



次世代リチウムイオン二次電池材料の評価と製造プロセスに関する研究開発

柳田, 昌宏

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2019-09-25

(Date of Publication)

2021-09-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7603号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007603>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

次世代リチウムイオン二次電池材料の
評価と製造プロセスに関する研究開発

2019年7月

神戸大学大学院工学研究科

柳田昌宏

目 次

第 1 章 緒論	1
1.1. 概論	1
1.2. リチウムイオン二次電池の構成	3
1.3. 次世代負極材料の開発	6
1.4. 次世代正極材料の開発	14
1.5. LIB の安全性	16
1.6. 本研究の目的と本論文の構成	18
参考文献	
第 2 章 高容量シリコン系負極/酸化物正極の安全性の評価	21
2.1. 緒言	21
2.2. 実験	21
2.2.1 抵抗率測定用活物質層の作製	21
2.2.2 リチウムドープ処理	22
2.2.3 電気抵抗率の測定	22
2.2.4 コインセルと 1Ah 級アルミラミネートセルの電極作製	23
2.2.5 コインセルと 1Ah 級ラミネートセルの作製	23
2.2.6 コインセルと 1Ah 級ラミネートセルの電池性能測定と抵抗測定	24
2.2.7 安全性評価	25
2.3. 結果と考察	25
2.3.1 条件の異なる活物質層の抵抗測定の比較	25
2.3.2 コインセルによる電池特性	28
2.3.3 1Ah 級アルミラミネートセルの釘刺し試験による安全性評価	30

2.4. 結論	33
参考文献	
第3章 Li プレドーピング不要な高容量	
シリコン系負極/酸化物正極の開発	35
3.1. 緒言	35
3.2. 実験	36
3.2.1 電極と電池の作製	36
3.2.2 電気化学的測定	37
3.2.3 安全性評価	37
3.3. 結果と考察	38
3.3.1 SiO-Si/LR-NMC それぞれの不可逆容量を用いた電池設計	38
3.3.2 SiO-Si/LR-NMC セルの電気化学的性能	47
3.3.3 Si/LR-NMC セルの安全性能	58
3.3.4 SiO-Si/LR-NMC セルの応用	60
3.4. 結論	61
参考文献	
第4章 環境負荷の少ない酸化物正極の製造方法の開発	64
4.1. 緒言	64
4.2. 実験	64
4.2.1 電極と電池の作製	64
4.2.2 電池の電気化学的などの測定	65
4.3. 結果と考察	65
4.3.1 PCT による NCA 粒子表面の変化	65

4.3.2 PCTによる電池特性への影響	70
4.4. 結論	78
参考文献	
第5章 結論	80
発表論文	
謝辞	

第1章 緒論

1.1. 概論

現在の社会生活の中で電気は最も便利なエネルギーであり、電気が現代の社会生活を支えてきたと言っても過言ではない。日本での電気エネルギーは、主に水力発電、火力発電、そして原子力発電によって生産されている。日本の火力発電は、輸入された石油・石炭・天然ガスなどの化石燃料を燃料にしている。この化石燃料の有効利用の観点から、1980年代から通商産業省（現在の経済産業省）において省エネルギー技術の研究開発「新型電池電力貯蔵システムの開発」として進められ、その中で、当初は電力の負荷平準化を目的として電力系統接続の大型用途に向けた二次電池技術の研究開発がはじめられた¹⁾。

近年、化石燃料による発電は、地球温暖化の原因と言われている二酸化炭素を発生させているので、将来に向けた地球温暖化対策として二酸化炭素発生の抑制が急務である。電気エネルギーに依存する社会において、二酸化炭素を排出抑制するためには、二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーによる発電技術の開発とともに、電気エネルギーを有効に活用して二酸化炭素を排出抑制する技術の研究開発が重要な課題である。すなわち、電池技術開発は、発電が不安定な再生可能エネルギーを電力系統に接続させるとともに、負荷平準化のように電気エネルギーの有効利用を社会生活に取り込む方策として重要視されている。

一方、内燃機関による交通輸送手段（例えば、自動車、バス、トラック）も多くの二酸化炭素を排出している。内燃機関からの二酸化炭素排出の抑制手段として、(1)内燃機関の燃料を再生可能エネルギー由来の燃料に変換、(2)内燃機関を電気モータに置換、(3)内燃機関の効率向上、などの方法がある。(2)(3)の手段では電気エネルギーを用いるが、日本の発電電力の構成比率から、(2)では排出抑制効果があまり上がらない。そのため、(3)の目的のために加速・減速時に電気モータ等を利用するハイブリッド車をもっとも有利な選択肢のひとつであると考えられ、二酸化炭素排出抑制の手段の一つとして、我が国でも、高エネルギー密度で自動車に搭載可能な各種二次電池の技術開発が進められてきた。Fig.1-1に可搬型二次電池の技術開発を示す。可搬型二次電池は、高エネルギー密度化（コンパクト化、軽量化）に向かって開発が進められていることが分かる。

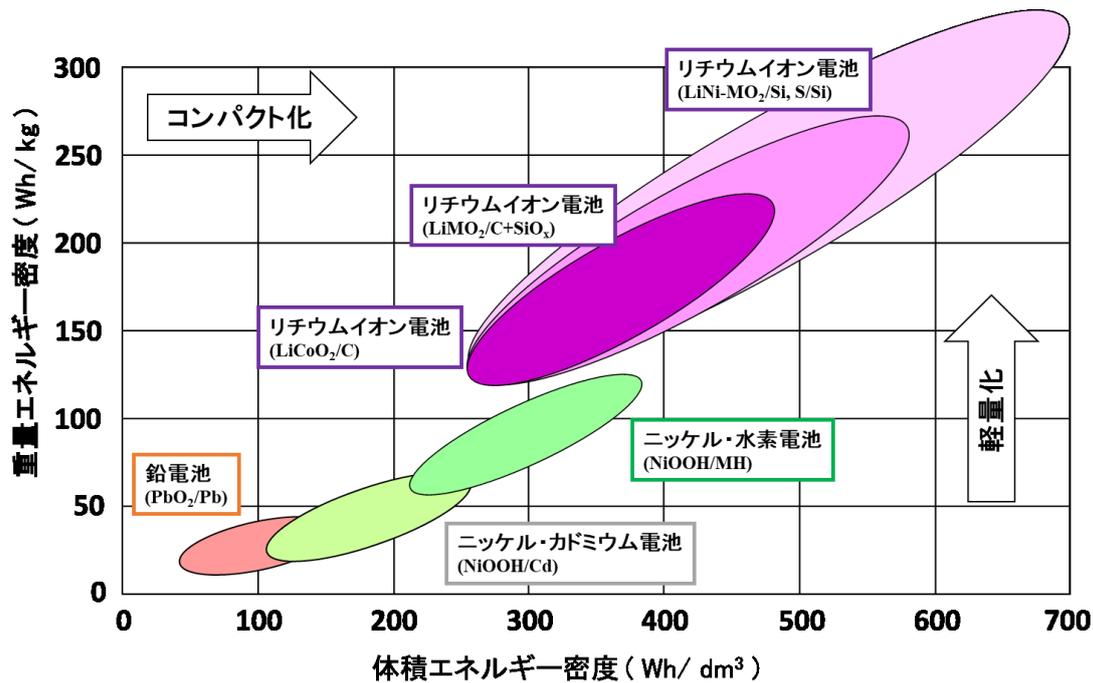


Figure 1-1. Development of rechargeable batteries.

