

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リチウムイオン電池用コバルトフリーニッケル系層状正極活物質の特性改善に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	金田治輝
Author(English)	Haruki Kaneda
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12573号, 授与年月日:2023年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,荒井 創,稲木 信介,川路 均,今岡 享稔,鈴木 耕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12573号, Conferred date:2023/9/22, 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		金田 治輝	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	平山 雅章		教授	審査員	今岡 享稔	准教授
	審査員	荒井 創		教授		鈴木 耕太	准教授
		稲木 信介		教授			
		川路 均		教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、リチウムイオン電池（LIB）用のニッケル（Ni）系層状正極活物質に含まれる、材料コストや資源調達の観点で懸念のあるコバルト（Co）をできるだけ少なくした、Co レスあるいは Co フリーな正極活物質の開発に向けて、Ni 含有量 80 at%以上（Ni-rich）の層状正極材料をベースとして、Co が電気化学特性に及ぼす影響を調査し、また新しい Co フリー系材料の合成と評価を行った研究結果をまとめたもので、全 6 章から構成される。

第 1 章では、Ni 系層状正極材料の概要やキャラクタリゼーションの方法、Ni-rich 系層状正極材料における Co フリー化の背景、課題、先行研究について述べ、本研究の目的、意義について記述している。

第 2 章では、本研究で行った Co フリー-Ni-rich 系層状正極材料の合成方法、および電気化学測定・エックス線回折・電子顕微鏡観察といった材料評価方法について記述している。

第 3 章では、Ni-rich 系層状正極材料の電気化学特性における Co 置換の効果について記述している。ニッケル酸リチウム（LNO）の Ni の一部を Co 置換した Co 置換 LNO を合成し、種々の電気化学評価条件における充放電挙動の解析を行うことにより、Co 置換がリチウム層への Ni 混入（カチオンミキシング）を抑制し、また放電末期の反応を活性化し、レート特性を改善することを明らかにしている。また LNO ではカチオンミキシングがあると放電末期の反応がほとんど生じなくなるのに対し、Co を 5 at%置換した置換体ではカチオンミキシングの有無によらずに放電末期の反応が活性であることから、放電末期に残留する Ni⁴⁺を Ni³⁺に還元して不可逆な構造変化を抑制する効果が、Co 自体にあることを示している。

第 4 章では、資源的に豊富であり元素コストが安価なアルミニウム（Al）を用いた、新規 Co フリー組成系のニッケルアルミン酸リチウム（NA : Li(Ni_xAl_{1-x})O₂）を合成し、特性評価を行った結果を記述している。AlOOH コーティングした前駆体を用いた合成プロセスによって作製した NA 系活物質は、45°C、2 C の負荷の高い充放電条件下で、同一 Ni 量の Co 置換 LNO や Co-Al 両置換 LNO に比べて、優れたサイクル特性を有することを示している。サイクル試験後の NA 系活物質は粒子割れが少なく、電荷移動抵抗の増加が抑制されていたことから、NA 系活物質の優れたサイクル特性は、結晶中に固溶した Al による粒子割れ抑制と、活物質表面に存在するナノスケールの Al-rich 層による電解液との反応抑制の、2 つの効果によることを明らかにし、高性能かつ低コスト LIB の実現に資する Ni-rich 層状正極材料が得られることを示している。

第 5 章では、究極の Co フリー-Ni 系層状正極材料である LNO を、粒界のない単結晶状粒子として合成し、その特性評価を行った結果を記述している。合成条件の最適化により、これまで報告例のなかった単結晶状 LNO（SC-LNO）の作製に成功し、得られた SC-LNO が、多結晶粒子の LNO（PC-LNO、500 サイクル後の容量維持率 36.1%）に比べて極めて優れたサイクル特性（500 サイクル後の容量維持率 63.5%）を示すことを明らかにしている。サイクル試験後の SC-LNO は、PC-LNO と比較して粒子割れがほぼ生じないことを見出している。またサイクル試験後の PC-LNO の活物質表面は電気化学的に不活性な岩塩構造に変化していたのに対し、SC-LNO の活物質表面は岩塩構造の他にスピネル構造が存在しており、Li の拡散パスが維持されていることを明らかにしている。さらに、サイクル試験後の SC-LNO の活物質表面では、低抵抗な被膜の生成が確認され、特異的な表面が形成されていることを示している。この結果から、Co を使用しなくとも、単結晶状粒子とすることで、優れたサイクル特性をもつ Ni-rich 層状正極活物質が得られることを示している。

第 6 章では本論文を総括している。Ni-rich 系層状正極材料中の Co の役割、新規 Co フリー材料である NA 系正極活物質、単結晶状 LNO の特性について記述し、今後の展望を示している。

これを要するに本論文は、Co フリー-Ni 系層状正極材料の設計指針を示し、新規な Co フリー系正極材料の優れた長期サイクル特性とその有用性を実証したものであり、学術上の貢献が大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があると認められる。

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。