

	どっこ	かおる	
氏名	獨古	薫	
授与学位	博士	(工学)	
学位授与年月日	平成13年	9月12日	
学位授与の根拠法規	学位規則	第4条第1項	
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科	(博士課程) 応用化学専攻	
学位論文題目	マイクロボルタンメトリーによる	リチウムインターカレーションの電気化学的研究	
指導教官	東北大学教授	内田 勇	
論文審査委員	主査 東北大学教授	内田 勇	東北大学教授 奥脇 昭嗣
	東北大学教授	末永 智一	

## 論文内容要旨

リチウムインターカレーション材料は固相内における酸化還元反応に伴い、リチウムが結晶構造内にインターカレーション・デインターカレーションする。この電気化学的なリチウムインターカレーション反応がリチウムイオン二次電池の電池反応に利用されている。本研究の目的は、マイクロ電極の特徴を活かし、リチウムインターカレーション材料の“微小粒子”における電気化学反応を解析し、リチウムインターカレーション反応を系統的に理解すると同時に、リチウムイオン二次電池高性能化へ向けた基礎的な検討を行うことである。本研究では、リチウムイオン二次電池の正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  および  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などの遷移金属酸化物、さらに、負極活物質であるグラファイト化カーボンおよび低結晶性カーボンのカーボン材料を研究対象にし、これらの材料のリチウムインターカレーション反応過程について詳細に検討した。

### 第1章 序論

本研究の研究対象であるリチウムインターカレーション材料について述べ、この材料が実用化されているリチウムイオン二次電池の原理、現在の研究開発状況について記述した。また、マイクロ電極の特徴、マイクロ電極をリチウムインターカレーション反応解析に用いる有用性を述べ、本研究の目的を示した。

### 第2章 実験方法

本研究の実験手法について記述した。本研究で用いたマイクロ電極測定システム、実験に用いた電気化学セル、測定機器、マイクロ電極の作製法を説明した。本研究では Fig. 1 に示すように、マイクロ電極をインターカレーション材料の微小粒子（粒径：数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ ）に接触させて電気化学測定を行った。マイクロ電極では観測電流が微小になり、 $iR$  電位降下がほとんど起きず、材料の精密な分極特性を解析できる。また、粒子が球状である場合、モデル化が容易で非定常法による速度論的な解析が行いやすい。さらに、マイクロ電極では測定に要する時間が短時間で済み、材料の電気化学特性を迅速に評価可能である。

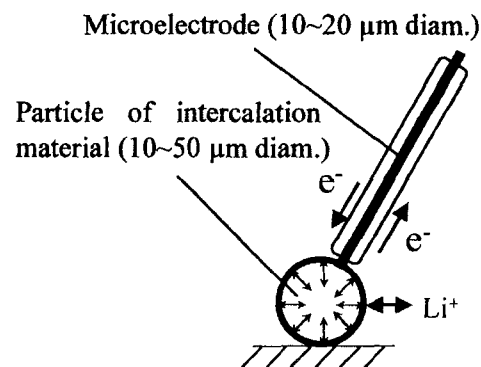


Fig. 1 Schematic representation of microvoltammetry for a particle of intercalation material.

### 第3章 遷移金属層状化合物粒子の電気化学特性 I –LiCoO<sub>2</sub>系材料

層状構造を有する遷移金属酸化物 LiCoO<sub>2</sub> 系材料の粒子を対象に電気化学測定を行い、これらの材料の Li<sup>+</sup>インターカレーション反応の解析を行い、以下の知見を得た。

- i) LiCoO<sub>2</sub> の多結晶粒子を対象にサイクリックボルタンメトリー、ポテンシャルステップ法により検討を行い、電気化学特性を解析した。粒子内における Li<sup>+</sup>イオンの見かけの化学拡散係数  $D_{app}$  を見積もった。 $D_{app}$  は  $10^{-11} \sim 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s の範囲で電極電位に依存して変化することが分かり、この変化には LiCoO<sub>2</sub> の Li<sup>+</sup>脱挿入時における結晶構造変化、特に、層間距離が大きな影響を及ぼすことが示唆された。
- ii) LiCoO<sub>2</sub> の多結晶粒子を対象に AC インピーダンス法により検討を行い、Li<sup>+</sup>イオンインターカレーション時における界面電荷移動抵抗成分、Li<sup>+</sup>の粒子内拡散インピーダンスを分離して解析を行った。その結果、Li<sup>+</sup>脱離に伴い、界面電荷移動抵抗、拡散インピーダンスともに小さくなることが分かった。
- iii) LiCoO<sub>2</sub> の単結晶を対象に電気化学測定を行い、単結晶に特有な電気化学応答を観測することができた。
- iv) LiCoO<sub>2</sub> の Co の一部を異種元素で置換（ドーピング）した試料を合成し、電気化学特性に与える影響を検討した。その結果、Mn のドーピングによってサイクル安定性が改善することが分かった。

