

氏名(本籍)	やま だ ひて と (香川県)			
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第6421号			
学位授与年月日	平成25年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	強磁場印加プロセスによる配向 LiCoO ₂ 電極の創製と電池特性評価			
主査	査	筑波大学教授	工学博士	目 義 雄
副査	査	筑波大学教授	工学博士	熊 倉 浩 明
副査	査	筑波大学教授	理学博士	佐々木 高 義
副査	査	筑波大学准教授	博士(工学)	鈴 木 義 和

論 文 の 内 容 の 要 旨

Liイオン二次電池は携帯情報機器をはじめ、様々な分野に適用されている。近年、持続可能な社会を実現するため化石燃料の消費量低減によるCO₂排出の削減が求められており、自動車においてもハイブリッド自動車、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車など低CO₂排出自動車の開発と実用化が進んでいる。近年はこれら低CO₂排出自動車にもエネルギーストレージとして、Liイオン二次電池が搭載されており、電池の高性能化(高容量、高出力)は自動車の走行性能(走行距離、動力性能)に直結するため非常に重要な課題となっている。本研究ではエネルギー密度を向上させるため、Liイオン二次電池の正極材料のLiCoO₂を焼結し μm オーダー以上の活物質のみで構成される高エネルギー密度電極の作製を目指した。また、活物質のみでLiイオン伝導度、電子伝導度を向上させるため、高密度化による出力特性の低下を配向制御により補うこととした。配向制御はLiCoO₂の磁気異方性に着目し、粒子の形状因子に影響されず任意の結晶方位に配向できる可能性の高い強磁場印加による配向プロセスの適用を検討した。まず、Liイオン二次電池の標準的な電極作製方法の一つである塗布法により作製したシートを強磁場中で乾燥させLiCoO₂配向シートの作製を試み、強磁場印加プロセスによりLiCoO₂粒子が配向するかを検証し、LiCoO₂が磁場により配向することを明らかにした。そこで、全固体電池に適用できる緻密な配向LiCoO₂バルク体を創製するため、強磁場中スリップキャストにより配向体の作製を試みた。全固体電池を焼結により作製することを視野に入れ、配向による収縮異方性を評価し、焼結現象を解析した。また、得られた焼結体をX線回折(XRD)、電子線後方散乱回折(EBSD)により配向度を評価し、直流4端子法により電子伝導異方性を測定した。さらに、最適化した焼結条件で作製した焼結体を正極として用いたLiイオン二次電池を作製し、配向と電池特性の関係について明らかにしている。

本論文はその成果をまとめたものであり、8章から構成されている。

第1章では、Liイオン二次電池、セラミックス材料の配向制御についての既往の研究を整理し、本論文の目的について記述している。

第2章では、Liイオン二次電池の標準的な電極作製方法の一つである塗布法により作製したシートを強磁場中で乾燥させ、LiCoO₂配向シートの作製を試みた。その結果、電極表面に対して平行に強磁場を印加

すると、LiCoO₂の電気化学的に活性な面をシート表面に配向させた電極を作製できることを明らかにした。

第3章では、緻密な配向バルク体を創製するため、強磁場中スリップキャストによりLiCoO₂配向バルク体を作製した。12 Tの磁場を印加して作製した配向体をEBSDにより解析した結果、*c*軸と磁場印加方向のなす角 $\varphi < 10^\circ$ の中に92%の結晶粒が分布していることを明らかにした。配向体の抵抗率を直流4端子法により測定した結果、ランダム体の抵抗率が1134 Ω·cm、配向体の抵抗率は、*c*軸平行方向：1359 Ω·cm、*c*軸垂直方向：350 Ω·cmとランダム体と比較して配向体の*c*軸垂直方向の抵抗率が約1/4になることを明らかにした。

第4章では、全固体電池を焼結により作製することを視野に入れ、焼結現象を理解するために昇温速度を変化させてLiCoO₂配向成形体を焼結し収縮挙動を解析した。配向体を焼結した場合、収縮異方性があり、*c*軸平行方向は*c*軸垂直方向と比較して活性化エネルギーが高く焼結が進みにくいことを明らかにした。

