

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リチウムイオン電池正極材料のレーザー分光分析
Title(English)	
著者(和文)	原康介
Author(English)	Kosuke Hara
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10826号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:原 正彦,菅野 了次,林 智広,北村 房男,平山 雅章
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10826号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

本論文は、”リチウムイオン電池正極材料のレーザー分光分析”というタイトルで記述し、第1章から第5章の5章で構成されている。

第1章では、リチウムイオン電池について、電池の基礎原理や世界的な政策などの社会的な背景を中心に記述し、さらに電池反応解析のための分析手法の比較についてもまとめた。また、第2章では、ラマン分光法や近接場顕微鏡などの分光分析手法を中心とした本研究で用いた分析手法の原理をまとめた。

第3章では、リチウムイオン電池の性能劣化のメカニズム解明を目的に、正極活物質である LiCoO_2 の薄膜表面の顕微ラマン分光・イメージング分析を行った。 LiCoO_2 薄膜また粉末は、ゾルゲル法とスピコーティング法を用いて成膜し、電気炉による焼結により、得られた。ラマンスペクトル分析により、作製された薄膜及び粉末の焼結温度に対する結晶構造の傾向が異なることを明らかにした。また、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察では構造の差異が確認されなかったことから、ラマン分光法は空間分解能ではSEMより劣るものの、結晶構造分析能が秀でていたことが示された。

作製した LiCoO_2 薄膜表面の結晶分布を顕微ラマン分光・イメージング分析のラマン散乱光強度分布図より明らかにした。焼結温度上昇に伴い、不純物である Co_3O_4 が局所的に生成していることを観察し、また Co_3O_4 の核形成はドメイン内部から外部へ広がり、 LiCoO_2 の熱分解により生じていることを明らかにした。

LiCoO_2 薄膜表面のラマン散乱光振動数分布図により、局所的な不定比性を有する $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の生成を明らかにした。また、単位格子の異なる2つの六方晶の歪み分布が異なることを示した。不定比性を有する $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ は、主に電気化学操作による生じていたが、本研究によりそれ以外の手法でも生成していることを初めて明らかにした。

パワー密度を変化させた可視光レーザーの LiCoO_2 薄膜表面への照射後の顕微ラマン分光・イメージング分析を行い、レーザー照射による劣化現象を観察した。レーザー照射後のラマン散乱光強度分布図より LiCoO_2 から Co_3O_4 への熱分解を示し、さらにレーザー照射領域外においても Co_3O_4 の分布が観察できたことから、レーザー熱の吸収及び熱拡散が生じていることを明らかにした。

電気化学測定前後での結晶構造分布変化を顕微ラマン分光イメージング分析により観察した。単一スペクトル測定における評価では、電気化学操作の前後で明らかな $R\bar{3}m$ の LiCoO_2 の結晶構造歪みや Co_3O_4 などの新たな相の形成が確認された。また、充放電サイクル回数を増やした際には、 $R\bar{3}m$ の LiCoO_2 の結晶歪が更に進行したことを確認した。マッピング分析では、結晶歪の不均一な進行や Co_3O_4 の相が均一ではなく微小領域において局所形成したことを明らかにした。このような微小領域における変化が充放電容量劣化に影響したのだと考えている。またサイクル回数が増やした分析では、薄膜の結晶の歪みが一様に進行したことを確認した。これは、先に観測された結果が微小領域でのみ生じていることを示唆している。また、結晶歪みがさらに進行していることが充放電容量のさらなる劣化の要因であることを示している。この結果から、正極材料の結晶構造変化は、電池性能の劣化に影響しており、さらなる研究が必要であることを示した。

第4章では、原子間力顕微鏡と光学装置を組み合わせることで走査型近接場レイリー散乱顕微鏡を構築した。真空蒸着により作製した金属コートカンチレバーが探針先端下の微小領域での光学応答観察可能な探針を得ることが出来ることをガラス基板上でのレイリー散乱マッピング観察により示した。近接場レイリー散乱光測定のための LiCoO_2 正極試料をスパッタリング法により、石英基板上に体積させた透明電導成膜上に成膜し、XRD及び顕微ラマン分光測定により $R\bar{3}m$ 結晶構造の LiCoO_2 であることを示した。作製した LiCoO_2 薄膜表面の近接場レイリー散乱マッピング測定を行った。薄膜表面の近接場レイリー散乱光強度が主に試料体積へ依存していることを、高さ像と光学像のコントラストが反転していることから分かった。しかしながら、微小粒子上においてこの依存性が確認されない領域を観察した。これは、局所領域においてリチウムイオン濃度が減少したことで、屈折率が増加した。結果としてレイリー散乱光強度がより増強されたため、高い近接場レイリー散乱光が微小領域で観察された。この観察により、XRDや顕微ラマン分光法の測定領域以下の微小領域において、微量なりチウム欠損相が存在することを示唆した。このような不均一なりチウムイオン濃度が電池反応にどのように影響するか更に詳細に調査する必要がある。次に電気化学操作前後で近接場レイリー散乱光分布がどのように変化するか観察した。正極薄膜上の LiCoO_2 粒子間の粒界で近接場レイリー散乱光強度が電気化学

操作をすることで強くなることが観察された。これは、電気化学操作においてリチウムイオンが粒界に集中的に局在したため、レイリー散乱光強度が増加したと考えられる。これにより、本手法がナノスケール程の微小領域でのリチウムイオンの拡散挙動を直接観察できることを示した。今後、本手法がリチウムイオン電池反応解明において大きく貢献できる可能性を示した。また電気化学操作を行わないことで、リチウムイオン濃度に影響を与えることなく直接観察できる手法として、正極材料表面状態を観察に大きく貢献できると考えられる。

第5章では、構築した探針増強ラマン散乱(TERS: Tip-Enhanced Raman Scattering)分光装置を用いた正極薄膜のナノスケール結晶構造分析を行った。有機分子と比較して酸化物などの無機物の TERS の研究報告がわずかな中、LiCoO₂ 薄膜表面上の探針先端下の領域における増強ラマン散乱光のシグナルを観察することに成功した。また、TERS の高い空間分解能を活かした LiCoO₂ 粒子内の結晶構造分布の観察を行い、TERS 強度が空間的に異なることから粒子内においても結晶子の密度が異なることを示した。また、探針から試料に対する電圧印加による局所的に生じたリチウムイオン欠損による結晶歪みが、不均一に生じることを示した。

本研究によって、リチウムイオン電池研究分野において、高い空間分解能と高い結晶構造分析能を併せ持つ本分光分析手法が、今後の電池性能向上に向けたメカニズム解明に大きく貢献できることを示した。

List of publications

1. K. Hara, T. Yano, J. Hata, K. Hikima, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno and M. Hara, Nanoscale Optical Imaging of Lithium-ion Distribution on a LiCoO₂ Cathode Surface. *Appl. Phys. Express*, 10, 052503 (2017).
2. K. Hara, T. Yano, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno, T. Hayashi and M. Hara, Raman Imaging Analysis of Local Crystal Structures in LiCoO₂ Thin Films Calcined at Different Temperatures, *Anal. Sci.* 33, 852-858 (2017).