

論文の内容の要旨

論文題目 ナノシートを用いた高出力リチウム
 イオン電池用電極の微細構造設計

氏 名 鈴木 真 也

先進自動車用電源などの用途に高エネルギー密度かつ高出力密度の二次電源デバイスへの社会的要求が高まってきている。リチウムイオン二次電池はその高い電位がもたらす高いエネルギー密度を有するため、その高出力化を達成することにより自動車用電源を始め幅広い用途への応用が期待できる。リチウムイオン電池を高出力化するためには電極でのリチウムイオンの挿入脱離反応が速やかに起こることが必要である。高出力電極には拡散距離の短いナノ粒子であること、またそのナノ粒子が持つ高表面積を有効に使えるような高速なリチウムイオンの輸送経路を電極中に有すること、及び高出力時の大電流を流すことのできる高い電子伝導性が求められる。例えば多孔質構造で電極材料がナノ粒子状または薄膜状となっている電極が望ましい。このような微細構造制御はゾルゲル法などのソフト化学プロセスによってのみ可能である。

本研究ではシート状ナノ粒子であるナノシートを電極材料として用いた電極の微細構造を制御し、その高出力リチウムイオン電池電極特性を評価することで、高出力リチウムイオン二次電池用電極材料の構造制御指針を得ることを目的とした。ナノシートとは層状構造化合物の層間を剥離することによって得られる二次元性のナノ粒子である。ナノシートを用いることでナノメートルオーダーでの微細構造制御が可能である。また、ナノシートは明確な結晶構造を有するため低温プロセスによって電極形成が可能であるにも関わらず、安定したリチウム電池電極特性を示す。

第 1 章では、リチウムイオン電池の特徴や反応機構について説明し、その反応の高速化を行うための微細構造制御について過去の報告例をふまえ方針を説明した後に、本研究の

目的を述べた。

第2章においては、高出力を示す電極構造として、導電性カーボンをコアに持つコアシェル型複合体多孔質電極を提案し、 V_2O_5 ゲルをモデル材料としてその作製を行った。さらにその高出力リチウム電池電極特性を評価し、提案した構造の有用性を示した。 V_2O_5 ゲルでカーボン表面を薄膜状覆った構造に制御することで、 V_2O_5 ゲル中でのリチウムイオンの輸送が反応を律速せず、 100 A g^{-1} という10秒程度で充放電が完了するような非常に大きな電流密度においても容量減少がほとんど見られないなど、高い出力特性を示すことを述べた。さらに、そういった薄膜の本来の性能を引き出すためにはミクロンオーダーの大きな細孔を電極中に有している必要があることを示した。比較的大きな細孔を有する多孔質構造とすることで、電極中に含浸した電解液の高いリチウムイオン輸送能により電極中のリチウムイオンの拡散が速やかになったものと推測されることを述べた。

第3章以降では、 V_2O_5 ゲルを用いて達成したような微細構造を、ナノシートを用いた簡便な液相プロセスによって実現させることを試みた。第3章では四チタン酸またはその熱処理によって得られる八チタン酸を対象として、そのナノシートと種々の炭素材料とを簡便な液相プロセスによって複合化させることで得られる複合体の微細構造制御を行った。まず四チタン酸塩ならびに八チタン酸の粉末のリチウム電池電極特性を初めて明らかにした。四チタン酸塩、八チタン酸はどちらもチタン原子の半分以上が充放電に寄与した可逆容量を示した。四チタン酸は針状結晶であるが、その軸方向が固体内でのリチウムイオンの支配的な拡散方向であり、その拡散は固体内での水和水量に強く影響されることを明らかにした。

次に四チタン酸の剥離によって四チタン酸ナノシートを得て、その再積層体のリチウム電池電極特性を評価した。厚く剥がした四チタン酸ナノシートの熱処理で八チタン酸の結晶構造を有するナノシートが得られることを明らかにした。また得られた八チタン酸ナノシート再積層体は八チタン酸粉末より反応電位が下がり、また大きな容量を示すという電極特性をしめすことを明らかにした。

この四チタン酸ナノシートとカーボンファイバーを V_2O_5 ゲルの場合と同程度の比較的大きな重量比で混合、複合化することで、酸化物ナノシート再積層体電極を多孔質化できることを示した。またカーボンナノチューブと複合化を行うと、ナノシートの層間にカーボンナノチューブを取り込み微細に混合することを述べ、また得られた複合体の電子電導率を示した。さらにカーボンファイバーを50 wt.%、カーボンナノチューブを10 wt.%含有するチタン酸ナノシート積層体複合化電極を作製したところ 160 mAh g^{-1} という容量を示しそれが200秒足らずで充放電可能であるなど、通常の粉体と比較して10倍程度の出力を示すなど優れた出力特性を示すことを述べた。これはカーボンファイバーとカーボンナノチューブによる階層的な電子導電性の付与、及び電極中での高速なリチウムイオン輸送を可能にする多孔構造を実現したことによるものである。またナノシートを用いた簡便な液相プロセスによってそのような微細構造制御が可能であることを示した。同時にナノシート