ここで、二次電池の研究開発の進展について、最近注目されているリチウムを用いる電池について眺めてみる。まず、1960年代、金属リチウムのエネルギー密度の大きさから、研究開発が進められ、1980年代に金属リチウムを用いた二次電池の商品化が進められた。しかし、金属リチウムに由来する発火や発熱などの事故が問題となった^{2,3,4}。このため、金属リチウムの代替となる材料開発の研究が進められ、1991年に、金属リチウムを用いる必要のない、より安全性の高いリチウムイオン二次電池が商品化された。そして現在、さらに高エネルギー密度化が求められて研究開発が進められている。このように二次電池の研究開発は、材料開発、実証（評価）、製造を繰り返して進んでいる。そして、この中で性能と同時に忘れてならないのが安全である。

そこで本論文では、「性能」と「安全」の観点から、次世代リチウムイオン二次電池材料について、その評価や製造プロセスについて提案する。あわせて、それらを可能にした周辺技術の進展や相互関係などについても報告する。

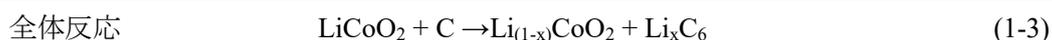
1.2. リチウムイオン二次電池の構成

リチウムイオン二次電池 (Lithium-ion battery、以降 LIB と略す) は、1987 年に吉野らによって発明され⁵、1991 年に我が国のソニーと旭化成において商品化された。LIB は、単電池で 3.6V 以上の起電力を有し、金属リチウムを用いてない安全な電池として、携帯機器の電源として採用されると、性能が優れていたことから、携帯電話の主流な電源となって、今日に至るまで携帯電話の普及を牽引してきた。そして、現代の ICT(Information and Communication Technology) 社会の構築の中で、ノート型 PC やスマートフォンに代表されるモバイルデバイスの電源として必要不可欠なものとなっている。

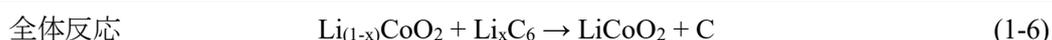
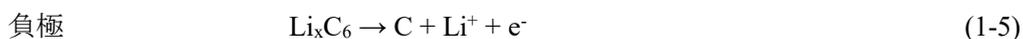
商品化当時の LIB の頃から、その基本的な構成として、正極にコバルト酸リチウム (LiCoO₂)等の層状酸化物、負極にグラファイトに代表される炭素系材料、そして電解質にエチレンカーボネート(EC)系電解液が用いられた。その基本構成を Fig.1-2 に示す。

LIB が、これまでの金属リチウムを用いた電池と大きく異なるのは、正極に最初からリチウムが含有されていることである。このリチウムのイオンの移動により、下記(1-1)から(1-6)の反応式で示されるように充電および放電時の電池反応が進行し、二次電池として動作する。金属リチウムを使用する必要が無いため、安全な電池を構成している。

充電時の電池反応



放電時の電池反応



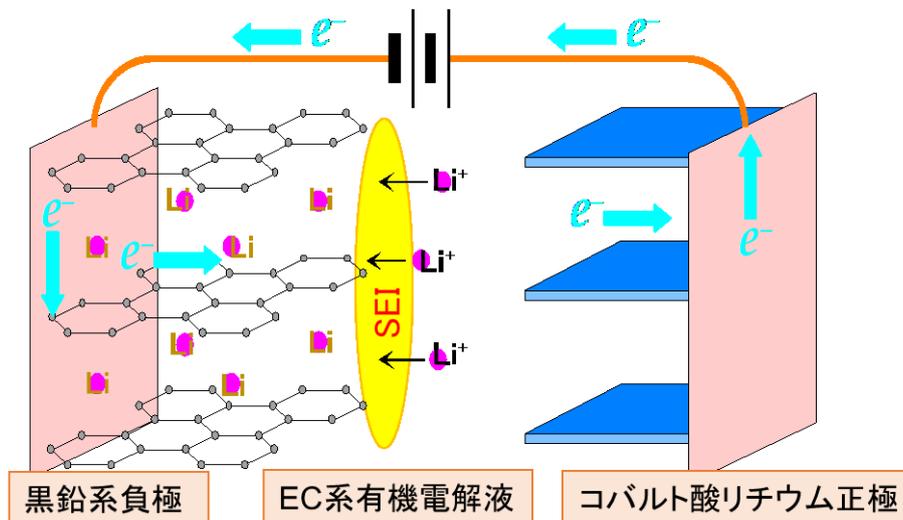


Figure 1-2. Schematic of the principle of the lithium-ion battery (at charging).

