

氏名	ケン シン 権 振 QUEN ZHEN
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第854号
学位授与の日付	平成25年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Synthesis and Electrochemical Properties of Advanced Nanostructured Electrode for Lithium Secondary Batteries Starting from Layered Compounds (層状化合物を出発物質とするナノ構造リチウム二次電池 電極材料の合成と電気化学特性)
論文審査委員	主査 准教授 園山 範之 教授 川崎 晋司 教授 青木 純

論文内容の要旨

1. 緒言

リチウムイオン電池は高電圧、高エネルギー密度のため主にポータブル機器等へ利用されてきた。今も精密電子機器の小型から電気自動車等の大型用途において、蓄電池性能への要求は増々高度化している。しかし、現在の電極材料は電極内部のリチウムイオンの拡散が遅い為、出力特性が制限されている。また、実用化されている電極材料の容量は既に理論限界に達しており、これ以上の改善は困難である。近年、改善策としてパルスレーザー堆積法等の特殊な薄膜製作装置の利用や、遷移金属微粒子の新たな反応機構を利用した電極が提案されているが、実用性能やコストの問題のため、まだ工業的に実現できていない。これらの問題点を踏まえて、本論文では層状化合物から得られるナノシートと金属酸化物ナノ粒子を用いて安価で簡便な合成法で電気化学特性が優れたナノ粒子薄膜とナノ粒子金属酸化物を合成し、車搭載用の高容量電池と高出力薄膜電池の実用化を目指した。

2. 結果

1. 金基板及びグラッシカーボン基板上の LiCoO_2 薄膜の合成と電気化学特性
ナノ粒子の凝集を最小限に抑えつつ、集電体と良好なコンタクトを確保するため金基

板及びグラッシカーボン基板上にナノシート再積層法でナノサイズの層状構造を有する LiCoO_2 薄膜を合成した。金基板上に合成した LiCoO_2 薄膜は 200 C で 73.4%、グラッシカーボン基板上に合成した LiCoO_2 薄膜は 300 C で 72.2%の容量を維持し、高い高速充放電特性を示した。

II. カーボン材料と TiO_2 粉末集電体上の LiCoO_2 薄膜コーティング

ナノシート再積層法の実用化に向けて粉末のデンカブラックカーボン(DB)、トーカブラックカーボン(TB)、 TiO_2 の表面への LiCoO_2 のコーティングを試みた。DB上に比較的均一にコーティングされた LiCoO_2 薄膜の容量は基板上に合成した薄膜より大幅に増加し、17 Cの大きな放電電流で 1.7 Cに比べて 68%の放電容量を維持する事ができ、他のグループで報告したカーボンナノチューブを添加剤とした LiCoO_2 薄膜とエレクトロニックスプレイ(ESD)法で合成した LiCoO_2 薄膜より良い特性を示した。

III. 電気化学堆積法による LiMn_2O_4 粒子薄膜の合成と電気化学特性

ナノ粒子正極薄膜のサイクル特性を改善するため、金基板上に電気化学堆積法による LiMn_2O_4 ナノ粒子薄膜の合成を行った。前駆体が酸化反応により直接集電体上に堆積するため、良好なコンタクトが確保でき、焼結段階で更に接着力が強化された。得られた LiMn_2O_4 ナノ粒子薄膜は高い出力特性を保ちつつ、1000 サイクルまで 76%の放電容量を維持する事ができ、サイクル特性が大幅に改善された。

IV. 層状複水酸化物を前駆体としたリチウム電池電極材料の合成

層状複水酸化物(LDH)前駆体を焼結することにより Ni, Mg, Fe, V等の二価三価金属イオンを含有する欠損岩塩型構造の複合金属酸化物ナノ粒子を合成した。その中でも LDHを焼結して合成した Ni-V酸化物は正極としても、負極としても高い放電容量と良いサイクル特性を示した。Ex-situ XRD、交流インピーダンス、XAFS測定から充放電反応機構を調べた結果、正極としての比較的高い電位範囲ではリチウムイオンのインターカレーション反応と表面反応が、負極としての低い電位範囲ではコンバージョン反応が可逆的に起こる事が分かった。

