

論文の内容の要旨

論文題目 リチウムイオン二次電池用高出力正極材料の微細構造設計

氏名 桑原 章

第1章では、研究背景としているリチウムイオン二次電池やその正極材料の特徴を概説し、研究目的と方針を述べた。

リチウムイオン二次電池は携帯機器用電源などに広く利用されているが、電気自動車用など高出力補助電源としての応用も期待されており、そのための研究が現在盛んに行われている。リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が大きいため、高出力化すなわち大電流密度時に生じる容量の減少を抑えることができれば、これらの用途への応用が期待できる。リチウムイオン二次電池は電極活物質中へのリチウムイオンの挿入脱離反応により充放電が可能となるため、電極活物質のリチウムインターカレーション特性が重要となる。リチウムインターカレーション特性は活物質中のリチウムイオンの拡散や電子導電性などによって支配されるため、電極の微細構造に強く依存し、その適切な制御が高出力化には不可欠である。正極活物質にはインターカレーション特性に加えて環境負荷物質を含まないことや安価であることが求められ、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) は環境安全性やコストの面で現在実用化されている材料に比べて有利であり、大型リチウムイオン二次電池用の正極材料として有望視されている。しかし、 LiFePO_4 を正極材料として用いるには電子導電性が低いため大電流密度時に顕著な容量減少が起こることが課題となっている。本研究では、 LiFePO_4 と炭素材料との複合体の微細構造を制御することにより、リチウムイオン拡散距離や電子導電性と電気化学特性との関係を明らかにし、これをもとに電極微細構造の設計指針を得ることを目的とした。また、電極構造と大電流密度時における電気化学特性との関係をより明らかにするため、拡散シミュレーションを用いた解析を行い、適切な電極構造モデルを得るための指針とした。

第2章では、ゾルゲル法によって LiFePO_4 と炭素材料との複合体を作製し、その評価を行った。

$\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ 複合体の合成に適したゾルゲル法による LiFePO_4 の合成法を探索した結果、クエン酸鉄を用いて合成する方法がもっとも $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ 複合体の合成に適していると考えた。このゾルゲル合成方法を用いて多孔質炭素内への LiFePO_4 前駆体溶液の導

入を行い、ポア内への LiFePO_4 析出を試みた。得られた LiFePO_4 /多孔質炭素複合体の微細構造は、多孔質炭素内部へ導入された 10 ~ 20 nm 程度の LiFePO_4 微粒子の存在を確認できた。一方、この多孔質炭素表面には 200 nm 程度の LiFePO_4 の粒子も存在していた。ただ、この 200 nm 程度の LiFePO_4 の粒子は電気化学的に利用可能であった。 LiFePO_4 と炭素材料の混合比を変えて作製した LiFePO_4 /多孔質炭素複合体では多孔質炭素最表面に数 μm を超える粒子が存在し、この粗大粒子は電気化学反応に不活性であった。これらより、良好な電子導電パスをもつ複合体は良好な出力特性を示した。また、粒子状炭素表面への LiFePO_4 析出を試みた結果、均一な LiFePO_4 /粒子状炭素複合体の粒子径は 100 nm 程度であり、良好な負荷特性を示した。一方、数 μm を超える LiFePO_4 の粒子が存在する複合体は大電流密度時に顕著な容量減少が確認された。小さな粒子のみで構成されている複合体は良好な出力特性を示した。それぞれの LiFePO_4 /carbon 複合体について高出力特性を得られた要因をまとめると、

- ・ LiFePO_4 /多孔質炭素複合体：高電子導電パスを持つ
- ・ LiFePO_4 /粒子状炭素複合体： LiFePO_4 の微粒子化

であった。”高電子導電パス”と” LiFePO_4 の微粒子化”の両条件を満たす LiFePO_4 /carbon 複合体の構造を LiFePO_4 /粒子状炭素複合体に導電助剤を混合して電極を作製することにより実現した。この電極はもっとも良好な出力特性を示し、高出力特性を得るには“リチウムイオンの拡散距離を短くすること”および“反応場へのスムーズに電子を輸送すること”の両者が必要であるということが分かった。

