

氏名	やまだ ゆうと 山田 悠登
所属	都市環境科学研究科 都市環境科学専攻 分子応用化学域
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	都市環境博 第 234 号
学位授与の日付	平成 30 年 3 月 25 日
課程・論文の別	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題名	Characterization of Active Materials for Lithium Ion Batteries by Single Particle Measurement (単粒子測定法を用いたリチウムイオン電池用活物質の特性評価)
論文審査委員	主査 教授 金村 聖志 委員 教授 内山 一美 委員 准教授 柳下 崇 委員 准教授 梶原 浩一

【論文の内容の要旨】

リチウムイオン電池の用途は、携帯電話やノート型パソコンなどの小型の電子機器から電気自動車などの大型機器に拡大している。用途の拡大に伴い、電池の蓄電容量や安全性の向上が求められている。電池材料の一つである活物質は電極反応の基礎となる材料であるため、電池の特性に大きく影響する。そのため、活物質の特性を精密に把握することが電池の設計において重要となる。一般に、リチウムイオン電池用活物質は電気を流しやすくする導電助剤や活物質同士を結着させるバインダーと混合され、集電体上に塗工された多孔質な複合電極として評価される。複合電極としての評価は実際の電池に用いられる電極の特性を把握する上で重要ではあるが、その電気化学応答には各部材の混合比や、電極の厚み・多孔度などといった構造の影響が含まれる。そのため、一般的な解析手法では活物質本来の特性を解析することが困難である。この問題を解決する手法として、単粒子測定法に着目し検討を行った。本手法は活物質粒子 1 つを対象として測定を行う手法であり、各部材の混合比や電極構造の影響を排除することができる。そのため、活物質本来の特性解析に適している。

高エネルギー密度化に向けて、高電位で作動する正極活物質および高容量を有する負極活物質の実用化が求められている。本研究では、正極活物質として LiCoPO_4 、負極活物質として Si に着目した。

LiCoPO_4 は高い作動電位($\sim 4.7 \text{ V vs. Li/Li}^+$)を示し、構造の安定性に優れているが、イオン伝導性と電子伝導性が低い。電極材料として用いるためには、微粒子化によるイオン

伝導パスの短縮や炭素被覆による電子伝導性の付与が必要である。本研究では炭素被覆による電気化学特性の向上を単粒子測定法で詳しく検証した。水熱合成法により、炭素被覆量が 0.3 wt%、0.8 wt%、1.7 wt% および炭素被覆を施していない LiCoPO₄ をそれぞれ合成した。複合電極を用いた充放電試験結果では全てのサンプルにおいて放電時 4.7 V vs. Li/Li⁺ 付近に電位平坦部がみられ、明確な違いは確認できなかった。一方、単粒子測定法による試験では明白な違いが確認された。炭素被覆なしおよび 0.3 wt% のサンプルでは大きな過電圧を示し、0.8 wt% および 1.7 wt% のサンプルでは良好な放電特性を示した。本研究の結果から、0.8 wt% 以上の炭素量で被覆された粒子を用いた電極設計が必要であると考えられる。これらの成果を第二章にまとめた。

第三章では、単粒子測定法に用いる集電プローブとしてピンセット型の集電プローブを開発した。これまでは、直径 10 μm の金線の周りをガラスで被覆した針状の集電プローブを主に用いていた。しかし、針状の集電プローブを用いた場合、充放電に伴う体積変化が大きい活物質の測定が困難であった。本研究では、一般的な正極活物質である LiCoO₂ を、両集電プローブを用いて測定を行い、集電プローブの形状により得られる電気化学特性の影響を検証した。ピンセット型では電解液との接触面積が大きいため、針状と比較して大きなバックグラウンド電流が得られたが、LiCoO₂ の単粒子を測定する上では大きな影響は見られなかった。また、放電レート特性、サイクル特性においても大きな違いは見られなかったことから、ピンセット型の集電プローブは針状の集電プローブに替わり、単粒子測定法に適応できることが示された。

第四章ではピンセット型の集電プローブを用いて、これまで測定が困難であった Si の特性を評価した。Si は高容量(3600 mA h g⁻¹)であるが、充放電に伴う体積変化が大きいため、電極構造が崩壊しやすい点が実用化に向けた問題点として挙げられる。本研究では Si 活物質粒子単体とバインダーを含む Si コンポジット粒子の特性を解析し、バインダーが Si の電気化学特性、体積変化挙動に及ぼす影響を検証した。体積変化挙動では Si 単粒子では充電後、直径が 158 % まで増加し、放電後は 112 % までもとに戻る結果が得られた。Si コンポジット粒子は充電後 132 % となり、Si 粒子単体よりも低い値となった。これはバインダーの存在により体積膨張が抑制されたことが考えられる。また、放電後 126 % となり、充電後からあまり収縮が見られなかった。このことから、コンポジット粒子内の Si 粒子間にある程度隙間を残したまま構造を維持することが推察された。放電レート特性の結果から交換電流密度、拡散係数などの電気化学パラメータを導出した。その結果、コンポジット粒子のほうが高い電荷移動抵抗を示した。バインダーの存在が抵抗を上昇させる要因であったことが考えられる。拡散係数については、Si 粒子単体では放電深度を上げるにつれて減少していったが、コンポジット粒子では一定の値を示した。これは粒子の体積変化機構の違いにより生じた結果であると考えられる。

本論文で得られた結果は電池活物質材料の基礎評価として重要である。今後、種々の活物質に本手法を展開し電極活物質の特性を比較検討することで、最適な活物質選定や電池

設計に大きく貢献できる。学術的にも実用的にも有意義な研究成果を得ることができた。