活性ガス雰囲気下で実施した。GD 法による製膜はキャリアガス: Ar、差圧 7.0×10^5 Pa、ノズル径 0.8 mm、ノズル - 基板間距離 10 mm の条件で銅箔集電体上に行った。得られた電極を試験極とし、対極に Li 箔を使用し、従来の有機溶媒系電解液として Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA) を Propylene carbonate (PC) に対し濃度 1 M となるように溶解させたものを用い試験セルを構築した。また、有機溶媒電解液に替わるイオン液体電解液としては、濃度 1 M の LiTFSA /N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA) を使用した。充放電試験は電流密度 1.4 A g^{-1} (0.4 C) の条件で行った。また、充電 (Li 挿入) 容量を 1000 mA h g^{-1} となるように規制した試験 (0.8 C) も実施した。

4. 研究成果

種々の希土類シリサイドと Si とのコンポジット ($Ln-Si/Si$) からなる電極の充放電サイクル特性を Fig.1 に示す. 比較として, これまでに検討してきた La-Si/Si 電極と Si 単独電極の結果も併せて示す. Si 電極は初期の放電容量が大きいものの, 初回から 50 サイクルの間に容量が急激に衰退してしまいサイクル寿命に乏しい. 一方, 種々の希土類シリサイドを検討したなかで Gd-Si/Si 電極は 1000 サイクル後においても 840 mA h g^{-1} もの高容量を保持する極めて優れたサイクル安定性を有することが確認された. このように, Gd-Si/Si 電極が特に優れた負極性能を示した要因をシリサイドの Li 吸蔵能, 電子伝導性, 機械的性質の観点から考察した.

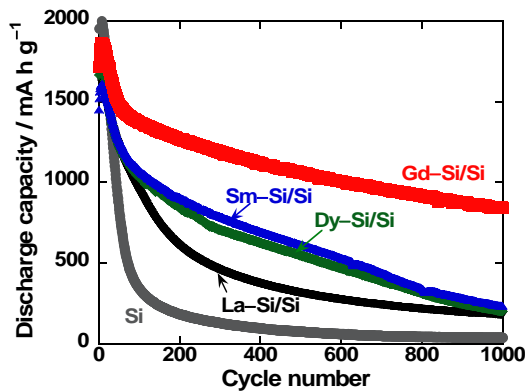


Fig. 1 Cycling performances of $Ln-Si/Si$ composite electrodes (Ln : La, Sm, Gd, and Dy).

Fig.2 は別途調製した希土類シリサイドの単独電極のサイクル特性を示す. いずれの電極も放電容量が同程度に小さく, 長期のサイクルにわたって安定した放電容量の推移を示した. この結果から, 希土類シリサイドは Si への Li の挿入 - 脱離を阻害せず, Li の拡散パスとして効果的に機能したと考えられる. しかし, それぞれの電極が同様の負極性能を示したことから希土類元素の違いが Li 吸蔵能に与える影響は小さいものと思われる. また, シリサイドの熱力学的安定性, 電子伝導性に関しても用いる希土類元素の違いによる影響は見られなかった. そこで次に

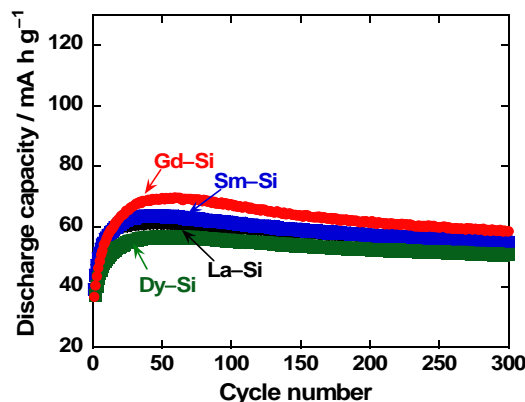


Fig. 2 Dependence of discharge capacity on charge-discharge cycling for GD-film electrodes of $Ln-Si$ (Ln : La, Sm, Gd, and Dy).