LIBは、理論的には、正極活物質、電解質、負極活物質の3つの構成部材からなる。しかし、実際のLIBは、これら各々の構成部材について、それぞれが多くの材料と組み合わせることにより実用上の構成部材である電極や電解液として用いられる。電極の場合は、正極・負極でそれぞれ異なる活物質、導電助剤、結着剤（バインダー）、増粘剤、集電体などを組み合わせて種々の工程を経て製造される。（Fig. 1-3）電解質の場合は、複数の有機溶媒に電解質を溶解させた有機電解液に、性能劣化を抑える複数の添加剤を加えて電解液として用いられている。このようにLIBでは、多くの材料を組み合わせ、それぞれ性能を引き出すことにより、最終的に電池としての性能を発現している。また、各々の材料の特性を引き出すための製造プロセス、そしてそれを正しく評価する技術が重要となる。すなわち、傑出した材料の出現とともに、それを支える多くの周辺材料技術の向上、製造プロセスの向上、そして、それらをうまく組み合わせる、このようにしてはじめて実用的な電池の性能向上へと繋がる。

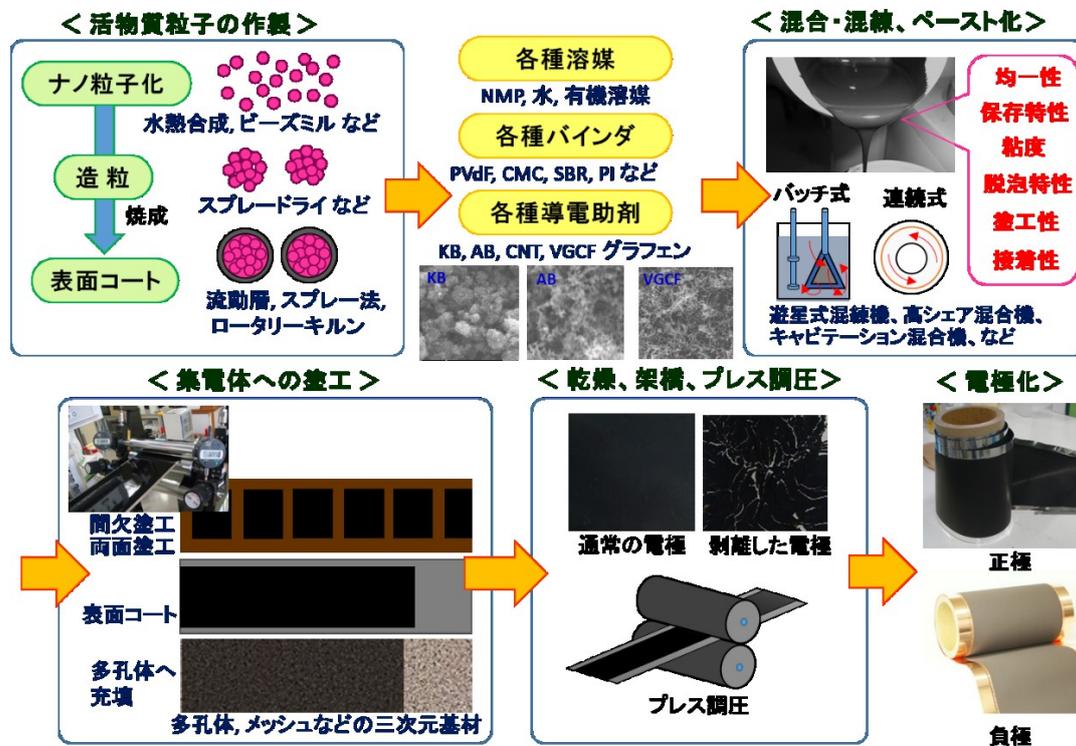


Figure 1-3. Manufacturing process of LIB electrodes.

1.3. 次世代負極材料の開発

LIB には、従来負極材料としてグラファイトが用いられている。グラファイトは、LIB 発明時から、特性や価格的に優れた材料として、長く使われてきた。そのため、LIB の使用上の制限や電池設計上の制限のいくつかは、グラファイトに由来し、以下のようなものがある。

1. 表面に SEI（固体電解質相）を生成して電解液中で安定に動作するので、この SEI を生成するのに使用開始時に電解液中にエチレンカーボネート(EC)が必要である。
2. 60°C以上の高温では、SEI が分解するので性能が劣化する。(Fig. 1-4)
3. 低温時の充電ではグラファイト内でのリチウムの拡散が遅くなるため、低温では性能が低下する。(Fig. 1-4) さらに拡散が追いつかない場合、リチウムがデンドライト (dendrite, 樹枝状晶) として析出し、劣化する。(Fig. 1-5) (これにより電池内で短絡が生じる危険性があるため、実用的にはサブミクロンの微多孔を有するセパレータを使用する)

このように、グラファイトは、組み合わせる構成材料、使用温度や保管温度、そして安全性に制約を加えている。

このため次世代負極活物質材料には、エネルギー密度の改善のために、その指標となる電気容量の向上はもとより、そして動作温度範囲の拡大、安全性の向上などが求められている。Fig. 1-6 に次世代負極活物質材料として高エネルギー密度化が可能な合金系の元素および化合物の単位質量当たりおよび単位体積当たりの理論容量を、現行のグラファイト (C₆) とともに示す。この中で、Si は、理論容量が 4200 mAh/g と、グラファイトの 372 mAh/g に比べて、非常に高く、そしてその資源が豊富なことから、特に注目されている。

本論文では、次世代 LIB の負極材料として、この大きな理論容量を有する Si に着目し、研究開発を進めた。

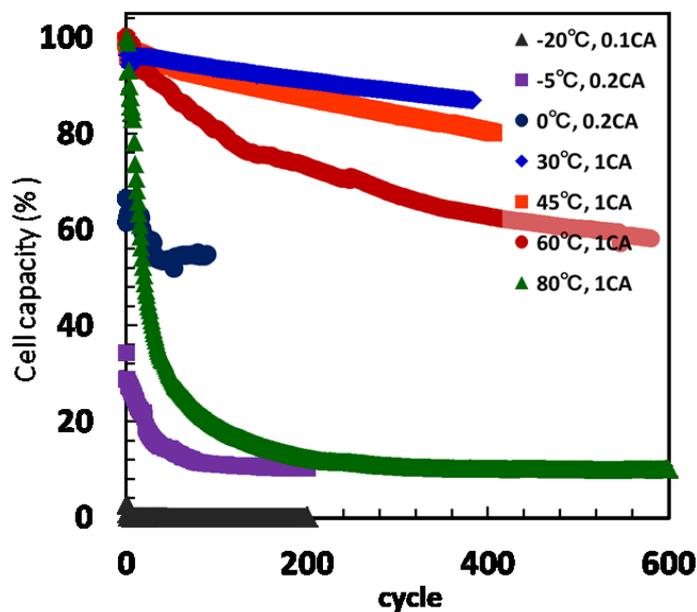


Figure 1-4. Cycle test of LiFePO₄/Graphite cell at -20 to 80°C.

1.5 mAh/cell, 2-4 V cut off, N/P=1.1

Cathode: LiFePO₄ : Acrylic binder : Active Carbon Fiber (ACF) : Vapor Grown Carbon Fiber (VGCF) : Ketjen black (KB) = 89: 5 : 3 : 1.5 : 1.5 (wt.%), CC-Al foil,
Capacity : 1.5mAh/cm², dried at 160°C for 12h.