第3章では、水熱法によって LiFePO_4 と炭素材料との複合体を作製し、その評価を行った。

LiFePO_4 粉末における容量の向上を狙い、窒素雰囲気下での水熱合成により LiFePO_4 粉末の合成を行った。 LiFePO_4 の水熱合成を窒素雰囲気下で行うことによって、水溶液中含まれているの酸素による $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ への価数変化を抑制した。その結果、窒素雰囲気下、および、空気雰囲気下で混合した前駆体溶液中では Fe^{2+} の量に差があったものの、水熱合成完了後の LiFePO_4 粉末の結晶構造に差異は確認されず、 LiFePO_4 粉末中の Fe の価数も差異は認められなかった。一方、 LiFePO_4 粉末の粒子径は窒素雰囲気下で合成した LiFePO_4 粉末の方が小さかったことから、前駆体溶液中での Fe^{2+} 濃度により、粒子の大きさが変化し、 LiFePO_4 の生成（粒成長）機構を明らかにすることができた。窒素雰囲気下で水熱合成を行った LiFePO_4 粉末から作製した電極は、 LiFePO_4 粒子の大きさの違いによって、空気雰囲気下で合成したものよりも大きな放電容量を示した。電気化学測定時には LiFePO_4 粒子が小さいことによって、表面積が増加したことで見かけ上の電荷移動反応が速くなったこと、および、リチウムイオンの拡散距離が短くなったことに寄与していた。

LiFePO_4 /鎖状炭素複合体を水熱法により合成した。水熱合成時において混合溶液中のアセチレンブラックの分散性が均一な複合体を得るのに重要であり、分散剤にジオキサンを用いた複合体では、ほぼ均一な 100 nm 程度の LiFePO_4 /鎖状炭素複合体微粒子で形成され

た微細構造を持つ複合体を作製することに成功した。この均一な LiFePO_4 /鎖状炭素複合体の電気化学特性評価を行った結果、良好な負荷特性を示すことが分かった。第2章で良好な出力特性を得るためには”高電子導電パス”と” LiFePO_4 の微粒子化”の両条件を満たす必要があると結論づけ、この複合体はこれらの要素を満たしている構造であるため良好な出力特性を示したと考えられる。この複合体の構造は、電子導電パスは複合体内部の炭素同士が接触していることにより確保され、炭素表面の LiFePO_4 は 10 ~ 20 nm にまで微粒子化されている構造を有しているため”高電子導電パス”と” LiFePO_4 の微粒子化”を実現することができた。電極総重量の削減による、電極重量あたりの容量増加のため、 LiFePO_4 /鎖状炭素複合体中の炭素量の低減を試みたが、炭素量が 50wt.%より少なくなると、 LiFePO_4 の粗大粒子が生成し、良好な出力特性は得られなかった。よって、”高電子導電パス”と” LiFePO_4 の微粒子化”をもつ LiFePO_4 /鎖状炭素複合体の作製には炭素量が 50wt.%程度必要であった。

第4章では、それぞれの複合体についてのシミュレーション解析を行った。

実験によって得られた様々な構造を持つ LiFePO_4 /carbon 複合体の出力特性シミュレーションを行った。 LiFePO_4 /粒子状炭素複合体のシミュレーションでは、リチウムイオンの拡散シミュレーションにおいて、良好な電子導電パスを持たない複合体のシミュレーションには見かけ上のリチウムイオンと電子の混合拡散係数 $D_{e,\text{Li}}$ を定義し、このイオン・電子混合拡散係数を用いることによって出力特性のシミュレーションを可能にすることができた。 LiFePO_4 /多孔質炭素複合体のシミュレーションでは、粒度分布を持つ複合体のシミュレーションを様々な拡散距離を用いて行い、それぞれを足しあわせることによってシミュレーションを実現した。これらの方法を用いたシミュレーションによって、出力特性を再現できることが明らかとなった。シミュレーションの結果より、 LiFePO_4 /鎖状炭素複合体は合成できた複合体の中で最も良好な出力特性を示すことが確認できた。

多様な複合体の構造から期待できる出力特性を見積もる必要があり、このシミュレーションを用いて LiFePO_4 /carbon 複合体における最適な微細構造の探索を行った。構造モデルとしては、炭素の表面を LiFePO_4 が均一に覆った構造を仮定して構造を設計した。 LiFePO_4 と炭素量を規制した構造では、格子状の炭素枠組を用いることによって最も効率的に LiFePO_4 を配置できた。この格子構造の出力特性シミュレーションから、各構造の中でもっとも良好な出力特性を示すことが分かった。一方、ハニカム構造を用いると LiFePO_4 の配置が非効率的となり、出力特性がよくない結果となった。これらの結果をまとめた設計指針としては、「リチウムイオンの拡散距離をできるだけ短くできるような格子構造を実現することによって、最も良好な出力特性を示すことができる」ということが示された。

第5章では総括を記述した。

高出力特性を得るには“リチウムイオンの拡散距離を短くすること”および“反応場への

スムーズに電子を輸送すること”の両者が必要であるということが分かった。均一な LiFePO_4 /鎖状炭素複合体の出力特性をシミュレーションによって再現すると、電気自動車用電池に求められる電流密度において 93%もの容量を維持することが可能であることが分かった。均一な複合体構造を実現するための手法としては、炭素と LiFePO_4 前駆体溶液との界面の親和性を良好にすることが必要であり、良好な界面の形成には炭素の表面官能基を制御するなどの方法で実現できると考えられる。