### 第4章 遷移金属層状化合物粒子の電気化学特性 II –LiNiO<sub>2</sub>系材料および LiMnO<sub>2</sub>

LiCoO<sub>2</sub> の代替材料として期待されている LiNiO<sub>2</sub> 系材料および斜方晶 LiMnO<sub>2</sub> の粒子を対象にした電気化学測定を行い、これらの材料の Li<sup>+</sup>インターカレーション反応の解析を行い、以下の知見を得た。

- i) LiNiO<sub>2</sub> の多結晶粒子を対象にサイクリックボルタンメトリー、ポテンシャルステップ法により検討を行い、電気化学特性を解析した。LiNiO<sub>2</sub> の場合も  $D_{app}$  は層間距離の伸縮に伴って変化することが分かった。
- ii) LiNiO<sub>2</sub> の多結晶粒子の Li<sup>+</sup>脱挿入時に、粒子の破壊現象が起きることを発見した。粒子の電気化学測定を行いながら、粒子を光学顕微鏡で観察した。その結果、4.5 V 以上の電位にしたときに粒子が破壊されることを確認し、この電位付近で起きる急激な結晶構造変化が破壊の原因であることを突き止めた。
- iii) LiNiO<sub>2</sub> の Ni の一部を異種元素で置換（ドーピング）した試料を合成し、電気化学特性に与える影響を検討した。その結果、Co のドーピングがサイクル安定性の改善に有効であることを確認した。
- iv) LiNiO<sub>2</sub> は湿度に対して不安定であり、高湿度雰囲気下に暴露された LiNiO<sub>2</sub> では粒子表面に Ni(OH)<sub>2</sub> や NiO が生成し、これが Li<sup>+</sup>脱挿入反応を妨げ、大きな過電圧が必要であることが分かった。
- v) 斜方晶 LiMnO<sub>2</sub> の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリーにより検討した。その結果、Li<sup>+</sup>脱挿入を繰り返すことにより、LiMnO<sub>2</sub> はスピネル型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に変化してしまうことが確認された。

### 第5章 遷移金属スピネル型化合物粒子の電気化学特性

スピネル型構造を有する遷移金属酸化物 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系の材料および Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub> の粒子の電気化学特性を検討し、以下の知見を得た。

- i) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 多結晶粒子の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリー、ポテンシャルステップ法、AC インピーダンス法によって検討した。ポテンシャルステップ法により、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粒子内での Li<sup>+</sup>の拡散過程を検討し、Li<sup>+</sup>の見かけの拡散係数は  $10^{-10} \sim 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s の範囲で電位に依存して変化することが分かった。また、AC インピーダンス測定によって、Li<sup>+</sup>イオン脱挿入時における電荷移動抵抗および Li<sup>+</sup>拡散インピーダンスについて解析し、その電位依存性を明らかにした。
- ii) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリーおよびポテンシャルステップ法により検討を行った。その結果、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶は安定に Li<sup>+</sup>の脱挿入を繰り返すことが分かった。また、ポテンシャルステップ法による解析から、結晶内における Li<sup>+</sup>の化学拡散係数は  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s 程度であることを明らかにした。

- iii)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  多結晶粒子の充放電サイクル安定性について検討を行った。その結果、 $50^\circ\text{C}$  において電解質として  $\text{LiPF}_6$  を用いると顕著な充放電容量の減少が観測された。この原因は  $\text{LiPF}_6$  の分解に伴って生成するフッ酸が  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を溶解させるためであることが分かった。また、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の Mn の一部を異種元素で置換することにより、充放電サイクル安定性が改善した。
- iv)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の Mn の一部を Ni, Cr, Co, Fe で置換した  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}'_y\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Ni, Cr, Co, Fe}$ ) では、4 V だけではなく、5 V 付近でも  $\text{Li}^+$  を脱挿入することが明らかとなった。4 V 付近では固体内で  $\text{Mn}^{3+/4+}$  の酸化還元に伴い  $\text{Li}^+$  が脱挿入するが、5 V 付近ではドーパント ( $\text{M}' = \text{Ni, Cr, Co, Fe}$ ) が固体内で酸化還元していることが分かった。
- v)  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  粒子の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリーにより検討した。その結果、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  は  $\text{Li}^+$  脱挿入を繰り返しても安定であることが見出された。

## 第6章 カーボン材料粒子の電気化学特性

カーボン材料であるグラファイトおよび低結晶性カーボンの球状粒子の有機電解液中における電気化学特性を、サイクリックボルタンメトリーおよび AC インピーダンス法によって検討し、以下の知見を得た。