Anode: Graphite : Acrylic : VGCF : Acetylene black (AB) = 93.5 : 4 : 0.7 : 1.8 (wt.%),
Cu foil, Capacity : 1.7mAh/cm², dried at 160°C for 12h.

Electrolyte: 1M LiPF₆, EC : DEC = 1 : 1 vol, +VC 1wt.%,

Separator: Glass nonwoven fabric (350 μm)

Cell type: 2032-type coin cell



Figure 1-5. Lithium deposition on the glass separator at -5°C after cycle test in Fig.1-4.

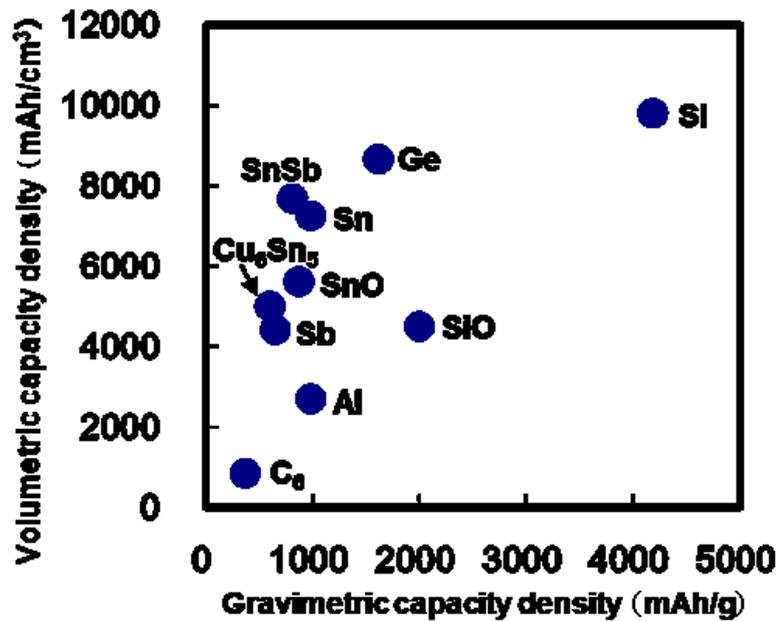


Figure 1-6. Theoretical capacities of various anode materials for LIB.

Fig. 1-7 に次世代負極活物質材料の Li 吸蔵（挿入）時の体積変化を示す。現行材料のグラファイトが Li 吸蔵時に 1.1 倍膨張するのに対し、Si は 4.0 倍膨張する。Si の魅力的な電気容量と対照的に大きな体積変化が実用上の問題となる。この充放電に伴う Li の挿入脱離による Si の大きな体積変化により、Si 自体が破壊し、集電体から剥離してしまう。そのため Si 負極を用いた充放電試験では、サイクル性能が低下することが知られていた。

Si の体積変化による破壊・剥離を抑えるために、周辺技術について

1. 結着力の高いバインダーの探索・開発
2. 高強度な集電体の探索・開発
3. Si の粒子サイズの最適化

を行った。

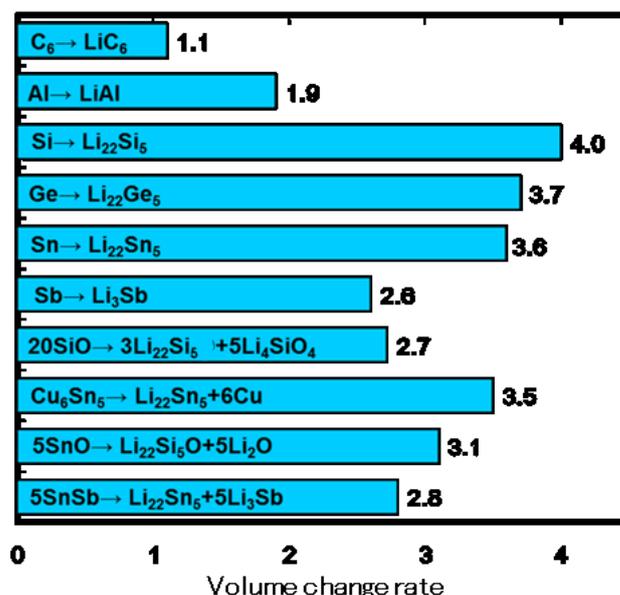


Figure 1-7. Theoretical volume change at Li insertion reaction of various anode materials for LIB.

まず、バインダーにおいて、探索された材料は、高分子中で最高レベルの機械的および化学的性質を持つポリイミド(PD)バインダーである。従来のバインダーと PI バインダーを用いたサイクル特性における放電容量の劣化を Fig. 1-8 に示す。劣化傾向を比較しやすくするために、Si にグラファイトを混合し、体積膨張を抑制した負極を用いた。従来用いられているポリフッ化ビニリデン(PVdF)バインダーやスチレン・ブタジエンゴム(SBR)バインダーは、すぐ劣化して容量が大きく低下した。これに対して、PI バインダーは、容量があまり落ちず、性能が維持出来ることが分かった。ただ、PI バインダーはその接着強度を発現させるために他のバインダーより 100°C以上高い 250°C以上の熱処理が必要であり、現状の製造設備に対する今後の PI バインダーの開発課題とされた。

次に、負極活物質材料である Si 粒径の最適化について検討を行った。同じ純度のメジアン径の異なる Si 粒子を用いて、探索された PI バインダーを用いて、同じ組成比で電極を作製し、コインセルでサイクル特性の測定を行った。その結果を Fig. 1-9 に示す。粒子サイズの大きなものほど放電容量の低下が大きいことが分かる。粒径の最も小さいメジアン径 $D_{50} = 2 \mu m$ のものが放電容量の低下が最も少なかったため、この Si 粒径について開発を進めた。粒径がさらに小さい Si 粒子では、粒径が 150nm 以下だと破壊しないことが報告されており⁶、Si のナノ粒子、ナノワイヤ、ナノコンポジットでの性能向上が多く報告されている^{7,8,9}。しかし、Si は粒子サイズがサブミクロンになると水や酸素と反応し

やすくなることが知られており、それ以外にも、一般にナノ材料は製造コストが高く、見掛け密度が小さく、粉塵が発生しやすく取り扱いづらくなる上に、比表面積が大きくなるためスラリーを調製する際のバインダー量が多く必要になるなど、実用上の問題が増えるので¹⁰、本研究開発ではナノサイズの Si 粒子は対象としなかった。

