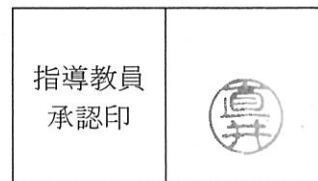



(様式 5)



平成 27 年 2 月 10 日

### 学位 (博士) 論文の和文要旨

論文提出者	工学府博士後期課程 平成 24 年度入学 学籍番号 12832101	応用化学	専攻	氏名 木須 一彰	
主指導教員 氏 名	直井 勝彦				
論文題目	高安全・出力リチウムイオン電池用電極材料の電気化学的研究 An Electrochemical Study on Novel Nano-designed Composite Electrode Materials for Safe and High-performance Lithium Ion Batteries				
論文要旨 (2000 字程度)	<p>本論文では、高信頼性・高安全・高出力のリチウムイオン二次電池用電極材料の設計および充放電反応メカニズム解明に向け、ナノ空間の構造を設計した電極材料および炭素材料の複合体を作製し、電気化学的・結晶学的手法を用いて解析を行った。対象とした電極材料は、酸化スズ (<math>\text{SnO}_2</math>)、リン酸マンガン鉄リチウム (<math>\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4</math>)、リン酸バナジウムリチウム (<math>\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3</math>) であり、これらはいずれも各々の反応電位において、リチウムイオンと電子を構造内に蓄えることが可能な材料である。これらの電極材料を、炭素材料共存下における超遠心力場でのゾルゲル法および凝集沈殿法によって、炭素材料の複合化させ、ナノ複合体を作製した。得られた複合体に対し、ナノ構造や結晶構造の物性評価、電気化学評価、及び in-situ 分析などを用いることで充放電反応メカニズム解明を試みた。本論文は、以下に示す 5 章より構成されている。</p> <p>第 1 章「Introduction」では、現在の地球環境を取り巻く問題とそれに伴い変化する蓄電デバイスへの要求性能について明らかとした上で、本研究の意義、独創性について述べ、続いて本論文の構成についてまとめた。具体的には、1) エネルギーデバイスにおける電極材料の役割、2) 現行のリチウムイオン電池に使用されている電極材料、3) 高エネルギー密度用負極材料、4) 高出力密度用正極材料、更には電気化学的・構造的安定性の観点から、電極材料をナノ構造化するというアプローチについて述べている。</p> <p>第 2 章「Origin of Anomalous Large Reversible Capacity for <math>\text{SnO}_2</math> conversion reaction」では、高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池の負極材料作製を目指し、高い理論容量を有する酸化スズ (<math>\text{SnO}_2</math>) に着目し研究を行った。<math>\text{SnO}_2</math> は充放電過程における体積膨張により、サイクル特性に課題を有している。このサイクル特性改善に向けたアプローチとして、「微粒子化」及び「炭素材料との複合化」を考え、これらのアプローチを同時に実現させた <math>\text{SnO}_2</math> とカーボン材料とのナノ複合体を作製した。得られた複合体は、1200</p>				

サイクル後においても複合体当たりの充電容量  $837 \text{ mAh g}^{-1}$  という高容量、高サイクル特性を達成した。さらに、大容量を発現した複合体中の  $\text{SnO}_2$  において、従来不可逆だと考えられていたコンバージョン反応が可逆であることが示唆された。 $\text{SnO}_2$  は、コンバージョン反応 ( $\text{SnO}_2 + 4\text{Li} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$ ) とそれに続く合金化反応 ( $\text{Sn} + 4.4\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ ) により  $\text{Li}$  を吸蔵するが、従来、コンバージョン反応は不可逆だと考えられてきた。しかし、 $\text{SnO}_2/\text{KB}$  ( $45/55$ ) の可逆容量  $837 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $1263 \text{ mAh g}^{-1}$  per  $\text{SnO}_2$ ) は合金化反応容量を大きく超えているため、本複合体において、 $\text{SnO}_2$  のコンバージョン反応が可逆化していると考察した。*in-situ* XAFS 測定により、各電位における  $\text{Sn}$  の価数を調査した結果、 $\text{Sn}$  は充電  $2.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$  において、3 価まで酸化していることがわかった。このことから、本複合体中の  $\text{SnO}_2$  において、コンバージョン反応の可逆化が裏付けられた。また、充放電後の複合体の HRTEM 像において、 $5 \text{ nm}$  程度の  $\text{SnO}_2$  微粒子が SEI やグラファイトフラグメントと思われる複合構造体中に高分散に担持している様子が観察された。KB 内に高分散内包担持された  $\text{SnO}_2$  が充放電過程において微粒子構造を維持することで、 $\text{SnO}_2$  のコンバージョン反応が可逆化し、サイクル特性が向上するという特異的な構造のモデルを提案した。

