



Title	リチウムイオン二次電池と高出力型蓄電デバイスに関する研究
Author(s)	吉野, 彰
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/46077">https://hdl.handle.net/11094/46077</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	吉野 彰
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 19655 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	リチウムイオン二次電池と高出力型蓄電デバイスに関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 吉野 勝美 (副査) 教授 森田 清三 教授 尾浦憲治郎 教授 栖原 敏明 教授 八木 哲也 助教授 尾崎 雅則

### 論文内容の要旨

#### 第1章 序章

本章では高容量新型二次電池のこれまでの研究の流れについて概説し、その開発課題と市場ニーズについて述べた。また高出力型蓄電デバイスの市場ニーズと現在の技術レベルについて概説し、その開発課題と方向性について述べた。

#### 第2章 ポリアセチレンを用いた非水系二次電池負極

本章ではポリアセチレンの非水系二次電池負極特性に関して以下の研究成果について述べた。

- 1) プロピレンカーボネート系電解液中での初充電でポリアセチレン負極を安定化させる保護膜が形成されること。
- 2) 構造解析の結果、保護膜は電解液溶媒の還元生成物を主成分としていること。
- 3) この保護膜の形成により、負極の安定化と 400 mAh/g 以上という大きな充放電容量が得られること。

#### 第3章 気相成長法炭素繊維 (VGCF) を用いた非水系二次電池負極

本章では新しいカーボン材料である VGCF に関する研究成果について述べた。

- 1) VGCF が他のカーボン材料に比べ特異的に優れた負極特性を有していること。
- 2) 結晶構造の解析等により、VGCF の優れた負極特性が真密度と関連していること。
- 3) VGCF の場合もポリアセチレンと同様の保護膜が形成されていること。

#### 第4章 正極材料の選定とリチウムイオン二次電池の基本設計

本章ではカーボン (VGCF) 負極と組み合わせるべき正極材料として LiCoO<sub>2</sub> が最適であることを見出した。さらに金属箔を集電体とする薄膜電極設計、ポリエチレン製微多孔膜セパレータ等の部材選定と電池構造設計を行い、リチウムイオン二次電池の試作評価を行なった。その結果 74 Wh/Kg、206 Wh/L という、従来のニッカド二次電池の約 3 倍以上のエネルギー密度を実証した。

#### 第5章 リチウムイオン二次電池の安全性支配因子

本章ではリチウムイオン二次電池の正負極の充電状態での発熱挙動について解析を行い、実際の電池の安全性との関係を明らかにした。またセパレータの熱的挙動検討の結果、特定の温度領域にヒューズ温度を有することで電池の安全性が飛躍的に向上することを明らかにした。

#### 第6章 リチウムイオン二次電池の実用特性評価と製品化

本章ではリチウムイオン二次電池の実用的な観点からの電池特性、電池安全性の評価を行い、問題点の抽出とその

解決策の検討結果について述べた。安全性の面で抽出された過充電に対しては PTC (Positive Temperature Coefficient) の装着、電池特性の面で抽出された過放電に対しては MOS-FET スイッチング素子の装着という解決手段を提唱した。

## 第7章 Composite Carbon 負極を用いた高出力型蓄電デバイス

本章では活性炭をピッチの存在下で熱処理して得られる Composite Carbon を負極とし、活性炭を正極とする蓄電素子が従来の電気二重層コンデンサー (EDLC) の3倍以上のエネルギー密度を有し、しかも EDLC 並みの高出力特性と耐久性を有していることを明らかにした。

## 第8章 結論

本章では第2章から第6章にわたって述べた高エネルギー密度新型二次電池の開発と商品化および第7章で述べた Composite Carbon を負極とした高出力型蓄電デバイスの開発に関する研究成果を総括した。

### 論文審査の結果の要旨

携帯電子機器が日常不可欠なものとなってくるとともに、小型、軽量な高性能新型二次電池の登場が強く求められてきた。このような背景の下、本研究ではポリアセチレンやカーボン材料に代表される $\pi$ 電子系化合物の電気化学的酸化還元反応挙動の詳細な解明を行い、これによって高エネルギー密度新型二次電池の開発・商品化、及び高出力型新規蓄電デバイスの開発に成功しており、その成果を要約すると以下の通りである。

- (1) ポリアセチレンの電気化学的n型ドーピングについての検討を行い、不安定だとされていたn型ドープポリアセチレンが電解液と初充電条件の選択により安定化されること、さらにその安定化が初充電時に形成される保護膜に基づいているという機構を明らかにしている。また、この保護膜形成により 400 mAh/g 以上という大きな充放電容量が得られることを見出し、金属 Li 負極に代わる新規な二次電池負極として有望な材料であることを明らかにしている。
- (2) 新しいカーボン材料である気相成長法炭素繊維 (VGCF) がカーボン材料としてはじめて実用レベルの負極特性を有していることを見出している。また、そのカーボン結晶構造と負極特性の関係の考察から、優れた負極特性を発現するために必要な構造因子を明らかにしている。この研究成果はその後の新規な負極カーボン材料開発につながる契機となっている。
- (3) ポリアセチレン、カーボン材料等の $\pi$ 電子系化合物を負極として用いた場合に最適な正極材料の考察を行い、LiCoO<sub>2</sub> が最適であること、なかでもカーボン負極/LiCoO<sub>2</sub> 正極の組み合わせ (リチウムイオン二次電池) が実用性の高いことを明らかにしている。さらに金属箔を集電体とする薄膜電極設計、ポリエチレン製微多孔膜セパレータ等の部材選定と電池構造設計を経て、リチウムイオン二次電池の試作評価を行っている。その結果、74 Wh/Kg、206 Wh/L という、従来のニッカド二次電池の約3倍以上のエネルギー密度を実証している。
- (4) 新型二次電池の実用化で重要な安全性を支配する因子についての検討を行い、高圧 DSC 法という新しい解析方法を考案し、正負極の充電状態での発熱挙動に関して解析を行い、実際の電池の安全性との関係を明らかにしている。またセパレータの熱的挙動検討の結果、特定の温度領域にヒューズ温度を有することで電池の安全性が飛躍的に向上することを明らかにしている。
- (5) リチウムイオン二次電池の実用的な観点からの電池特性、電池安全性の評価を行い、問題点の抽出とその解決策を検討しており、安全性の面で抽出された過充電に対しては PTC (Positive Temperature Coefficient) の装着、電池特性の面で抽出された過放電に対しては MOS-FET スイッチング素子の装着という解決手段を提唱している。これらの実用的観点からの評価と課題解決により、リチウムイオン二次電池という新型二次電池の実用化を実現している。
- (6) 高出力型の新規蓄電デバイスの検討を行い、活性炭をピッチの存在下で熱処理して得られる Composite Carbon を負極とし、活性炭を正極とする新規蓄電デバイスを提唱している。この新規蓄電デバイスは、従来の電気二重層コンデンサー (EDLC) の3倍以上のエネルギー密度を有し、しかも EDLC 並みの高出力特性と耐久性を有し

ていることを明らかにしている。

以上のように、本論文は $\pi$ 電子系化合物を蓄電デバイスの活性物質材料として用いるというユニークな発想に基づいた独創的な研究成果を得、これがその後のリチウムイオン二次電池の基本となっており、電子工学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。