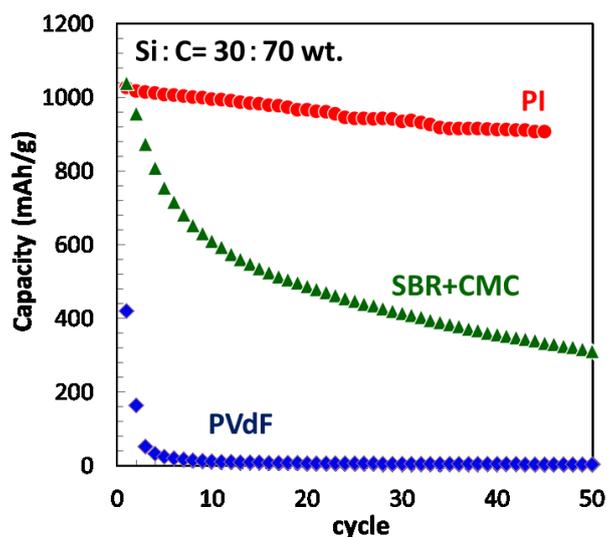


Figure 1-8. Cycle test of Si containing anode with various binder.

0 - 1 V cut off, 30°C, 0.2C-rate

Anode active material: Si : carbon= 30 : 70 (wt.%) (Ball Milled under 50G for 1h)

Anode: active material: binder : KB : VGCF = 85 : 10 : 2 : 3 (wt.%)

Counter electrode: Li foil,

Binder: Polyimide (PI),

Styrene-butadiene rubber (SBR)+ Carboxymethylcellulose (CMC),

PolyVinylidene DiFluoride (PVdF)

Current collector: Cu foil (t40 μm)

Electrolyte: 1M LiPF₆, EC : DEC = 1 : 1 vol, +VC 1wt.%

Separator glass filter (GA-100)

Cell type: 2032-type coin cell

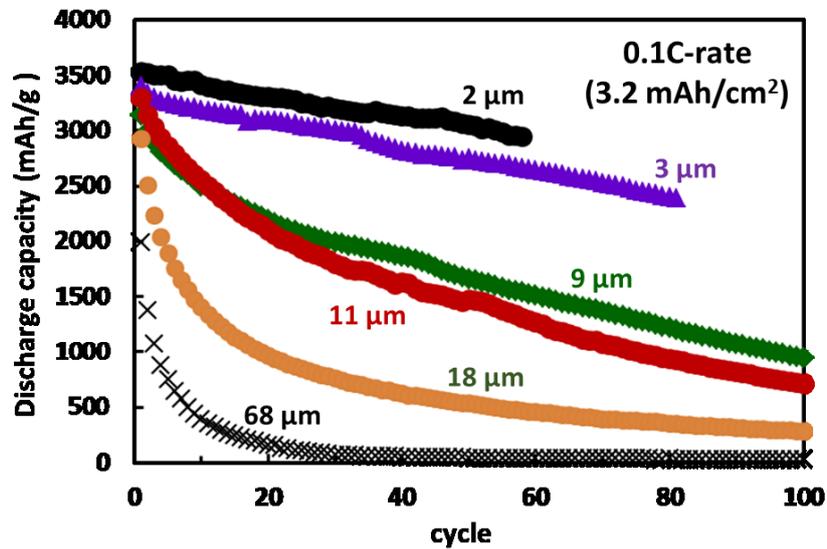


Figure 1-9. Cycle test of Si anode with various Si diameters.

0.01 - 1 V cut off, 30°C, 0.2C-rate

Anode: Si : PI-binder : AB : VGCF = 78 : 18 : 1 : 3 (wt.%), 3.2mAh/cm²,

Counter electrode: Li foil,

Binder: Polyimide (PI), Heat treatment at 300°C,

Current collector: Ni plated steel foil (t10 μm),

Electrolyte: 1M LiPF₆, EC : DEC = 1 : 1 vol, +VC 1wt.%,

Separator: PP/PE/PP film (t20μm) + glass filter (GA-100),

Cell type: 2032-type coin cell.

次に、次世代 LIB に向けての周辺材料開発として、セルの大型化の検討のための構成材料の探索として集電体の探索を行った。先に見いだした PI バインダーを用いて、同様にして活物質を塗工した負極を用い、電極面積がコインセルの約 4 倍の 4 cm^2 であるアルミニウムラミネートセルを作製し、充放電試験を行った。その結果、Fig. 1-10 に示すような従来の集電体である圧延銅箔 (厚み $20\mu\text{m}$) が波打ち、活物質が剥離しかけているのが認められた。これは Si の体積変化にバインダーは追従したが、集電体である銅箔が引き伸ばされたが、縮むことが出来ずに波打ったと考えられた。集電体の凹凸発生は、電極間の距離を変えるとともに凸部に面圧が集中し、電極間の短絡を招く可能性があるため、集電体の探索・開発は重要である。集電体を単に厚くすると強度は増すが、重量も増すためエネルギー密度が改善できない。そのため従来材とは異なる材料の探索を進めた。近年の圧延技術の高度化に伴い、厚さ $10\mu\text{m}$ のステンレス鋼箔や Ni メッキ鋼箔の薄膜を見だし、これを集電体として適用したところ Fig. 1-10 に示すように凹凸を生じることなく問題なく利用できることが分かった^{11,12,13,14}。集電体の特性として、強度特性以外の熱伝導、電子伝導特性については、ともに銅箔 > Ni メッキ鋼箔 > ステンレス鋼箔の順に優れていることを考慮すると、Ni メッキ鋼箔がステンレス箔より優れていると考えられた。ただ、Ni メッキ鋼箔は、電池内で電解液中に異種金属が露出するメッキ端面を暴露することによる溶解を心配したが、50 回充放電試験ではステンレス鋼箔と比べて、サイクル特性などに顕著な劣化は認められなかった。

以上の周辺材料を組み合わせて作製した Si 系負極を用いた電池は、温度が $-55\sim 80^\circ\text{C}$ でも急激な劣化が認められず、広い温度特性を有することが分かった¹¹。(Figs.3-10, 3-11) さらに、Si 系負極を用いた場合、電解液にエチレンカーボネートが必要ないことも確認できた¹³。