シリサイドの機械的性質に着目した.

Table 1 は別途調製した Gd-Si 粒子の参考破壊強度およびこれからなる電極の押し込み仕事比率 (η_{it}) の値を示す. 比較のため, 他の希土類シリサイドおよび Si の値も併せて示す. 参考破壊強度の値は変形のし易さを表すものであり, シリサイド相は Si よりも破壊強度が小さく, したがって変形しやすいことがわかった. また, η_{it} の値に注目すると Gd-Si は全ての電極の中で最も大きい値を示した. このことは, Gd-Si が他の希土類シリサイドよりも一層弾性的な性質を有していることを示すものである. これらの結果から, Gd-Si/Si 電極が非常に優れた電極性能を示したのは, Gd-Si が Si よりも軟らかく, さらに Si の体積変化により生じる応力を他のシリサイドよりも効果的に緩和し, 電極の崩壊を抑制したためであると考えられる.

Table 1 Mechanical properties of various rare-earth metal silicides ($Ln-Si$): reference breaking strength for $Ln-Si$ particles and indentation work rate (η_{it}) for $Ln-Si$ thick-film electrodes. Values in parentheses indicate the standard deviation of the measured values.

	Reference breaking strength / MPa	η_{it} / %
Si	374 (± 54.7)	13 (± 2.0)
La-Si	237 (± 37.5)	31 (± 2.1)
Sm-Si	206 (± 26.1)	28 (± 2.1)
Gd-Si	155 (± 37.2)	41 (± 3.2)
Dy-Si	196 (± 17.3)	26 (± 2.2)

Fig. 3 は Ni-P 被覆前の Si 粒子表面へのエッチング処理や被覆後の熱処理を行ったものとそうでないものの 4 種類の試料を用いて作製した電極の充放電サイクル性能を示す. Si 単独電極では 100 サイクルに至るまでに急激な容量衰退が見られ, 乏しいサイクル安定性しか得られなかった. この容量衰退の主要因は, Li 吸蔵 - 放出の際の大きな体積変化に起因する活物質層の崩壊と思われる. これに対し, 未処理の Ni-P/Si 粒子を用いた電極では容量衰退に若干の改善が見られた. Si への Ni-P 被覆には活物質層の機械的性質を改善させるだけでなく, 電子伝導性を大きく向上させる効果があることも確かめられた. これらの協奏効果のため, Si の体積変化による活物質層の崩壊と電氣的孤立を低減できたものと考えられる. これに熱処理を行うとさらなる改善が見られ, 150 サイクル後においても 1350 mA h g^{-1} の放電容量を維持した. これは, 熱処理により Ni-P 中の Ni の一部が Si 内へ拡散したことで界面の密着性が向上し, Si の激しい体積変化が起こってもその表面から Ni-P が剥離することなく長期サイクルにわたり被覆層として存在し活物質層の崩壊を抑制できたことが要因と推察される.

エッチング処理だけを行った Ni-P/Si 粒子

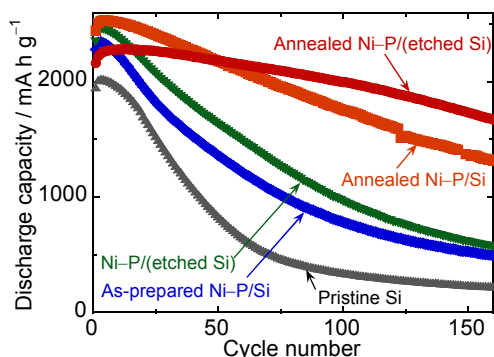


Fig. 3 Cycling performances of thick-film electrode consisting of Ni-P/Si particles prepared by ELD of Ni-P on etched Si surface and by subsequent annealing at 800°C.

