

# 博士学位論文審査要旨

2019年1月22日

論文題目： Studies on Degradation Factors and Their Mitigation Methods of Cathode Materials for Advanced Lithium-ion Batteries  
(先進リチウムイオン電池正極材料の劣化要因とその緩和方法に関する研究)

学位申請者： 橋上 聖

審査委員：

主査： 同志社大学理工学研究科 教授 稲葉 稔

副査： 同志社大学理工学研究科 教授 廣田 健

副査： 同志社大学理工学研究科 教授 白川 善幸

要 旨：

本論文は、大型電力貯蔵システムに用いる先進リチウムイオン電池(LIB)用として期待されているリチウム過剰系正極と高ニッケル三元系正極に関して、容量低下等の劣化要因を明確にして、それらの課題に対して正極粒子内部、表面への酸化物修飾による緩和法をまとめたものであり、7章から構成されている。

第1章では、本研究の意義ならびに結果の概要について述べている。

第2章および第3章では、噴霧熱分解法を用いて SiO<sub>2</sub> 修飾を施したリチウム過剰系正極粒子を作製し、得られた粒子の構造解析および充放電特性の評価を行っている。その結果、SiO<sub>2</sub> 修飾によりリチウム過剰系正極の充放電サイクル特性が向上することを見だし、その原因として正極粒子中に存在する SiO<sub>2</sub> 成分によって Mn イオン溶出が抑制されるためと結論している。また、熱分解原料溶液にクエン酸を添加することにより、得られる粒子の比表面積が増加し、その結果充放電レート性能及びサイクル性能の両面において優れた性能が得られることを見いだしている。

第4章および第5章では、貧溶媒沈殿法によって高ニッケル三元系正極(NCM523)粒子の表面をホウ酸リチウム(LBO)およびケイ酸リチウム(LSO)で被覆し、NCM523 正極の容量低下や粒子割れの抑制に関して検討を行っている。その結果、LBO および LSO 被覆いずれによっても良好なサイクル特性および充放電レート特性が得られることを見いだしている。さらに、被覆によって二次粒子の粒界に沿った亀裂形成が抑制されることも明らかにしている。また、LSO 被覆粒子の TEM-EDX 分析から表面のみならず粒子内部にも Si 成分の存在が示され、LSO 薄層は粒子表面の電解液の不可逆分解だけでなく、二次粒子内部の電解液分解に伴う亀裂形成を抑制できると結論している。

第6章では、二次粒子径が 2 μm 以下と小さい噴霧熱分解 NCM523 微粒子に LBO 被覆した粒子を用いて粒子割れ以外の劣化要因に関して硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用いて解析を行っている。その結果、LBO 被覆層が電解液分解を抑制することおよび表面遷移金属イオンの還元を抑制する効果を明らかにしている。

第7章では、本論文の研究成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。

以上、本論文では先進 LIB の正極材料として期待されるリチウム過剰系正極と高ニッケル三元系正極について、劣化要因を明確にした上で、それらの緩和法として酸化物修飾の有効性をまとめたものであり、これらの成果はこの分野の発展に多大なる貢献をなすものである。よって本論文は、博士(工学)(同志社大学)の学位を授与するにふさわしいものであると認められる。

## 総合試験結果の要旨

2019年1月22日

論文題目： Studies on Degradation Factors and Their Mitigation Methods of Cathode Materials for Advanced Lithium-ion Batteries  
(先進リチウムイオン電池正極材料の劣化要因とその緩和方法に関する研究)

学位申請者： 橋上 聖

審査委員：

主 査： 同志社大学理工学研究科 教授 稲葉 稔

副 査： 同志社大学理工学研究科 教授 廣田 健

副 査： 同志社大学理工学研究科 教授 白川 善幸

要 旨：

論文提出者は、現在、本学理工学研究科応用化学専攻博士課程後期課程3年次に在学中である。本論文の主たる内容は、ECS Transactions 誌、Electrochemistry 誌、Electrochimica Acta 誌に既に掲載されており、十分な評価を得ている。2019年1月19日午後1時30分より約1時間30分にわたって、提出論文に対する学術講演会（博士論文公聴会）が開催され、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに、講演終了後、審査委員により論文に関する諸問題につき口頭試問を行った結果、いずれも十分な能力を有することが確認できた。また、論文提出者は、英語による論文発表や語学試験に合格しており、語学についても十分な能力を有すると認定されている。

よって総合試験の結果は合格であると認める。

# 博士學位論文要旨

論文題目： **Studies on Degradation Factors and Their Mitigation Methods of Cathode Materials for Advanced Lithium-ion Batteries**  
(先進リチウムイオン電池正極材料の劣化要因とその緩和方法に関する研究)

氏名： 橋上 聖

## 要旨：

低炭素社会の実現に向けて再生可能エネルギーの導入量が増加しているが、周波数や電圧の維持が困難な再生可能エネルギーを利用する発電の割合が増加すると、火力発電等の稼働率を悪化させたり、余剰電力を発生させたり、送配電設備を混雑させたりと電力事業に様々な問題を引き起こす。そこで電力需給の安定化や系統電力の効率的な利用を目的として蓄電池などのエネルギー貯蔵技術に注目が集まっており、最も注目されているのはリチウムイオン電池である。リチウムイオン電池を用いる大型電力貯蔵システムは電力系統安定化のために試験的に導入されて実証試験が行われ始めており、近年は一般家庭でも非常用電源として小型電力貯蔵システムの設置が検討されるなど、社会全体で蓄電池を導入する動きが広がっている。

