

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 工学 )
学生氏名： Student's Name	原 康介		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	原 正彦	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor (sub)	林 智広	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文では、顕微ラマン分光法や近接場レイリー散乱分光法などの高い空間分解能を有するレーザー分光分析手法を用いて、リチウムイオン電池正極薄膜表面の局所分光分析を行った。正極薄膜表面で局所的な結晶構造歪みや空間分布の存在や電気化学操作による不均一な相変化が生じることなど、マイクロナノ程の微小な領域における電池反応に関わる現象を観察でき、その手法の有用性を示した。

本研究の新規性は、マイクロナノスケールにおける分光分析を通して、不均一な電池反応を理解する上で重要な正極材料の不均一な相分布の存在や充放電による微小領域における相の変化など、高い空間分解能を活かした微小領域の相の挙動の動観察するに至った点である。一方で、本研究の進歩性としては、リチウムイオン電池に関する研究の中で電池や電極全体の解析を基に平均化された情報を得ていた中で、分光学的手法を用いた新たな局所分析することでより詳細な現象解明をするという新たな切り口を開いた点である。

以下、各章ごとに総括を行い、最後に今後の展開について言及する。

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、更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、正極活性物質であるLiCoO<sub>2</sub>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。ゾルゲル法により得られたLiCoO<sub>2</sub>薄膜のラマンスペクトル分析により、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ることを示した。

LiCoO<sub>2</sub>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で得られた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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の局所的生成、さらには核形成や核の拡大がLiCoO<sub>2</sub>の熱分解により生じていることを明らかにした。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Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>の生成を明らかにし、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Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>は、主に電気化学操作による生じていたが、本研究によりその手法以外でも生成していることを初めて明らかにした。電気化学測定前後における顕微ラマン分光イメージング分析でも、R $\bar{3}m$ のLiCoO<sub>2</sub>の結晶構造歪みやCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>などの新たな相の形成が確認された。充放電サイクル回数増加による結晶歪みの不均一な進行やCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>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マッピング分析により明らかにし、微小領域における変化が充放電容量劣化に影響したと考えている。

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、作製したLiCoO<sub>2</sub>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の反転から明らかにされた。また、局所的な散乱光強度乱れを確認し、これがリチウムイオン濃度変化に依存した、散乱光強度変化に由来することを明らかにした。この観察により、当手法を用いることで微小領域において、微量なりチウム欠損相を観察できることを示した。更に電気化学操作前後での観察では、LiCoO<sub>2</sub>粒子境界においてレイリー散乱光強度の増加が観察され、これが探針から試料表面への電圧印加由来のリチウムイオン拡散による局所リチウムイオン濃度増加であることが分かった。これにより、簡便な操作且つナノスケール程の微小領域において、リチウムイオンの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。

第5章では、構築した探針増強ラマン散乱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の研究報告が僅かな中、LiCoO<sub>2</sub>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LiCoO<sub>2</sub>粒子内の結晶構造分布の観察を行い、ピーク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。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 工学 )
学生氏名 : Student's Name	原 康介		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	原 正彦	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	林 智広	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

This thesis is written in the research of lithium-ion batteries with laser spectroscopic techniques such as micro-Raman spectroscopy as well as near-field optical microscopies.

Local crystalline structures of  $\text{LiCoO}_2$  film cathodes in a lithium ion battery have been spectroscopically elucidated through confocal Raman imaging analysis at high spatial resolution of several hundred nanometers. A significant difference in the crystalline structure was found between the thin films and bulk powders. Thermally induced local decomposition of  $\text{LiCoO}_2$  into an impurity phase on the films were also revealed along with the mechanism of the temperature-triggered decomposition process. Moreover, frequency-based Raman imaging enabled us to locally probe spatial separation between stoichiometric ( $\text{LiCoO}_2$ ) and non-stoichiometric ( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ,  $0 < x < 1$ ) crystal phases on the thin films. In ex-situ Raman imaging analysis on cathode surfaces, not only local phase transition from  $\text{LiCoO}_2$  to  $\text{Co}_4\text{O}_3$  but also the inhomogeneous distribution of lithium-ion deficiency were clarified. With increasing the number of cycling, inhomogeneous lithium-ions de-intercalation was also observed as the frequency histogram shift to low wavenumber. We conclude that the local changes resulted in the charge-discharge capacity fade.

Nanoscale analysis of the local lithium-ion concentration and the crystal structure in lithium-ion battery cathode materials is essential for achieving high-performance batteries. We developed near-field optical techniques to visualize the lithium-ion distribution as well as the crystal structure in a lithium-ion battery cathode on a nanometer scale. Using these techniques, the influence of electrical operations to the cathode material was elucidated.

These studies would contribute to the innovative battery development and the performance improvement by elucidating the battery reaction at nanoscale.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).