からなる電極は未処理のものと同程度のサイクル性能であり、表面粗化が負極性能に与える効果は見られなかった。ところが、これにさらに熱処理を行って見たところサイクル安定性が大幅に向上し、150 サイクル後でも 1730 mA h g⁻¹ の高容量を保持する最も優れた負極性能を発揮することがわかった。以上の結果より、凹凸の多い Si 表面に Ni-P を析出させただけでは密着性の向上には至らなかったが、これに対し熱処理を行うと荒れた Si 表面へ Ni が拡散しアンカー効果が働き一層の密着性の向上とこれによる電極耐久性の改善が実現できたものと考えられる。

最も良好な性能を示した両処理を行った Ni-P/Si からなるコンポジット電極に対して、イオン液体電解液を適用しその負極性能を調べた。その結果、有機電解液中での 150 サイクル後における容量維持率は 80%であったのに対し、イオン液体電解液を適用した場合にはこれが 92%にまで改善されることがわかった。しかしながら、それでもなおサイクル毎に容量が徐々に失われる現象は避けられない結果となった。還元分解に強いイオン液体を用い負極表面上に均一な被膜を形成してもこのような結果を招いたのは、負極表面全体で均質に Li との合金化 - 脱合金化反応が起きても Si の体積変化が大き過ぎる場合にはその効用を活かしきれないためと考えた。そこで、電解液にイオン液体を用いた効果がより強く現れることを期待して、Li 挿入量を 1000 mA h g⁻¹ 以下に制限し Si の体

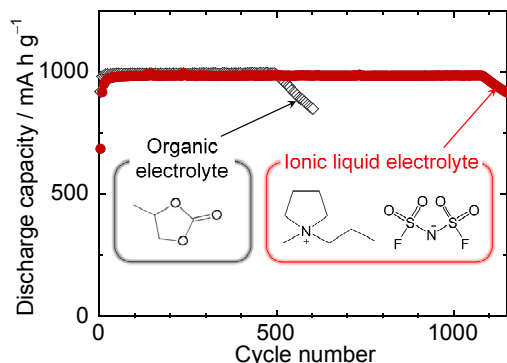


Fig. 4 Cycling performances of electrodes consisting of annealed Ni-P/(etched Si) in ionic liquid electrolyte (LiTFSA/Py13-FSA) and conventional organic electrolyte (LiTFSA/PC). The charge capacities were limited to 1000 mA h g⁻¹.

積変化を抑えた条件下で充放電試験を行った。その結果を Fig. 4 に示す。従来の有機電解液中では 500 サイクル目から容量の衰退が始まったのに対し、イオン液体電解液を適用した場合には 1100 サイクルもの非常に長いサイクルにわたり 1000 mA h g⁻¹ の容量を全く損なうことなく維持し、極めて高いサイクル安定性を示した。現行の黒鉛負極の理論容量の 2.7 倍に相当する放電容量を長期間維持できたことは特筆すべき結果である。以上の結果から、イオン液体電解液の適用により密着性の改善が Ni-P 被覆 Si 電極の性能向上に与える効果を明らかに示すことができた。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 11 件)

M. Shimizu, H. Usui, T. Suzumura, and H. Sakaguchi, *J. Phys. Chem. C*, **119** (6) (2015) 2975–2982. 査読有, Analysis of the Deterioration Mechanism of Si Electrode as a Li-Ion Battery Anode Using Raman Microspectroscopy

DOI: 10.1021/jp5121965

M. Shimizu, H. Usui, K. Matsumoto, T. Nokami, T. Itoh, and H. Sakaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (12) (2014) A1765–A1771. 査読有, Effect of Cation Structure of Ionic Liquids on Anode Properties of Si Electrodes for LIB

DOI: 10.1149/2.0021412jes

H. Usui, K. Nouno, Y. Takemoto, K. Nakada, A. Ishii, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **268** (2014) 848–852. 査読有, Influence of mechanical grinding on lithium insertion and extraction properties of iron silicide/silicon composites