第5章では、配向度の異なる成形体を磁気中スリップキャストの磁場印加強度を変化させて作製し、得られた成形体を2種類の焼結条件で焼結し、EBSDにより結晶粒サイズと配向度の関係を明らかにした。その結果、1223 Kで焼結した場合、配向による粒成長に違いは見られなかったが、1273 Kで焼結した場合、8 T以上磁場を印加した焼結体では粒成長が抑制され、4 T以下の磁場を印加した焼結体は異常粒成長が確認された。さらに、巨大結晶粒に着目して結晶方位を解析した結果、微小結晶と比較して異なる方位に傾いて粒成長している傾向を明らかにした。

第6章では、配向度の影響をほとんど受けず、結晶粒サイズのバラツキが少ない1223 K 8 hで焼結した焼結体を用いて電池特性を評価した。その結果、4.0 mA放電した場合、配向体(12TH)はランダム体と比較して放電特性が向上することが確認された。しかし、放電初期の電圧降下がランダム体(OTE)と比較して大きく、サイクル後のセルを解体して原因を調査した。その結果、配向体電極(12TH)は、楕円形に変形しており、充放電により*c*軸方向に伸張し、磁場印加方向に対して垂直方向に多数のクラックが入って短冊状になっていることが確認された。また、クラックが発生するほどの応力が歪みとして加わった場合、Liの拡散速度に影響を与える可能性も否定できない。以上の結果より、4.0 mA放電ではLiイオン伝導が配向により向上し放電容量が増加することが確認されたものの、配向によるLiCoO₂の膨脹収縮が一方向に集中して発生する応力を低減する必要があることを明らかにした。

第7章では、膨脹収縮によるクラック発生を低減するため、回転磁場を用いて電極表面に対してLiCoO₂の*c*軸を面内配向させ、充放電による膨脹収縮による応力を分散させる構造の配向体(12TR)を創製し、電池特性を評価した。EBSDにより解析した結果、(001)面は磁場印加方向に対して垂直な面に存在し、かつ12THのように特定の方向に集中していないことを確認した。4.0 mAで放電した結果、12TRはOTEと比較して73%放電容量が大きく、著しく放電特性が向上することを明らかにした。また、12THで見られた放電初期の電圧降下も見られず、電子伝導、Liイオン伝導のみではなく、充放電による膨脹収縮を考慮した構造を設計することにより、電池特性を大幅に向上できることを明らかにした。

第8章は、本論文で得られた結論の総括を記述している。

審査の結果の要旨

本研究は、Liイオン二次電池の主な正極材料の一つであるLiCoO₂の磁気異方性に着目し、強磁場印加による配向プロセスを適用した配向LiCoO₂電極の創製と電池特性評価に関する研究成果をまとめたものである。Liイオン二次電池の標準的な電極作製方法の一つである塗布法により作製したシートを強磁場中で乾燥させLiCoO₂配向シートの作製を試み、LiCoO₂が磁場により配向することを明らかにした。また、緻密な配向LiCoO₂バルク体を創製するため強磁場中スリップキャストにより配向体の作製を試み、緻密で高配向

バルク体の創製に成功した。配向焼結体の電子伝導異方性のみならず、配向が収縮異方性、異常粒成長に及ぼす影響について明らかにしている。焼結体電極を用いたLiイオン二次電池の特性評価では、回転磁場を用いて電極表面に対してLiCoO₂の*c*軸を面内配向させ、充放電による膨脹収縮による応力を分散させる構造の配向体（12TR）を創製し、電池特性を評価した。その結果、電子伝導、Liイオン電動のみではなく、充放電による膨脹収縮を考慮した構造を設計することにより、電池特性を大幅に向上できることを明らかにした。

これらの成果は、他の材料系でも適用できると考えられ、配向制御によるさらなる電池特性の向上が期待される。また、高配向度成形体を用いて配向が収縮異方性、異常粒成長に及ぼす影響について明らかにしており、高性能Liイオン二次電池の発展に貢献するのみならず、セラミックス焼結現象の解明につながる多くの有用な知見と応用の可能性を示しており高く評価できる。

平成25年2月15日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。