リチウムイオン電池は時間の経過あるいは充放電サイクルの繰り返しにより、内部抵抗が増大したり放電可能な容量が低下したりして劣化が進行する。その劣化要因および緩和方法は未だ十分に解明されておらず、装置導入時における適切な電池容量の設計や、需要家へ装置の設置を提案する際の特性保証が困難である。上記課題を解決するためには蓄電池の劣化状態をシステム面のみならず材料面から評価できる技術、知見の蓄積が不可欠である。

リチウムイオン電池の高エネルギー密度化に関しては、現状の  $150\text{-}200\text{ Wh kg}^{-1}$  に対して、2020年代に  $250\text{-}300\text{ Wh kg}^{-1}$  を有する先進 LIB の開発を目指し、2030年頃には革新型蓄電池を用いることにより  $500\text{ Wh kg}^{-1}$  を達成するというシナリオで進められている。リチウムイオン電池の理論的限界に近い  $250\text{-}300\text{ Wh kg}^{-1}$  が達成できれば、安全性を担保しつつシステム全体のコストを下げることが出来るため、先進 LIB の早期普及が強く期待されている。負極としては現状の黒鉛負極に代わって高容量シリコン合金系負極が、また、正極としては現状の  $\text{LiCoO}_2$  に代わり高容量のリチウム過剰系正極と高ニッケル三元系正極が候補としてあげられ、世界中で開発が進められている。

リチウム過剰系正極の課題として充放電サイクルの経過に伴う容量低下があり、その要因として主な構成成分である Mn の溶出などの電極/電解液界面の劣化が挙げられる。さらには低いレート特性や充放電サイクルの経過に伴う電圧低下も見られる。高ニッケル三元系正極材料においても充放電サイクルの経過に伴う容量低下が見られるが、その要因としては電極/電解液界面の劣化に加え、粒子割れによる界面劣化の促進や孤立粒子の生成が報告されている。種々の方法による充放電特性の向上が報告されているが、詳細なメカニズムは明らかになっていない。よって、これらの課題解決に向けた材料レベルの研究が必要とされている。本研究では、高エネルギー密度を有する先進 LIB の実現に不可欠なリチウム過剰系正極と高ニッケル三元系正極について、早期市場投入の妨げとなる容量低下等の劣化要因を明確にして、それらの課題に対して正極粒子内部、表面への酸化物修飾による解決法を検討した。

第1章では、序論として再生可能エネルギー大量導入の電力業界への影響、再エネ活用方法としてのリチウムイオン電池とそれを用いる電力貯蔵システムの概要、その歴史的背景と技術的特徴、さらに至近に普及が期待される先進 LIB 正極材料の課題と解決策、および本研究に着手する

に至った経緯を述べるとともに、その意義ならびに結果の概要について述べた。

第2章では、リチウム過剰系正極(層状  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  固溶体正極)に着目し、充放電サイクル試験に伴う容量低下と電圧低下の抑制に取り組んだ。 $\text{SiO}_2$ 修飾を施したりチウム過剰系正極材料を、噴霧熱分解法を用いて合成した。X線回折測定より、 $\text{SiO}_2$ 添加量が5 wt%まで増加した際に  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  に対応する弱いピークが現れることが示された。走査型電子顕微鏡を用いた粒子の断面観察および比表面積測定により、 $\text{SiO}_2$ 修飾によって粒子の焼結が進むことが示された。一方で、 $\text{SiO}_2$ 添加量が5 wt%まで増加すると二次粒子形態が崩れ、比表面積が増加することがわかった。1, 2, 5 wt%の  $\text{SiO}_2$ 修飾によってリチウム過剰系正極の充放電サイクルに伴う容量低下および電圧低下が抑制されることが確認されたが、5 wt%では初期容量の低下が見られた。透過型電子顕微鏡を用いた正極材料の断面観察から、Si成分は粒子内に不均一に存在しており、球状二次粒子を構成する一次粒子間の空隙にSi成分が多く存在していることがわかった。また、ICP発光分光法の結果から  $\text{SiO}_2$ 修飾により正極材料の構成成分であるMnイオンの溶出が抑制されたことが見出された。系内の水分やフッ酸などの不純物を捕捉する効果が報告されている  $\text{SiO}_2$ 成分が正極材料表面に存在することによってMnイオン溶出が抑制され、その結果、充放電に伴う容量低下が抑制されたと考察した。