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.105

H. Usui, M. Nomura, H. Nishino, M. Kusatsu, T. Murota, and H. Sakaguchi, *Mater. Lett.*, **130** (2014) 61–64. 査読有, Gadolinium silicide/silicon composite with excellent high-rate performance as lithium-ion battery anode

DOI: 10.1016/j.matlet.2014.05.065

M. Shimizu, H. Usui, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **248** (2014) 378–382. 査読有, Electrochemical Na-insertion/extraction properties of SnO thick-film electrodes prepared by gas-deposition

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.046

H. Usui, K. Wasada, M. Shimizu, and H. Sakaguchi, *Electrochim. Acta*, **111** (2013) 575–580. 査読有, TiO₂/Si composites synthesized by sol-gel method and their improved electrode performance as Li-ion battery anodes

DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.015

H. Usui and H. Sakaguchi, *J. Nanoeng. Nanomanuf.*, **3** (4) (2013) 311–316. 査読有, Morphology Control of ZnO for Li-Ion

Battery Anode

DOI: 10.1166/jnan.2013.1148

H. Usui, T. Kono, and H. Sakaguchi, *J. Nanoeng. Nanomanuf.*, **3** (4) (2013) 326–330. 査読有, Electrochemical Properties of Metal/ZnO Composites Synthesized by Co-Precipitation Method for Li-Ion Battery Anode

DOI: 10.1166/jnan.2013.1151

H. Usui, M. Shimizu, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **235** (2013) 29–35. 査読有, Applicability of ionic liquid electrolytes to LaSi₂/Si composite thick-film anodes in Li-ion battery

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.188

H. Usui, Y. Kiri, and H. Sakaguchi, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 7006–7010. 査読有, Effect of carrier gas on anode performance of Si thick-film electrodes prepared by gas-deposition method

DOI: 10.1016/j.tsf.2012.07.093

H. Usui, N. Uchida, and H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **80** (10) (2012) 737–739. 査読有, Improved anode performance of Ni-P-coated Si thick-film electrodes for Li-ion battery

DOI: 10.5796/electrochemistry.80.737

[学会発表](計 19 件)

竹本裕哉, 薄井洋行, 坂口裕樹, 第 55 回電池討論会, 3A01, ケイ素負極の性能におよぼす種々の遷移金属シリサイドの影響, 2014 年 11 月 21 日, 国立京都国際会館(京都府・京都市)

清水雅裕, 薄井洋行, 坂口裕樹, 第 55 回電池討論会, 1E20, 顕微ラマン分光法を用いたリチウム二次電池用ケイ素負極の劣化解析, 2014 年 11 月 19 日, 国立京都国際会館(京都府・京都市)

坂口裕樹, 第 34 回表面科学学術講演会, 7Ap05, 次世代リチウムイオン電池用ケイ素系負極の創製と電極-電解質界面の最適化, 2014 年 11 月 7 日, 島根県立産業交流会館(島根県・松江市)

清水雅裕, 薄井洋行, 坂口裕樹, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, P2-102, イオン液体のカチオン構造がケイ素負極のリチウム二次電池負極特性におよぼす効果, 2014 年 10 月 14 日, タワーホール船堀(東京都・浜市)

山口和輝, 薄井洋行, 清水雅裕, 坂口裕樹, 2014 年電気化学秋季大会, 1Q06, リチウム塩種の違いがリチウム二次電池用ケイ素電極の負極特性に与える影響, 2014 年 9 月 27 日, 北海道大学(北海道・札幌市)

Hiroki Sakaguchi, Silicon for the Chemical and Solar Industry XII, Silicon-based Anodes for Next Generation Lithium Ion Battery, 2014 年 6 月 26 日(Trondheim, Norway)

薄井洋行, 西野博貴, 草津将年, 室田忠俊,

坂口裕樹, 第 31 回希土類討論会, 1A-12, 希土類シリサイドを用いたリチウム二次電池用ケイ素系コンポジット負極の性能, 2014 年 5 月 22 日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

