The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | 粒子構造制御によるリチウムイオン二次電池用正極の特性向上に関する研究 |
| Author(s) | 吉田, 淳 |
| Citation | 大阪大学, 2013, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/27577 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【134】

| | |
|---|---|
| 氏　　名 | 吉　田　　淳（よし だ じゅん） |
| 博士の専攻分野の名称 | 博　士（工学） |
| 学　位　記　番　号 | 第　26200　号 |
| 学位授与年月日 | 平成25年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当<br>工学研究科マテリアル生産科学専攻 |
| 学　位　論　文　名 | **粒子構造制御によるリチウムイオン二次電池用正極の特性向上に関する研究** |
| 論　文　審　査　委　員 | （主査）<br>教　授　内藤　牧男<br>（副査）<br>教　授　田中　敏宏　　教　授　藤原　康文　　准教授　阿部　浩也 |

## 論　文　内　容　の　要　旨

本研究では、リチウムイオン二次電池に用いる正極材料において、粒子構造制御による電池特性向上を目指して基礎的な観点から検討した。リチウムイオン二次電池は自動車用途への展開が期待され、更なる高出力化、高安全化が必要とされている。近年、オリビン型構造（$LiMPO_4$）が高安全であるとして注目を集めており、特に高電位化できる$LiMnPO_4$は将来有望な材料である。しかし、$LiMnPO_4$は電子伝導性・Li拡散性が低いため、レート特性が低く、高出力化ができていない。そこで本論文では、以下の検討を行った。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、レート特性向上のために微粒子化の影響を検討した。$LiMnPO_4$の微粒子化の影響を明らかにするため、ゾルゲル法で$LiMnPO_4$ナノ粒子を作製した後にボールミルで炭素コートし、焼成条件を変えて粒子径の電池特性へ及ぼす影響を検討した。その結果、700℃から800℃にかけて粒子が成長し、それに伴って電池特性が低下することから、粒子径が電池特性へ影響することを明らかにした。

第3章では、レート特性向上のために炭素コート層の影響を検討した。その結果、ケッチェンブラックのような粒子径の小さな炭素を用いることにより、コート層が均質化した。このような構造制御により電子伝導パスが形成され、電池特性が向上することが分かった。

第4章では、第2章で述べた粒子サイズの効果を定量的に議論するために、粒子径の異なる$LiMnPO_4$をゾルゲル法と水熱合成法を用いて合成した。粒子径は、ゾルゲル法では100nm程度であり、水熱合成法では40nm程度であった。これらを十分にLi脱離させた後に、粒子内に残存したLiをEELSで解析した。その結果、粒子径の小さい場合、残存Li量が少なく、電気化学的活性が高いことが分かった。また、粒子表面から約20nmまではLiが挿入脱離可能であることを見出した。その結果、水熱合成法で作製した$LiMnPO_4$の電池特性が飛躍的に向上する理由を説明できた。

第5章では、第2章から第4章で述べた電池特性向上の理想とする$LiMnPO_4$粒子の合成方法として、機械的手法を検討した。この方法は、ナノ粒子を短時間でワンステップ合成できる。その結果、原料粉体から短時間処理で$LiMnPO_4$を合成できることを実験的に見出した。得られた粒子の構造は、$LiMnPO_4$の一次粒子は20nm程度の微粒子、二次粒子は炭素を含んだ20μm程度の顆粒体であり、この構造が電極の充填密度向上に寄与することを明らかにした。

第6章では、$LiMnPO_4$の熱安定性について、粒子構造および結晶構造の観点から議論した。Li脱離後の$MnPO_4$を、加熱しながらTEM観察した結果、200℃からデンドライトの生成が観察された。さらに昇温するとデンドライトが増加し、300℃から球形に変形し始めた。以上の結果から、充電状態の電池の熱暴走を防ぐためには、200℃以下の温度で使用する必要があることを明らかにした。

第7章では、本研究を要約し、今後の展望を述べた。

## 論文審査の結果の要旨

世界的な環境意識の高まりから、低燃費で環境負荷の少ない電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、及びハイブリッド自動車などへの期待は非常に高くなっている。リチウムイオン二次電池は自動車用途への展開が期待されているが、近年、オリビン型構造が高い安全性を持つとして注目されており、その中で$LiMnPO_4$は高電位の正極材料として期待される。しかし$LiMnPO_4$は電子伝導性、Li拡散性が低いため、急速充放電に対応した高出力化が重要な課題となっている。そこで本論文では、$LiMnPO_4$をモデル材料として選定し、その粒子構造制御によるリチウムイオン二次電池用正極の特性向上の可能性について検討した。得られた主な成果は、次の通りである。

1）ゾルゲル法により$LiMnPO_4$ナノ粒子を合成した後に炭素コートを行い、焼成条件を変えて粒子径が電池特性に及ぼす影響を調べた結果、焼成温度による$LiMnPO_4$の粒成長により電池特性が低下することを見出している。

2）$LiMnPO_4$ナノ粒子表面への炭素コートにおいては、粒子径の小さい炭素を用いることにより、コート層が均質化するとともに良好な電子伝導パスが形成され、その結果、電池特性が向上することを明らかにしている。

3）$LiMnPO_4$粒子の粒子径がLiの拡散性に及ぼす影響を、粒子径の異なる二種類の粒子を用いて、Li脱離処理した後に粒子内に残存したLiを、電子エネルギー損失分光(EELS)法により解析している。その結果、粒子径の小さいほど残存Li量が少なく、粒子表面から約20nmまではLiが挿入脱離可能であることを見出している。この解析結果により、水熱合成法で作製した粒子径が約40nmの$LiMnPO_4$の電池特性が、飛躍的に向上した原因を明らかにしている。

4）電池の高エネルギー密度化に寄与する正極電極の高密度化のための$LiMnPO_4$粒子合成法として、粉砕機を応用した機械的手法による粒子合成技術を検討している。この方法を用いて、短時間のワンステッププロセスで、原料粉体から$LiMnPO_4$ナノ粒子を合成し、かつ$LiMnPO_4$ナノ粒子と炭素ナノ粒子から構成される数十μmの造粒体が作製できることを明らかにするとともに、この造粒体の充填によって正極が高密度化することを見出している。

5）$LiMnPO_4$の安全性を評価する観点から、Liが脱離した$MnPO_4$の熱安定性について検討している。加熱しながら$MnPO_4$をTEM観察した結果、200℃から$MnPO_4$の分解と$Mn_2P_2O_7$への構造変化を示唆するミクロ構造の変化を見出したことから、充電状態の電池の安定性確保のために、200℃以下の温度で使用する必要性のあることを明らかにしている。

以上のように、本論文は$LiMnPO_4$をモデル材料として、粒子径、炭素コートがリチウムイオン二次電池用正極の特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、正極電極の高密度化を実現するための粒子構造制御手法を提案し、かつ電池の高安全において重要な熱安定性についての基礎的な知見を得ており、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。