

氏名	前吉 雄太
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 210 号
学位授与の日付	平成 29 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	Synthesis of Carbon-Coated LiCoPO ₄ by Hydrothermal Method and Application to High-Voltage Lithium-Ion Batteries (水熱法によるカーボン被覆 LiCoPO ₄ の合成と高電位リチウムイオン電池への応用)
論文審査委員	主査 金村 聖志 教授 委員 宍戸 哲也 教授 委員 梶原 浩一 准教授

【論文の内容の要旨】

地球の環境・エネルギー問題を解決するには、再生可能エネルギーの利用や電気自動車の普及が不可欠である。それらの実現において蓄電池はキーデバイスであり、より高いエネルギー密度と安全性を有するリチウムイオン電池 (LIB) の開発が求められている。リン酸塩系正極材料 LiMPO₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni) はオリビン構造由来の強固な P-O 結合により優れた熱的安定性を持ち、現行の正極材料である LiCoO₂ に比べ高い安全性を有する。そのため、既に LiFePO₄ が実用化されているが、その作動電位が低く (3.4 V vs. Li / Li+)、エネルギー密度は LiCoO₂ と同程度である。LIB の更なる高エネルギー密度化に向けて、高い作動電位 (4.8 V vs. Li / Li+) を有する LiCoPO₄ が注目されている。しかし、LiCoPO₄ は電子およびリチウムイオンの伝導性が低く、充放電容量が理論値に達していない。また、LiCoPO₄ は作動電位が高いため、現行の 4 V 級 LIB では安定であった電解液やカーボン導電助剤などが不可逆反応を起こし、充放電サイクル中に容量が著しく低下することも問題である。これらの問題を解決し、LiCoPO₄ を実用化するためには、正極材料の粒子設計だけでなく、LIB を構成する部材についても再検討する必要がある。

本論文は、LIB 用高電位正極材料 LiCoPO₄ の充放電容量とサイクル特性の向上を目的として、正極活物質の粒子設計と LIB を構成する部材の最適化の観点からアプローチした一連の研究をまとめたものであり、緒言、本論 3 章、および総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景や意義、目的について述べた。

第 1 章では、微粒子化と粒子表面のカーボンコートにより LiCoPO₄ の電気化学特性向上

を図った。合成手法には粒子設計に適した水熱法を採用し、合成時に添加する有機物が LiCoPO_4 の粒子サイズ、カーボンコートの状態、および電気化学特性に与える影響について調査した。その結果、合成時に carboxymethylcellulose sodium salt (CMC) を添加した場合、glucose 等の有機物を添加した場合と比較して、 LiCoPO_4 の微粒子化と高い被覆率を有するカーボンコートを達成できることを明らかにした。定電流充放電試験により生成物の電気化学特性を評価したところ、CMC を用いて合成した LiCoPO_4 は、理論容量の 80% に相当する高い初期放電容量 (135 mA h g^{-1}) と優れたサイクル特性を示した。電気化学インピーダンス法による解析結果から、微粒子化により正極の電荷移動抵抗が低減され、正極内のリチウムイオン拡散係数も向上したことが確認された。また、カーボンコートの被覆率の増加に伴い、定電流充放電サイクル中のクーロン効率が向上したことから、電解液と充電状態の LiCoPO_4 との不可逆反応をカーボン層により抑制できることが示唆された。このように、微粒子化による LiCoPO_4 の電荷移動抵抗の低減と物質輸送の促進、ならびにカーボンコートによる不可逆反応の抑制により、 LiCoPO_4 の電気化学特性向上に成功した。

第 2 章では、カーボン導電助剤の比表面積を最適化することで LiCoPO_4 のサイクル特性向上を試みた。まず、さまざまな比表面積を有する導電助剤を用いて電極を作製し、導電助剤の高電位 (ca. $5 \text{ V vs. Li / Li}^+$) における電気化学特性評価を行った。その結果、低い比表面積を有する導電助剤では高電位における電解液の分解反応が抑制されると共に、グラファイト構造への PF_6^- の挿入脱離反応も可逆に起こることが分かった。次に、 LiCoPO_4 とさまざまな比表面積を有する導電助剤を用いた電極を作製し、定電流充放電試験を行ったところ、低い比表面積を有する導電助剤を用いた場合、高電位における電解液の分解反応が抑制され、 LiCoPO_4 のクーロン効率が向上した。しかし、導電助剤の比表面積が低すぎると正極内の電子伝導パスが不十分となり、初期放電容量と容量維持率が大きく低下した。以上の結果から、正極に LiCoPO_4 を用いた高電位 LIB において、カーボン導電助剤は正極内の電子伝導パスの形成と電解液との反応の両方に関与しており、その比表面積が電池の性能に大きく影響することが明らかとなった。導電助剤の比表面積を最適化することで、 LiCoPO_4 の放電容量とサイクル特性を両立させることに成功した。

第 3 章では、セパレータに着目し、①三次元構造を制御し、均一な電流分布を生み出すことと②耐酸化性の高い材質を用いることで、 LiCoPO_4 の更なるサイクル特性向上を目指した。 LiCoPO_4 を用いた正極と Li 箔で構成されるセルのセパレータとして、三次元規則配列多孔質構造を有するポリイミド膜 (3DOM-PI) を適用することで、従来の不規則な孔構造を有するポリプロピレン膜 (PP) と比較して、 LiCoPO_4 のサイクル特性を向上させることに成功した。電気化学インピーダンス法により解析したところ、3DOM-PI を用いた場合、PP と比較して、サイクルを通じて正極表面の不均一性を表す容量性半円のひずみが小さく、電荷移動抵抗も低い値を示した。これは規則的な多孔質構造が正極表面に均一な電流分布を形成し、その表面で起こる反応が均一化されたためだと言える。さらに、高い耐酸化性を有する 3DOM-PI はサイクル後もその多孔質構造と化学構造を保持しており、これも電荷

移動抵抗の増大抑制に寄与したと考えられる。

総括では、本研究により得られた成果をまとめた。