第3章「Ultrafast Nano-Spherical Single-Crystalline of  $\text{LiMn}_{0.792}\text{Fe}_{0.198}\text{Mg}_{0.010}\text{PO}_4$  Solid-Solution Confined among Unbundled Interstices of SGCNT」では、高出力密度のリチウムイオン二次電池の正極材料作製に向け、熱安定性とサイクル特性に優れる  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  に着目した。 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  は優れた性質を有する一方で、未だ高出力下での十分な容量発現を達成していない。この課題に対し、充放電過程における bc 面の歪み及び体積変化の最小化を狙い、異種金属である  $\text{Mg}$  を添加した  $\text{LiMn}_{0.792}\text{Fe}_{0.198}\text{Mg}_{0.010}\text{PO}_4$  を作製し、電気化学特性改善を試みた。2章にて用いた超遠心力場での sol-gel 反応を  $\text{LiMn}_{0.792}\text{Fe}_{0.198}\text{Mg}_{0.010}\text{PO}_4$  の作製にも適用し、スーパーグローブ法によって作製された単層カーボンナノチューブ (SGCNT) との複合体を作製した後、 $700^\circ\text{C}$  で  $5\text{min}$  という短時間焼成を行うことで、結晶成長を抑制した約  $10\sim 40 \text{ nm}$  の  $\text{LiMn}_{0.792}\text{Fe}_{0.198}\text{Mg}_{0.010}\text{PO}_4/\text{SGCNT}$  複合体を得た。リートベルト (Rietveld) 解析により、 $\text{Mg}$  を導入することで格子定数が小さくなっていたことが見出されたため、 $\text{Mg}$  は構造内に組み込まれていると考察した。また XPS 結果から、 $\text{Mg}$  は充放電過程で 2 価のまま安定であり、価数変化を伴わないことがわかった。定電流充放電試験では、 $0.1\text{C}$  において  $146 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を発現し、 $\text{Mg}$  のドーピングにより  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  のプラト領域の幅が 1.1 倍になっていることが確認された。また、 $50\text{C}$  において  $73 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を発現し、優れた出力特性を示した。この性能向上の原因を調べるために、インピーダンス試験を行ったところ、 $\text{Mg}$  をドーピングすることで、リチウムイオン拡散性が 2 倍に、電荷移動抵抗が  $1/2$  倍に変化していることが分かった。

第4章「Ultrafast Nanocrystalline- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  /Carbon Nanofiber Composites Cathode for Hybridcapacitor System」では、キャパシタ級の出力特性を有する正極材料作製を目指し、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  に着目した。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  の出力特性向上に向けた最重要因子は  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  粒子の粒径及び分散性であるという考えのもとに、 $\text{V}_2\text{O}_3$  と多層カーボンナノチューブ (CNF) 複合体を経由する、新たな  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$  複合体作製スキームを確立し、CNF のカーボンチューブ上を  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  のナノ粒子が覆うようにして担持された形態を有する複合体の作製に成功した。これにより固体内リチウムイオン拡散距離を大幅に低減し、見かけのリチウムイオン拡散係数を向上させた。この複合体において  $480\text{C}$  において  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  という高い放電容量発現を達成し、キャパシタレベルの高い出力特性を有する  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$  複合体の作製に成功した。更に、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  に対し  $\text{Al}$  ドーピングを行った  $\text{Li}_3\text{V}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{CNF}$  複合体を作製し、ドーピングの効果について検証を行った。

第5章「General conclusion」では本研究の総括を行った。