第3章では、第2章で開発した  $\text{SiO}_2$ 修飾リチウム過剰系正極に関して、噴霧熱分解原料溶液にクエン酸およびホウ酸を添加して電気化学特性に及ぼす粒子形態の影響について検討を行った。クエン酸添加系では  $\text{SiO}_2$ 修飾リチウム過剰系正極粒子は球状を維持していたのに対し、ホウ酸添加系では球状が崩れた構造を有していた。これはホウ素が焼結助剤として働き、二次粒子の焼結を促進したためであると考えられる。粒子の比表面積は酸未添加系で  $3.04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であったのに対し、ホウ酸添加系では  $1.37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、クエン酸添加系では  $4.75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり電子顕微鏡で観察された粒子形状の変化と一致した。透過型電子顕微鏡を用いた粒子の断面観察から、クエン酸の添加によって粒子の中空性が増し、薄壁構造を有していることが明らかとなった。このように粒子の比表面積が増加することで、 $\text{SiO}_2$ 修飾リチウム過剰系正極では充放電レート特性が向上することが見出された。しかし、過剰のクエン酸は粒子崩壊を導き、容量維持率が大きく低下した。一方で、ホウ酸の添加は、比表面積低下およびリチウムとホウ素成分から形成されたガラス相の存在より  $\text{SiO}_2$ 修飾リチウム過剰系正極のレート特性を低下させた。クエン酸を用いた噴霧熱分解法により得られた高比表面積を有する高分散な粒子は、レート性能及びサイクル性の両方において優れた性能を示すことが確認された。しかし、正極の充放電の繰り返しに伴うセル電圧の低下は依然として見られており、 $\text{SiO}_2$ 被覆およびその合成条件の最適化でサイクルに伴う電圧低下を抑制することが困難であることが示唆された。

第4章では、高ニッケル三元系正極 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、NCM523) 粒子の表面を、貧溶媒沈殿法および含浸法によってホウ酸リチウム酸化物(LBO)で被覆し、NCM523正極の容量低下や粒子割れの抑制に関して検討を行った。貧溶媒を用いた沈殿法では、正極粒子表面を薄く均一な  $\text{LiBO}_2$ 層で被覆することができた。一方、含浸法では  $\text{LiB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_9$ 、 $\text{LiBO}_2$ の混合物の微粒子で覆われていた。貧溶媒沈殿法により被覆されたLBO層は、含浸法によって被覆されたLBO層よりも効果的に充放電サイクルに伴う容量低下を抑制した。被覆量の最適値は2 wt%であった。また、貧溶媒沈殿法によって合成されたLBO被覆正極は良好な充放電レート特性を示した。サイクル特性およびレート特性改善の要因として、構成成分であるNi, Co, Mn遷移金属イオンの溶出とインピーダンスの増加がLBO被覆によって抑制されることを示した。さらに、LBO被覆によって二次粒子の粒界に沿った亀裂形成が抑制されることが明らかとなった。従って、貧溶媒沈殿法によるLBO被覆は、NCM523正極のサイクル特性改善に有効な方法であることが示された。

第5章では、高ニッケル三元系正極粒子の粒子割れ抑制に及ぼす表面修飾の影響を詳細に確認するために、第4章で開発した貧溶媒沈殿法を用いてケイ酸リチウム(LSO)被覆の検討を行った。

LSO 修飾 NCM523 正極粒子は  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  からなる薄層で被覆されており、繰り返し充放電に伴う容量低下抑制およびクーロン効率の向上が確認された。さらに LSO 被覆試料では粒子内のクラックの発生および伝播が著しく抑制されていた。TEM-EDX 分析から二次粒子表面近傍の粒界に沿って Si 成分の存在が示された。これらの結果から、LSO 薄層は粒子表面の電解液の不可逆分解だけでなく、二次粒子内部の電解液分解に伴う亀裂形成を抑制できることが示された。したがって、LSO 被覆は NCM523 正極のサイクル特性の改善に有効であり、さらに容易に高ニッケル三元系正極材料特有の課題である粒子割れを抑制することができるため劣化緩和方法として有用な手法であることが示された。

第 6 章では、二次粒子径が  $2\ \mu\text{m}$  以下と小さく、粒子内に亀裂が発生しにくい噴霧熱分解 NCM523 微粒子を正極材料として用いることで、粒子割れ以外の劣化要因に焦点を当ててその解析を行った。また、噴霧熱分解 NCM523 正極粒子を貧溶媒沈殿法により LBO で被覆し、LBO 被覆の影響を明らかにした。充放電サイクル中の亀裂形成は、未修飾および LBO 被覆粒子のいずれにおいても観察されなかった。容量維持率、レート特性およびインピーダンスの増加は LBO 被覆によって改善されることが確認された。また LBO 被覆層の形態はサイクル中に変化しておらず、LBO 被覆層が NCM523 粒子の表面上に安定して存在することが示された。硬 X 線光電子分光測定 (HAXPES) から、LBO 被覆層が電解液分解生成物である  $\text{LiF}$  の粒子表面上への形成を抑制することを明らかにした。さらに、LBO 被覆試料では充放電サイクル中の表面遷移金属の還元によって生じる正極の化学結合状態変化に対して高い耐久性を有することが示唆された。

第 7 章では、本研究で得られたリチウム過剰正極および高ニッケル三元系正極の劣化要因およびその緩和方法に関する議論をまとめることで、これら新規正極材料の実用化に向けた展望を述べた。