

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	A study of improvement on the charge/discharge rate of lithium ion battery focusing on electron conduction of tungsten trioxide electrodes
著者(和文)	李 蔚
Author(English)	Wei Li
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9856号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩井 洋,片岡 好則,名取 研二,筒井 一生,若林 整,角嶋 邦之,Tang Zhenan,Hei Wong
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9856号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Li Wei	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	岩井 洋	教授	若林 整	教授
	審査員	片岡 好則	特任教授	角嶋 邦之	准教授
		名取 研二	特任教授	Tang Zhenan(学外)	Professor
		筒井 一生	教授	Hei Wong(学外)	Professor

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“A study of improvement on charge/discharge speed of lithium ion battery focusing on electron conduction of tungsten trioxide electrodes” (邦題「酸化タングステン電極の電子伝導機構に焦点をあてた、Li イオン二次電池の充放電速度向上の研究」)と題し、英文 6 章で構成されている。

第 1 章 “Introduction” では、近年、世界の発展に伴い、年々エネルギーの需要が非常に勢いで高まっていることを記述している。同時に、これからの高度情報化社会では、電池の重要性が増し、様々な工業製品に広く利用されるようになってきていることを述べている。この電池には、多くの種類があるが、リチウムイオン (Li) 二次電池 (LIBs) が、近い将来最も重要な電池になることをデータに基づき示している。しかし、現在 LIBs の性能は十分でなく、特に充放電速度の向上は、車、医療機器、ロボットなど多くの製品で、緊急の課題になっていることを強調している。そして、充放電速度の向上には、Li をインターカレートする電極の内部抵抗の低減が最も効果があることを述べている。これまでの、研究では Li イオンの挙動については多くの研究がなされ、成果をあげてきているが、ダブルインジェクションの一方の電子の輸送機構は、ほとんど研究されていないことを強調している。そして、本研究の目的は、電極の電子伝導機構を明らかにして、低抵抗の電極を実現して内部抵抗を低減し、LIBs の充放電速度向上することであると述べている。

第 2 章 “Introduction of tungsten trioxide materials” では、酸化物半導体として良く知られている  $WO_3$  は、光触媒、エレクトロクロミック、ガスセンサー、など多くの製品の材料として使用されていることやそれらのデバイスの原理を詳細に説明している。また、その結晶構造は多岐にわたり、モノクリニック、トリクリニック、ヘキサゴナル、キュービック等の各構造と Li イオンの挿入サイトと、Li イオン挿入による結晶構造変化などについても述べている。そして、これらをヒントに  $WO_3$  の LIBs 電極への適用が充放電速度向上に期待できる材料であることを記述している。

第 3 章 “Electron conductivity property of tungsten trioxide thin film” では、直径 30 nm、BET 表面積  $37\text{m}^2/\text{g}$  のモノクリニック  $WO_3$  ( $m-WO_3$ ) ナノパーティクルを水に混ぜ、厚さ 150 nm、気孔率 35% となるように n-Si/SiO<sub>2</sub>(400nm) 上にスプレー塗布して、 $N_2$  中 (一部 5%  $O_2$  + 95%  $N_2$ )、300~750°C の条件で、各 5 分のアニールを行い、ネッキングにより薄膜を形成し、4 探子法で体積抵抗率を測定する方法を詳細に説明している。その後、それぞれの活性化エネルギーを求め、コンダクションバンドの 0.2eV 下に酸素欠損が存在していることを述べている。さらに、それぞれの抵抗率と  $1000/T(K^{-1})$  の図から、低温アニールと高温アニール (600~750°C) の活性化エネルギーを比較すると、高温  $N_2$  アニールは、 $m-WO_3$  の抵抗低減に大きな影響があることも言及している。また、酸素を入れたアニールは、抵抗が上昇するが、原因は酸素欠損が修復されているためと推定している。

第 4 章 “Conduction mechanism analysis of tungsten trioxide thin film” では、第 3 章で述べた内容の解析結果について述べている。高温アニール時の、700°C と 750°C の抵抗率と温度依存性のフィッティングから、 $m-WO_3$  には、二つの電子伝導機構が存在している可能性を述べている。 $N_2$  中アニールの温度が 700°C や 750°C と高いとき、NNH (nearest-neighboring hopping) とバンド伝導が混在しているが、酸素欠損の増加が原因と思われる NNH が主な電子伝導機構であることを明らかにしている。

第5章 “Charge/discharge property of lithium ion batteries with tungsten trioxide thin film electrodes” では、第3章、第4章の電子伝導機構に基づき、実際のLIBsを試作して、その電池特性について記述している。電池は、①700°C、N<sub>2</sub>アニール、②300°C、N<sub>2</sub>アニール、③熱処理なし、の3種類のm-WO<sub>3</sub>を working electrode(陽極)、Li板を counter electrode(陰極)とし、電解液を EC/diethyl carbonate(DEC) (1:1)+1 M LiPF<sub>6</sub>として作成している。まず、サイクリックボルタメトリカーブから、アノードピークとカソードピークの差は、アニール温度が増加するとともに、減少し、電極反応の可逆性は改善したことを述べている。次に、Cole-Cole プロットからは、アニール温度が高いほど、電極反応抵抗は小さくなることを詳細データで示している。上記のデータを考慮して、0.2°C、1.0°C、5.0°Cの条件で、各サンプルの電荷容量を測定した結果、サンプルアニール温度が700°Cのとき、最も少ない電荷容量減少を示したことを説明している。この原因は、①多くの酸素欠損の存在によるNNHの、電子伝導の高速化、②結晶構造がm-WO<sub>3</sub>がキュービックライクな構造になり、Liイオンの挿入と放出がスムーズに行われ、結果として電子の伝導も速くなったため、としている。結晶構造が変化する理由は、文献等から様々な理由が考えられたが、酸素欠損で生じたWO<sub>3</sub>の5d電子が、電子と格子の相互作用のため、格子ひずみを緩和するために起こる、という推論も記述されている。

第6章 “Conclusion” では、本研究で得られた成果をまとめ、LIBsの充放電速度の向上を可能にする、WO<sub>3</sub>電極の形成方法の指針を示している。特に、ヘキサゴナルWO<sub>3</sub>の大きなトンネルウィンドーの利用について言及している。また、今後の課題の解決や今回の研究から推定される他の材料、例えばMoO<sub>3</sub>についての研究の必要性などにも触れ、今後の展望を述べている。

以上を要するに、本論文はm-WO<sub>3</sub>電極の電子の伝導機構を詳細に解析し、アニール処理という比較的簡易な手法によるLIBs充放電速度向上方法を見出した。この手法は、半導体を電極として使用する電池に広く応用が可能と思われる。また、アニール処理に伴う、結晶構造の変化を解析し、WO<sub>3</sub>材料の種々の製品への応用について多くの道筋を示した。以上の知見は、工学、工業に貢献するところはきわめて大なるものがある。よって我々は、本論文が博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認める。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。