- i) グラファイト化カーボン粒子では、Li 挿入・脱離に伴ってステージ構造が形成され、これに対応して電流応答が観測される。
- ii) グラファイト化カーボン粒子の AC インピーダンス解析から、界面電荷移動過程および Li の粒子内における拡散過程について検討した。その結果、界面電荷移動抵抗  $R_{ct}$  には表面被膜 SEI が大きな影響を及ぼしていることが明らかになった。また、 $R_{ct}$  には、カーボン内のステージ構造形成過程は影響を及ぼさず、電位が卑になるにしたがって  $R_{ct}$  は単調に減少した。拡散インピーダンスを解析し、グラファイト化カーボン粒子内での Li の見かけの化学拡散係数  $D_{app}$  を見積もった。 $D_{app}$  は  $10^{-10} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  の範囲で電位に依存して変化し、その変化はカーボン内でのステージ構造の形成と対応していることが分かった。
- iii) 低結晶性カーボン粒子のサイクリックボルタモグラムの電流応答から、グラファイト化カーボンの場合よりも広い電位範囲で Li の挿入脱離が起きることが分かった。また、グラファイト化カーボンと異なり、Li が挿入されてもステージ構造の形成が起きず、明確な電流ピークは確認できなかった。
- iv) 低結晶性カーボン粒子の AC インピーダンス解析から、界面で電荷移動過程および Li の粒子内における拡散過程について検討した。電荷移動抵抗  $R_{ct}$  は電位が卑になるにつれて単調に減少した。拡散インピーダンスを解析し、低結晶性カーボン粒子内での Li の見かけの化学拡散係数  $D_{app}$  を見積もった。 $D_{app}$  は  $10^{-12} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  の範囲で電位が卑になるにしたがって単調に増大した。
- v) グラファイト化カーボンと低結晶性カーボンの解析結果を比較検討すると、カーボンの結晶性が電気化学特性に大きな影響を及ぼしている。特に、Li のカーボン内における拡散過程は結晶性によって大きく異なることが分かった。

## 第7章 総括

以上、マイクロ電極を用いて、リチウムインターカレーション材料の電気化学特性を解析した。本研究を総括すると、マイクロ電極の手法を用いることにより、リチウムインターカレーション材料の電気化学特性を系統的に明らかにし、マイクロ電極が固体電気化学反応の解析に有用であることを示した。さらに、本研究で確立したマイクロボルタンメトリー法は電池活物質の迅速評価手法として非常に有効である。

# 論文審査結果の要旨

リチウムインターカレーション材料は、リチウムイオン二次電池の電池活物質として非常に重要な材料である。リチウムイオン二次電池の高性能化のためには、これらの材料の電気化学特性を迅速かつ精密に評価することにより、問題点を明らかにし、材料の特性改善および新規材料へと発展させる必要がある。著者は、マイクロ電極の手法をこれらの材料の電気化学特性評価に適用し、リチウムインターカレーション材料の粒子一個を対象にした電気化学測定を可能にした。これにより、材料固有の電気化学特性を迅速かつ精密に解析することが可能となり、リチウムイオン二次電池活物質に関する有用な知見を得ている。本論文はこの研究成果についてまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は序論であり、リチウムインターカレーション材料、マイクロ電極について述べ、本研究の背景、目的を記述している。

第2章は実験方法であり、リチウムインターカレーション材料の粒子一個（粒径：数10 $\mu\text{m}$ 程度）を対象にしたマイクロ電極測定システムについて記述し、その実験方法を明らかにしている。

第3章では、現行のリチウムイオン二次電池の正極活物質であるLiCoO<sub>2</sub>の粒子一個を対象にしたサイクリックボルタンメトリー、ポテンシャルステップ法、交流インピーダンス法の電気化学測定によって、リチウムインターカレーション反応の速度論について検討を行い、リチウムイオンの化学拡散係数や電荷移動抵抗を明らかにし、マイクロ電極の手法がリチウムインターカレーション反応の解析に有用であることを立証している。

第4章では、LiCoO<sub>2</sub>の代替材料であるLiNiO<sub>2</sub>の粒子を対象に電気化学測定を行い、LiNiO<sub>2</sub>に特徴的な電気化学特性を明らかにしている。特に、インターカレーション反応時におけるLiNiO<sub>2</sub>粒子の破壊現象をその場で観察することに成功しており、これは学術的に有用な知見である。また、Niの一部を異種元素で置換（ドーピング）した材料を合成し、ドーピングが電気化学特性に与える影響について明らかにしている。

第5章では、次世代正極活物質であるLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の単結晶および多結晶粒子の電気化学特性を比較検討し、結晶内におけるリチウムイオンの拡散過程を明らかにしており、学術的に非常に重要な成果を挙げている。また、材料の安定性についても検討を行い、工学的に有用な知見を得ている。

第6章では、負極活物質であるグラファイトおよび低結晶性カーボンの炭素材料におけるリチウムインターカレーション反応を解析し、材料の結晶性が電気化学特性に及ぼす影響について明らかにしている。これは学術的に重要であるだけでなく、実用上も極めて有用な知見を与えるものである。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、マイクロ電極の手法を用いて、リチウムイオン二次電池活物質である遷移金属酸化物および炭素材料の電気化学特性を系統的に明らかにし、マイクロ電極法が電池活物質の電気化学特性評価に極めて有用であること示したものであり、電気化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。