

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)	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	原 康介	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	原 正彦	教授	平山雅章	准教授
	審査員	菅野了次	教授		
		林 智広	准教授		
北村房男		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「リチウムイオン電池正極材料のレーザー分光分析」と題し、5章から構成されている。

本研究の新規性は、マイクロや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、正極活物質であるLiCoO₂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LiCoO₂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。

LiCoO₂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Co₃O₄の局所的生成、さらには核形成や核の拡大がLiCoO₂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_{1-x}CoO₂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_{1-x}CoO₂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_{3m}のLiCoO₂の結晶構造歪みやCo₃O₄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Co₃O₄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LiCoO₂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、LiCoO₂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、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、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。

これらの成果は、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をはじめとする物質の表面界面における局所分光分析の新しい可能性を示しており、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、マイクロやナノ程の微小領域における電池反応に関わる現象の議論を試みたもので、科学的かつ工学的に大きな意義を持つ。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ものとして認められる。

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。