自体が優れた出力特性を示す電極材料であり、その特性を引き出すような電極微細構造制御を行うことで優れた出力特性を示す電極材料を得ることができることを示した。

第4章ではレピドクロサイト型チタン酸ナノシート再積層体とグラフェンシート積層体という二種類の二次元ナノ粒子の再積層体それぞれの電極特性と、それらを簡便な液相プロセスによって微細に複合化させて得た複合再積層体の電極特性を調べた。グラフェンシート積層体電極は金属リチウム電位付近で 1440 mAh g^{-1} という非常に大きな容量を示したが充放電サイクルにともなって不規則に容量が増減を繰り返しながら容量が徐々に減少するという不安定な特性を示したのに対して、複合再積層体電極は不安定な挙動や顕著な充放電サイクルに伴う容量の減少が抑えられ、 860 mAh g^{-1} 程度のグラファイトの容量の二倍を超える非常に大きな容量を保持するなど良好な電極特性を示した。二種類のナノシートを微細に複合化させて得た新奇材料はその混合比によって電極特性の制御が可能であることを示した。またナノシートを原料として用いることで、そのような新奇材料の合成が非常に簡易的なプロセスで達成されることを示した。

第5章においては、骨格構造を有する多孔質カーボンの内壁にナノシートを堆積させ薄膜を形成することで、小さな拡散距離、高い電子導電性、高表面積、電極中でのすみやかなリチウムイオンの輸送すべてを満たすような電極の作製を試みた。まず構造設計指針を得るために Layer-by-Layer 積層法で堆積させたマンガン酸ナノシート極薄膜の電極特性を評価した。積層回数が小さく 10 nm 以下の厚さの極薄膜では非常に高い反応性を示したが、厚さが 10 nm を超えると反応性が小さくなり電極特性が通常の粉体に近づいていく挙動を観察した。次に Layer-by-Layer 積層法を導電性多孔質カーボンへ適応させ、その内壁に 10 nm 以下の薄膜状にマンガン酸ナノシートを形成させることを試みた。プロセスを適性化することでこのような構造を有する複合体電極を得ることに成功したが、複合体作成時に用いた高分子の残存などの理由で出力特性はさほど優れたものではなかった。ナノシートを用いた液相プロセスで複合体の基本構造を形成した後にナノシートを他の物質に変換する方法についても検討を行った。

第6章においては、種々の二次元サイズ、積層方法および厚さを有するチタン酸ナノシートの積層薄膜を作製し、その電極特性を評価することでナノシート自体が持つ特性を明らかにした。四チタン酸ナノシートの面内方向のリチウムイオンの拡散係数を $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もった。四チタン酸ナノシートは面内に優れたリチウムイオンの輸送能を持つことを明らかにした。また、ナノシート面と鉛直方向への拡散係数は $6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もった。四チタン酸ナノシートからなる薄膜電極において面内方向と、ナノシート面に対しての鉛直方向との間に 5000 倍もの著しく大きな異方性が確認された。本章で見積もった拡散係数を利用することで、ナノシートを用いた電極を設計する上で、容量をどの程度の高出力条件まで保持できるかという目的の性能に対してナノシート積層膜の最適な厚さを求めることが可能となった。

第7章では全体のまとめを述べた。第5章で用いたような積層プロセスはより薄く、より二次元サイズの小さなナノシートを用いることにより積層回数によってナノシートの積層薄膜の厚さを1 nmのオーダーで制御できる可能性を持っている。二次元ナノ粒子はこのように極薄デバイスや極小デバイスの作製時に有効な手法である。こういったデバイスの設計を行うにあたり、高出力条件下における容量保持率など求める出力特性に対して、電極重量あたりの容量を最大にしたい場合には、電極膜の厚さには最適値が存在する。本研究によって見積もられた拡散係数を用い、構造モデルまたは数学的モデルを用いたシミュレーションを行うことでその最適値を求めることができる。 V_2O_5 ゲル及びナノシートを用いた液相プロセスはその精密な実現を可能にする有力な手法であることを示した。このように本研究で用いた二次元ナノ粒子を用いるプロセスは、社会的要求が高まっている高出力リチウムイオン電池用電極材料の開発において重要な指針を示すものであると言える。また、今後はマグネシウムイオン二次電池や、ナノシートの積層による極薄全固体蓄電デバイスへの展開が期待され、そういった方向での研究開発を進めていく予定である。