3. 結論

本研究では層状化合物から安価で簡便な方法でナノシートとナノ粒子の合成を行い、リチウム電極材料として応用した結果、いずれも優れた電気化学特性が得られた。また LDHの構成金属の最適化や、ナノシートの集積化、複合化の多様性によって、多彩な材料開発も可能である。今後も層状化合物を出発物質とするナノ材料への応用はリチウム二次電池電極材料の発展に多く寄与すると期待できる。

論文審査結果の要旨

平成 24 年 11 月 26 日に専攻内審査会を、平成 25 年 2 月 7 日に公聴会を行い、以下の内容の発表を行った。発表内容は以下の通り。

リチウムイオン電池は高電圧、高エネルギー密度のため主にポータブル機器等へ利用されてきた。今も精密電子機器の小型から電気自動車等の大型用途において、蓄電池性能への要求は増々高度化している。しかし、現在の電極材料は電極内部のリチウムイオンの拡散が遅い為、出力特性が制限されている。また、実用化されている電極材料の容量は既に理論限界に達しつつあり、これ以上の改善は困難である。近年、改善策としてパルスレーザー堆積法等の特殊な薄膜製作装置の利用や、遷移金属微粒子の新たな反応機構を利用した電極が提案されているが、実用性能やコストの問題のため、まだ工業的に実現できていない。これらの問題点を踏まえて、本論文では層状化合物から得られるナノシートと金属酸化物ナノ粒子を用いて安価で簡便な合成法で電気化学特性が優れたナノ粒子薄膜とナノ粒子金属酸化物を合成し、車搭載用の高容量電池と及び高出力薄膜電池の実用化を目指し、以下の結果を得た。

I. 金基板及びグラッシカーボン基板上的 LiCoO_2 薄膜の合成と電気化学特性

ナノ粒子の凝集を最小限に抑えつつ、集電体と良好なコンタクトを確保するため金基板及びグラッシカーボン基板にナノシート再積層法でナノサイズの層状構造を有する LiCoO_2 薄膜を合成した。金基板上に合成した LiCoO_2 薄膜は 200 C で 73.4%、グラッシカーボン基板上に合成した LiCoO_2 薄膜は 300 C で 72.2% の容量を維持し、高い高速充放電特性を示した。また本方法を応用し、アセチレンブラック上に LiCoO_2 薄膜をコーティングしたところ、容量は基板上に合成した薄膜より大幅に増加しながら、17 C の大きな放電電流で 1.7 C に比べて 68% の放電容量を維持するという高出力を得ることができた。

II. 電気化学堆積法による LiMn_2O_4 粒子薄膜の合成と電気化学特性

ナノ粒子正極薄膜のサイクル特性を改善するため、金基板上に電気化学堆積法による LiMn_2O_4 ナノ粒子薄膜の合成を行った。前駆体が酸化反応により直接集電体上に堆積するため、良好なコンタクトが確保でき、焼結段階で更に密着性が強化された。得られた LiMn_2O_4 ナノ粒子薄膜は高い出力特性を保ちつつ、1000 サイクルまで 76% の放電容量を維持する事ができ、サイクル特性が大幅に改善された。

III. 層状複水酸化物を前駆体としたリチウム電池電極材料の合成

層状複水酸化物(LDH)前駆体を焼結することにより Ni, Mg, Fe, V 等の二価三価金属イオンを含有する欠損岩塩型構造の複合金属酸化物ナノ粒子を合成した。その中でも LDH を焼結して合成した Ni-V 酸化物は正極としても、負極としても高い放電容量と良いサイクル特性を示した。Ex-situ XRD、交流インピーダンス、XAFS 測定から充放電反応機構を調べた結果、正極としての比較的高い電位範囲ではリチウムイオンのインターカレーション反応と表面反応が、負極としての低い電位範囲ではコンバージョン反応が可逆的に起こる事が分かった。

上記の様に、本研究では層状化合物から安価で簡便な方法でナノシートとナノ粒子の合成を行い、リチウム電極材料として応用した結果、いずれも優れた電気化学特性が得られた。また LDH の構成金属の最適化や、ナノシートの集積化、複合化の多様性によって、多彩な材料開発も可能であることを示した。

以上の内容を十分に審査した結果、本論文は博士（工）の学位論文として十分価値があるという結論に達した。