

審査の結果の要旨

氏名 桑原 章

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、近年では電気自動車用など高出力補助電源としての応用が期待されている。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を行うため、電極活物質のリチウムインターカレーション反応において、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高出力化が可能となる。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。また、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る。リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) は環境安全性やコストの面で有利であり、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が、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といことが課題となっている。本論文は、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と題し、 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て研究を行ったもので、全5章からなる。

第1章は序論であり、研究背景と研究目的、本研究の意義について述べている。

第2章ではゾルゲル法による LiFePO_4 /多孔質炭素および LiFePO_4 /粒子状炭素複合体の合成と特性について述べている。 LiFePO_4 /炭素複合体の合成には、クエン酸鉄を用いるゾルゲル法が最も適していることを明らかにし、この方法により多孔質炭素内への LiFePO_4 前駆体溶液の導入を行い、細孔内への LiFePO_4 析出を行っている。 LiFePO_4 /多孔質炭素複合体では、10 ~ 20 nm 程度の LiFePO_4 微粒子が多孔質炭素内部に存在し、一部 200 nm 程度の LiFePO_4 の粒子が多孔質炭素表面にも存在することを確認した。また、 LiFePO_4 /粒子状炭素複合体では粒子状炭素表面への LiFePO_4 析出を行い、粒子径 100 nm 程度の LiFePO_4 /粒子状炭素複合体が形成されていることを確認した。これらの LiFePO_4 /炭素複合体はいずれも、 LiFePO_4 粒子と炭素粒子の混合体よりも良好な出力特性が得られた。これらより、高出力特性の発現には LiFePO_4 の微粒子化と電子導電パスの存在が重要であり、 LiFePO_4 /多孔質炭素複合体では後者が、 LiFePO_4 /粒子状炭素複合体では前者が、高出力特性の主要因であることを明らかにしている。

第3章では、水熱合成法を用いた LiFePO_4 /鎖状炭素複合体の合成とその特性について述べている。窒素雰囲気下での水熱合成と粒子成長機構の検討により、炭素粒子が接触

した構造を持つ LiFePO_4 /鎖状炭素複合体の合成に成功し、著しく優れた出力特性が発現することを見出している。この複合体は、複合体内部の炭素同士が接触していることにより電子導電パスが確保され、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。この複合構造は、第 2 章で示された高出力特性の要件である高電子導電パスと電極活物質の微粒子化を満たしているため、良好な出力特性が実現されたと結論している。

第 4 章では実験によって得られた様々な構造を持つ LiFePO_4 /炭素複合体の出力特性シミュレーションを行っている。リチウムイオンの二次元あるいは三次元拡散モデルを基に特性シミュレーションを行い、電流密度に依存した充放電容量の推定に成功し、実験結果との良い一致が得られている。良好な電子導電パスを持たない LiFePO_4 /粒子状炭素複合体では、見かけ上のリチウムイオンと電子の混合拡散係数を定義し、これを用いることにより出力特性のシミュレーションを初めて可能とした。また、 LiFePO_4 の粒度分布を持つ LiFePO_4 /多孔質炭素複合体では、2 種の粒子径に応じたリチウムイオンの拡散距離を用いて計算し、それらを加えることによってシミュレーションを実現している。シミュレーションによる解析によっても LiFePO_4 /鎖状炭素複合体が最も良好な出力特性を示すことが確認でき、特性シミュレーションが電極微細構造の設計に有効であることを明らかにしている。この出力特性は電気自動車への応用にも対応できることを述べるとともに、高出力特性を発現する理想的な複合構造の提示も行っている。

第 5 章は総括であり、本研究で得られた結果を要約し、結論を述べている。

以上、本論文は、 LiFePO_4 と各種炭素材料との複合体を合成し、その微細構造と出力特性の相関に関して実験的評価とシミュレーションを行い、複合構造電極の高出力発現に必要な微細構造要素とその寄与を明らかにしたものである。この成果は、優れた出力特性をもつリチウムイオン二次電池の実現のための明確な設計指針を与えるものであり、無機化学、材料化学の分野での今後の進展に大きく貢献するものと認められる。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。