



Title	機械的手法によるリチウムイオン二次電池用正極材料の作製とその特性評価
Author(s)	中村, 衣利
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55959
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 (中村 衣利)	
論文題名	機械的手法によるリチウムイオン二次電池用正極材料の作製とその特性評価
論文内容の要旨 リチウムイオン二次電池は小型機器用蓄電池として普及してきたが、最近では、電気自動車等に用いられる大型蓄電池としての展開に向けた研究開発が活発になされている。電池の大型化にあたっては、高性能かつ安全性の高い材料の開発だけでなく、その合成プロセスの改良による省エネルギー化や低コスト化が望まれている。正極材料に使用する粉体の構造としては、ナノ粒子を一次粒子とする多孔質造粒体が適していると考えられる。このような構造の正極材料粉体の一般的な合成プロセスとしては固相反応法が用いられているが、焼成工程におけるエネルギー消費が大きいことや、多段階のプロセスを要することが問題となっている。一方、機械的手法を正極材料粉体の合成に適用することによって、合成プロセスの省エネルギー化や簡便化につながることが期待される。そこで本研究では、摩砕式ミルと呼ばれる粉砕機を用いた機械的手法による粒子合成を試みるとともに、合成粒子の粉体特性が電池特性に及ぼす影響を調査した。 第1章では、研究の背景と目的を述べた。 第2章では、出発原料としてLi_2CO_3とCo_3O_4を用いた機械的手法により、一般的な正極活物質であるLiCoO_2の合成を試みた。その結果、外部加熱を施すことなく、ワンステップでLiCoO_2ナノ粒子造粒体の合成に成功した。得られたLiCoO_2の初回放電容量は120 mAh/gを示した。一方、粉体特性を調査した結果、一次粒子表面におけるリチウム欠損や、造粒体内部への不十分な電解液浸透性が明らかとなった。 第3章では、リチウム原料種としてLi_2Oを用いることにより、機械的処理時の摩擦熱による温度上昇を抑制した条件下でも、より短時間でのLiCoO_2ナノ粒子造粒体の合成に成功した。また、処理時間やカーボン添加が電池特性に影響を及ぼすことを示した。 第4章では、合成されたLiCoO_2ナノ粒子造粒体に対して短時間の熱処理を行い、熱処理温度が粉体特性および電池特性に及ぼす影響を調査した。その結果、造粒体構造は維持されたものの、熱処理温度が高いほど一次粒子径が増大し、電池特性に大きな影響を及ぼすことを見出した。正極断面の微細構造を評価した結果、熱処理温度が高いほど粗大なLiCoO_2造粒体が電極内に存在することが明らかとなった。 第5章では、本手法の適用範囲を拡張するため、LiCoO_2よりも高電位正極材料である$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$のワンステップ合成を試みた。その結果、$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ナノ粒子造粒体のワンステップ合成に成功するとともに、熱処理により電池特性が向上することを明らかにした。 第6章では、本手法を全固体リチウムイオン二次電池用正極粉体の作製へ応用することを目的として、LiCoO_2/固体電解質ナノ粒子複合造粒体の作製を試みた。固体電解質として$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)を用いた。機械的複合化処理を行った結果、LiCoO_2とLATPのナノ粒子同士が均質に分散した複合造粒体を得ることに成功した。また、全固体電池の評価を行った結果、LiCoO_2/LATP複合造粒体を用いた場合には、全固体電池として作動した。このときの初回放電容量は50 mAh/g、20サイクル後の容量維持率は90%以上の特性を示した。 第7章では、本研究の総括を行い、今後の展望と課題を述べた。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （ 中 村 衣 利 ）			
論文審査担当者		(職)	氏 名
	主 査	教授	内藤 牧男
	副 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	関野 徹

論文審査の結果の要旨

リチウムイオン二次電池は小型機器用蓄電池として普及してきたが、近年、電気自動車等に用いられる大型蓄電池への展開に向けた研究開発が活発になされている。大型蓄電池の開発には、高性能かつ安全性の高い電極材料の開発とその製造における省エネルギー化、低コスト化が望まれている。本研究では、実用材料として注目される複合酸化物の正極材料を対象として、粉碎機を用いた機械的手法によって原料粉体を処理することで、単段プロセスかつ高温加熱処理を施さない粒子合成を試みている。そして、得られた粒子の特性、並びにその粒子から作製された電極の特性評価を行い、電池特性と正極材料特性との関係を考察している。本研究により得られた成果は、次の通りである。

- 1) 粉碎用ロータの回転運動により粒子層に圧縮力とせん断力を繰り返し与えることを特徴とする粉碎機（以下、摩砕式ミルと呼ぶ）を用いて、炭酸リチウム粉体と酸化コバルト粉体からLiCoO₂粒子の合成実験を行っている。その結果、LiCoO₂ナノ粒子の合成と合成されたナノ粒子から構成される造粒体粒子の単段プロセスによる作製に成功している。また、摩砕式ミルによる機械的処理によって粒子表面が局所的に高温に達することが、ナノ粒子の反応と造粒体形成に寄与することを考察している。その一方で、過剰な機械的エネルギーの付与が、ナノ粒子表面のリチウムの欠損や、電解液が浸透しにくい造粒体構造の形成に影響するため、電池性能を低下させることを考察している。
- 2) 摩砕式ミルを用いて合成されたLiCoO₂ナノ粒子造粒体に対して短時間の熱処理を行い、熱処理温度が粒子特性およびその粒子から作製された電池の特性に及ぼす影響を検討している。その結果、700℃の熱処理では、ナノ粒子の造粒体構造が保持され、かつ充放電特性が熱処理前と比べて向上することが示されている。しかし、800℃の熱処理後には、ナノ粒子の粒子径が増大し、かつ造粒体構造も不均質になるため、短時間での充放電特性が低下することを考察している。
- 3) 摩砕式ミルによる機械的手法を、高電位正極材料として注目されるLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄の合成に適用している。原料粉体として炭酸リチウム、酸化ニッケル、酸化マンガンの各粉体を混合後機械的処理した結果、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ナノ粒子の合成と、合成されたナノ粒子から構成される造粒体粒子の単段プロセスでの作製に成功している。
- 4) 次世代電池として注目される全固体リチウムイオン二次電池の正極材料の作製に、摩砕式ミルによる機械的手法を適用している。機械的手法により合成されたLiCoO₂ナノ粒子造粒体と、Li-Al-Ti-P系の酸化物固体電解質ナノ粒子を処理した結果、両者のナノ粒子が均質に分散された造粒体粒子の単段プロセスによる作製に成功している。さらに、得られた造粒体粒子から作製された正極材料を用いた結果、LiCoO₂粒子と電解質粒子それぞれの均質な分散によって両者の界面が格段に増加したため、LiCoO₂ナノ粒子のみから作製された正極材料を用いた場合に比べて、格段に高い充放電特性を示すことを考察している。

以上のように、本論文では、粉碎機を用いた機械的手法により合成されたナノ粒子造粒体がリチウムイオン二次電池の正極材料特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、本手法が電解液を用いた電池のみならず高性能な全固体電池の正極材料の作製方法としても有望であることを示しており、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。