柿本裕太, 薄井洋行, 坂口裕樹, 2014 年電気化学会第 81 回大会, 1R27, 不純物元素をドーピングしたケイ素からなる電極のリチウム二次電池負極特性, 2014 年 9 月 27 日, 関西大学(大阪府・吹田市)

坂口裕樹, 日本化学会第 94 春季年会, アドバンスト・テクノロジー・プログラム, 次世代リチウム二次電池用ケイ素系コンポジット負極の創製, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学(愛知県・名古屋市)

西野博貴, 薄井洋行, 草津将年, 室田忠俊, 坂口裕樹, 第 54 回電池討論会, 3B13, 希土類シリサイド-ケイ素コンポジット電極のリチウム二次電池負極特性, 2013 年 10 月 9 日, 大阪国際会議場(大阪府・大阪市)

成田匡邦, 薄井洋行, 藤田佳宏, 坂口裕樹, 第 54 回電池討論会, 3B14, Ni-P 被覆 Si コンポジット電極のリチウム二次電池負極特性, 2013 年 10 月 9 日, 大阪国際会議場(大阪府・大阪市)

三輪賢一, 薄井洋行, 坂口裕樹, 第 54 回電池討論会, 3B15, リチウム二次電池用 Si 系負極に対する最適な有機電解液の探索, 2013 年 10 月 9 日, 大阪国際会議場(大阪府・大阪市)

和佐田国聖, 薄井洋行, 坂口裕樹, 2013 年電気化学秋季大会, 2L22, ゼル-ゲル法を用いた TiO₂/Si 複合体の合成とリチウム二次電池負極特性, 2013 年 9 月 27 日, 東京工業大学(東京都・目黒区)

山根和也, 薄井洋行, 清水雅裕, 坂口裕樹, 2013 年電気化学会第 80 回大会, 1H26, 種々のイオン液体中における Si 系電極の負極特性におよぼす Li 塩の効果, 2013 年 3 月 29 日, 東北大学(宮城県・仙台市)

森下翔太, 薄井洋行, 清水雅裕, 坂口裕樹, 第 3 回イオン液体討論会, O1-19, 次世代リチウム二次電池用 Si 系負極へのイオン液体電解液の適応性, 2012 年 12 月 7 日, 沖縄県男女共同参画センター(沖縄県・那覇市)

岩成大地, 薄井洋行, 坂口裕樹, 第 53 回電池討論会, 1D10, Li を添加した Si からなる厚膜電極のリチウム二次電池負極特性, 2012 年 11 月 14 日, ヒルトン福岡シーホーク(福岡県・福岡市)

清水雅裕, 薄井洋行, 佐藤文美, 伊藤敏幸, 坂口裕樹, 第 53 回電池討論会, 1D15, イオン液体のカチオン構造が Si 厚膜電極のリチウム二次電池負極特性におよぼす効果, 2012 年 11 月 14 日, ヒルトン福岡シーホーク(福岡県・福岡市)

南野一馬, 薄井洋行, 坂口裕樹, 第 53 回電池討論会, 1D19, Fe-Si と Si からなる

コンポジット厚膜電極のリチウム二次電池負極特性, 2012年11月14日, ヒルトン福岡シーホーク(福岡県・福岡市)
大島祥吾, 薄井洋行, 草津将年, 室田忠俊, 坂口裕樹, 第53回電池討論会, 1D22, 遷移金属シリサイド-ケイ素コンポジット厚膜負極を用いたリチウム二次電池の性能, 2012年11月14日, ヒルトン福岡シーホーク(福岡県・福岡市)

〔図書〕(計8件)

薄井洋行, 坂口裕樹, 化学工業社, 化学工業10月号, “次世代リチウム二次電池用ケイ素系負極の創製”, 65(10)(2014) pp.20-24.