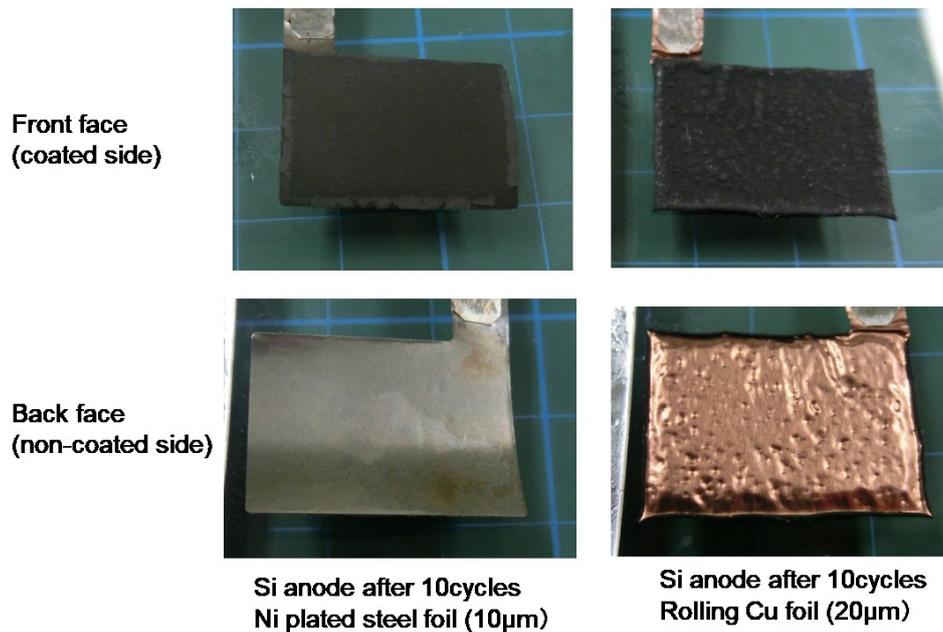


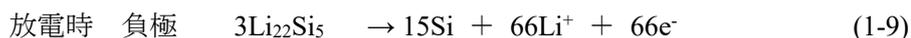
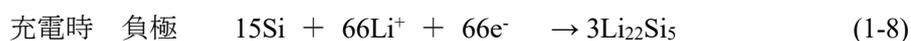
Figure 1-9. Photos of Si anode used Ni plated steel (left-hand) and rolling Cu (right-hand) (after 10cycles). Capacity density : 6mAh/cm².

Due to volume change of Si active materil with charging - discharging cycle, Cu was rippled.

Si系負極活物質としてSiOがある。Fig.1-7から、SiOの体積変化はSiに比べて小さいので、構成材料の開発を進めるうえで有利だと考えられる。しかし、SiOは不可逆容量という別の問題を有している^{11,15}。SiOは、実際の電池反応の前に、下記に示される不均化反応を伴う。



電池反応



すなわち、充放電試験の第1回目充電時に式(1-7)及び式(1-8)が生じ、放電時に式(1-9)が生じる。この不均化反応により生成するLi₄SiO₄は活物質として動作しないので、理論上、SiOの質量の約50 wt.%が反応できない容量、すなわち不可逆容量になると推定される。重要な

ことは、SiO は不可逆容量分の Li とまず反応させることにより、初めて SiO を活物質として利用出来るようになる。Si 系材料では、この不可逆容量を相殺するリチウムプレドーピング技術がある。これは必要な Li を事前電極に導入する技術で、(1)電極に金属リチウムを直接貼り付け、(2)電気化学的にリチウムドーピング、(3)電極調製時に機械的にリチウム源を練り込む、などが考えられる。(1)(3)は金属リチウムを直接扱う必要があり、(2)は一度電池の形態を組み立てる必要がある。いずれも別操作となるので、製造プロセスとして煩雑になる。

1.4. 次世代正極材料の開発

LIB 正極材料として、当初開発された LiCoO₂ はリチウムイオンの供給源としての働きとともに、リチウムが電気化学的に可逆的に脱離挿入できる材料として用いられた。リチウム供給源の役割を兼ねて、現在も遷移金属元素のリチウム含有酸化物が主体的に開発され、LiCoO₂ 以外の製品として多く用いられている。

日本での正極材料の開発方向は、高容量化と高電圧化を目指している¹⁶。そして、大量に電極を使用する分野では、経済的に価格の不安定な Co の使用量は減らしたいと考えられている。その中で有望な代替材料として、リチウムに富む層状酸化物^{17,18}

($x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$ (M = Mn, Ni, Co など)、LR-NMC と略す、200~mAh/g) や、層状酸化物の Li(Ni,Co,Mn)O₂ (Ni:Co:Mn = 1:1:1, 5:2:3, 6:2:2 など) がある。いずれの材料もリチウムを含有させるために、リチウム塩を加えて焼成して作製している。そのため、生成物の活物質は余剰な Li₂O 等のアルカリ成分を含んでいる。これらのアルカリ成分は吸湿性に優れ、そして吸湿とともに性能劣化が進むことがよく知られているので、高容量正極材料の取り扱いを難しくしている。また、LR-NMC は、特に高容量が期待できるが、第 1 回目の充放電を高電位で繰り返す事前処理が必要であることと、大きな不可逆容量を有することが電池設計を進める際には考慮する必要がある。

正極活物質が水分に弱いことから、その製造工程は、概ね、

- (1) 所定量の正極用活物質、導電助剤としてのアセチレンブラック (AB)、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、有機溶媒 (N-メチル-2-ピロリドン (N-methylpyrrolidone、NMP)) を用いて均一に混合分散させ、スラリーを調製する。
- (2) このスラリーを極薄いアルミニウム箔の集電体上に均一に塗工し、乾燥させる。
- (3) 乾燥した正極を金属製ロールプレスで調圧する。

(4) 電池に組み込む前に、昇温して真空乾燥し完全に水分を除去する。

(5) 極低露点に乾燥した雰囲気ですら電池を組み立てる。

とされている。

有機溶媒は、(1)のスラリー調製時に使用し、(2)で蒸発・回収される。現在製造時に使用されている NMP は、環境負荷が高い、人体への影響が大きいとして、欧州 (EU) の規制法令で規制対象物質候補となった。そのため、分散溶媒を環境負荷の少ない水に変更することが急務とされている。これまで正極の塗工工程において、有機溶剤を使用していたので、遷移金属元素のリチウム含有酸化物の活物質の塩基性は、あまり問題にならなかった¹⁸。しかし、水系スラリーに変更する場合、調製時に塩基性を呈し、集電体のアルミニウム箔を溶解する可能性がある。このため集電箔の耐塩基性を向上させるために材質の変更や耐食性被覆の実施が検討されているが^{19,20,21}、コスト高になってしまう。もう一方として、塩基性スラリーを無機酸などで中和する方法が試みられているが、強酸なので添加量のコントロールがむづかしく、さらに、中和した後の物質は、スラリー内に残留するので電池性能への影響を検証する必要がある。