薄井洋行, 坂口裕樹, 技術情報協会, 電子機器・部品における故障・発火原因解析と対策技術, 第7章第4節 車載用電源を意識したリチウム二次電池用ケイ素負極に適應する電解液, (2014) pp.527-532.

薄井洋行, 坂口裕樹, 工業通信, 化学装置3月号, “ナトリウムイオン電池用負極創製のための活物質合成・電極作製システム”, 56(3)(2014) pp.58-61.

薄井洋行, 坂口裕樹, 技術情報協会, 次世代蓄電池の【最新】材料技術と性能評価, “第2章第19節 金属・合金・酸化物系活物質を用いた次世代負極材料”, (2013) pp.182-196.

薄井洋行, 坂口裕樹, 技術情報協会, コンポジット材料の混練・コンパウンド技術の分散・界面制御, “第6章第13節 次世代蓄電池用ケイ素系コンポジット負極材料の作製とその評価”, (2013) pp.516-521.

薄井洋行, 坂口裕樹, 工業通信, 化学装置3月号, “次世代蓄電池用負極創製のための活物質合成・電極作製システム”, 55(3)(2013) pp.25-28.

薄井洋行, 坂口裕樹, 化学工業社, 化学工業2月号, “次世代リチウム二次電池用Si系負極へのイオン液体電解液の応用”, 64(2)(2013) pp.11-16.

Hiroyuki Usui, Takamasa Kono, and Hiroki Sakaguchi, Nova Science Publishers, Inc., Zinc: Characteristics, Uses and Benefits, “Chapter 2: ZnO-based thick-film electrodes for an anode of Li-ion batteries”, (2012) pp.13-28.

〔産業財産権〕

○出願状況(計6件)

名称: 非水電解液系二次電池用負極および非水電解液系二次電池

発明者: 坂口裕樹, 薄井洋行

権利者: 国立大学法人鳥取大学, 他1社

種類: 特許

番号: 特許願 2014-231423

出願年月日: 2014年11月14日

国内外の別: 国内

名称: ナトリウムイオン二次電池用負極およびその製造方法並びにナトリウムイオン二次電池

発明者: 坂口裕樹(1番目), 薄井洋行(2番目), 他1名

権利者: 国立大学法人鳥取大学, 他1社

種類: 特許

番号: 特許願 2014-223391

出願年月日: 2014年10月31日

国内外の別: 国内

名称: ナトリウムイオン電池用電解液およびナトリウムイオン電池

発明者: 坂口裕樹, 伊藤敏幸, 野上敏材, 薄井洋行

権利者: 国立大学法人鳥取大学, 他1社

種類: 特許

番号: 特許願 2013-257073

出願年月日: 2013年12月12日

国内外の別: 国内

名称: リンをドーブしたリチウム二次電池用ケイ素電極

発明者: 坂口裕樹, 薄井洋行

権利者: 国立大学法人鳥取大学, 他1社

種類: 特許

番号: PCT/JP2013/82214

出願年月日: 2013年11月29日

国内外の別: 国外

名称: ナトリウムイオン二次電池用負極およびその製造方法並びにナトリウムイオン二次電池

発明者: 坂口裕樹(1番目), 薄井洋行(3番目), 他2名

権利者: 国立大学法人鳥取大学, 他1社

種類: 特許

番号: 特許願 2013-133933

出願年月日: 2013年6月26日

国内外の別: 国内

名称: リチウムイオン二次電池用負極活物質
発明者: 坂口裕樹(1番目), 薄井洋行(2番目), 他2名

権利者: 国立大学法人鳥取大学, 他1社

種類: 特許

番号: 特許願 2012-264690

出願年月日: 2012年11月14日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂口 裕樹 (SAKAGUCHI, Hiroki)

鳥取大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00202086

(2) 研究分担者

薄井 洋行 (USUI, Hiroyuki)

鳥取大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60423240