また、正極の従来バインダーである PVdF は、Fig.1-10 に示すように、60°Cでの高温サイクル試験で劣化することが確認されたため、グラファイトが代替され、使用温度域の拡大とともに高温特性に優れたアクリル系や PI バインダーに置き換える必要がある。

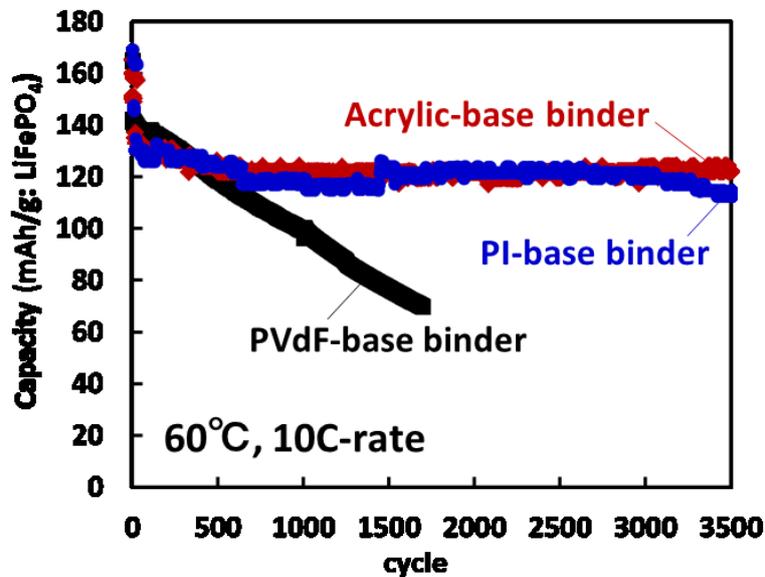


Figure 1-10. Cycle test of LiFePO₄ cathode using various binder.

2 - 4 V cut off, 60°C, 10C-rate

Cathode: LiFePO₄ : binder : Active carbon : KB : VGCF = 89 : 5 : 3 : 1.5 : 1.5 (wt.%), 1.1 mAh/cm²,

Anode: SiO : PI-binder : KB : VGCF = 79 : 18 : 1.5 : 1.5 (wt.%), 2.8 mAh/cm²,

Binder: PVdF-base, Polyimide(PI)-base, Acrylic-base,

Electrolyte: 1M LiPF₆, EC : DEC = 1 : 1 vol, +VC 1wt.%,

Separator: glass filter (GA-100),

Cell type: 2032-type coin cell.

1.5. LIBの安全性

LIBの安全性といえば、発火事故がすぐ思い起こされるように、熱的な評価が重要である。電池の個々の構成部材の熱的な試験方法には、一般的な熱重量示差熱分析 (TG-DTA) や示差走査熱量測定 (DSC) が用いられる。しかし、LIBは一つにまとまっているので構成材料相互の影響が大きく、全電池での試験を行う必要がある。すなわち Fig.1-11 に示すように、従来 LIB の場合、特に構成材料相互での発熱反応が 100°C前後から 300°Cにかけて順次想定されるからである。何らかの発熱原因がきっかけになり、反応が順次連続して生じると、いわゆる熱暴走に繋がる^{22,23}。そのきっかけを内部短絡とした試験のひとつが釘刺し試験¹⁸である。外部から釘を挿入して強制的に内部短絡を生じさせて、短絡で発生したジュール熱を

きっかけに、引き続き熱暴走に進んだか否かを評価するものである。これは使用時の事故だけでなく、前述のような製造現場における製造プロセスに起因する製造時の欠陥、例えば、導電体の小片を混入等、も模擬している²²。この試験に際しては、各温度での反応のメカニズムを推測または理解することが重要で、いずれかの反応を阻止または減少させることで温度上昇を抑制し、次の反応に進まないようにすることが安全にする鍵となる。

高性能で高エネルギー密度の電池の開発は、すなわち高容量の電気エネルギーを小型化することである。そしてこれを安全に持ち運び、搭載して利用するためには、電池の構成材料のみならず、電池全体での本質的な安全を評価し、検証しておくことは必要不可欠なことである。

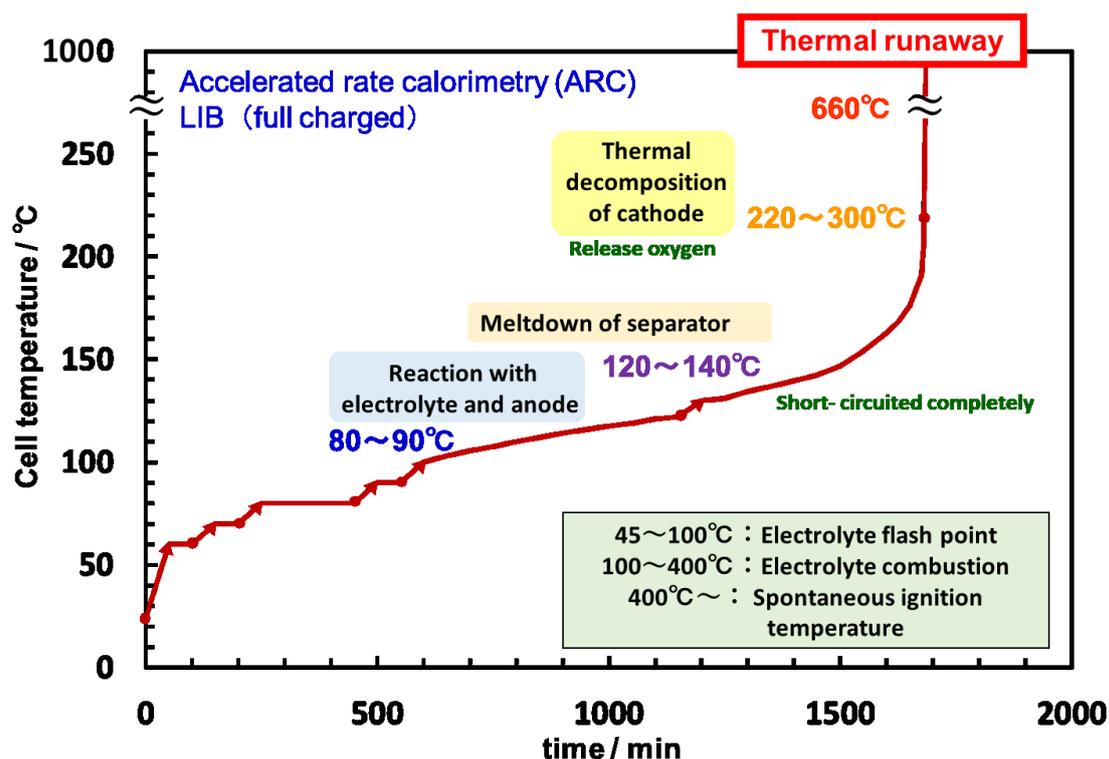


Figure 1-11 Mechanism of thermal runaway of LIBs.

1.6. 本研究の目的と本論文の構成

LIB は時代の要請もあり、その利用に拍車がかかり、生産量は大幅に増加している。さらに大型用途への利用が進む中で、次世代の高エネルギー密度 LIB への要求が高まっている。次世代高エネルギー密度 LIB は、様々な観点から研究開発が盛んに進められている。

そこで、本研究の目的は、「性能」と「安全」の観点から、次世代 LIB 材料に関して評価技術と製造プロセスを用いて、負極、正極についての設計や製造についての指針を得るものである。あわせて背景や今回の研究開発を可能にしたその周辺技術の進展について言及する。

本論文は上記の目的に沿った研究をまとめたもので、5 章から構成される。

第 1 章では、緒論として本研究の技術背景と現状技術を述べ、研究開発を進める上で必要な周辺技術の進展について説明し、本研究の目的を示した。

第 2 章では、高容量 Si 系負極/酸化物正極の安全性の評価として、次世代用負極の電極製造と電気抵抗の特性を評価し、その関連から実電池での安全性試験の結果との相関について考察を加え、安全な電極設計の指針を得た。

第 3 章では、Li プレドーピング不要な高容量 Si 系負極/酸化物正極の開発として、次世代用 Si 系負極・正極の各々が有する欠点である不可逆容量を評価した電極設計により、安全に相殺し合う製造プロセスを見だし、実電池での実証試験を行った。

第 4 章では、水系バインダーを用いた高容量酸化物正極の製造方法の開発として、次世代 Si 系負極の高温特性を有効に利用するために、次世代正極を従来の有機溶媒系バインダーから水系バインダーに変更するために中和プロセスを開発し、その電池性能を評価することにより、従来とほぼ同程度の性能が得られる環境負荷が少ない製造プロセスを開発した。

第 5 章では、総括として、本研究開発で得られた成果の総括を行った。

参考文献

1. M. Kamimoto, K. Nozaki, Y. Abe, K. Kaiho, and R. Shimada, *Oyobuturi*, **61**, 214–225 (1992).
2. K. Brandt, *Solid State Ionics*, **69**, 173–183 (1994).
3. D. Lin, Y. Liu, and Y. Cui, *Nature Nanotechnology*, **12**, 194–206 (2017).
4. D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller, and P. Dan, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1274–1279 (2000).
5. Akira Yoshino, Kenichi Sanechika, and Takayuki Nakajima, US4668595 (A), May 26, 1987.
6. X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, and J. Y. Huang, *ACS Nano*, **6**, 1522–1531 (2012).
7. A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, and G. Yushin, *Nature Materials*, **9**, 353–358 (2010).
8. H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, and Y. Cui, *Nature Nanotechnology*, **7**, 310–315 (2012).
9. M. Ge, J. Rong, X. Fang, and C. Zhou, *Nano Lett.*, **12**, 2318–2323 (2012).
10. D. Lin, Z. Lu, P.-C. Hsu, H. R. Lee, N. Liu, J. Zhao, H. Wang, C. Liu, and Y. Cui, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 2371–2376 (2015).
11. A. Yamano, M. Morishita, M. Yanagida, and T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1730–A1737 (2015).
12. A. Yamano, M. Morishita, H. Yamauchi, T. Nagakane, M. Ohji, A. Sakamoto, M. Yanagida, and T. Sakai, *Journal of Power Sources*, **292**, 31–38 (2015).
13. M. Morishita, T. Mukai, T. Sakamoto, M. Yanagida, and T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1311–A1318 (2013).
14. Y.-H. Liu et al., *Journal of Power Sources*, **304**, 9–14 (2016).
15. Miyuki T. et al., *Electrochemistry*, **80**, 401–404 (2012).
16. 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), *NEDO 二次電池技術開発ロードマップ2013 (Battery RM2013)*, (2013).
17. A. Ito, D. Li, Y. Ohsawa, and Y. Sato, *Journal of Power Sources*, **183**, 344–346 (2008).
18. K. Numata, C. Sakaki, and S. Yamanaka, *Chem. Lett.*, **26**, 725–726 (1997).
19. C.-C. Li, J.-T. Lee, and X.-W. Peng, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A809–A815 (2006).
20. I. Doberdò, N. Löffler, N. Laszczynski, D. Cericola, N. Penazzi, S. Bodoardo, G.-T. Kim, and S.

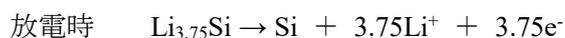
- Passerini, *Journal of Power Sources*, **248**, 1000–1006 (2014).
21. B. C. Church, D. T. Kaminski, and J. Jiang, *J Mater Sci*, **49**, 3234–3241 (2014).
22. Shin-ichi Tobishima and Jun-ichi Yamaki, *Journal of Power Sources*, **81–82**, 882–886 (1999).
23. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, and C. Chen , *Journal of Power Sources*, **208**, 210–224 (2012).

第2章 高容量シリコン系負極/酸化物正極の安全性の評価

2.1. 緒言

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、その高エネルギー密度から、携帯電話などの民生用機器から、電気自動車用まで、いろいろな用途の電源として用いられるようになってきた。そして利便性のため、従来に比べエネルギー密度、出力密度が向上してきた。一方で、LIB 自身や LIB 周辺機器を原因とする発熱や発火などの事故についても多く報じられている^{1,2}。今後さらに高エネルギー密度の材料の開発が進められる中、負極活物質として Si はそのエネルギー密度が現行のグラファイトの約 10 倍あり、次世代 LIB 用負極活物質として注目されている^{3,4}。このような新しい材料や新しい電池設計によって作製される電池の安全性の評価・検証は非常に重要なものになる^{5,6}。安全性試験には様々なものがあるが、ここでは、短絡試験の中で最も厳しい釘刺し試験を選択する⁵。

シリコン負極の電池反応は、



である^{7,8}。

この章では、高エネルギー密度が期待できるシリコン系負極/酸化物正極を用いて 1Ah 級のラミネート電池を設計・製作し、この電池で釘刺し試験を行って、安全性を評価した。あわせて試験結果を検証するためにシリコン系材料を用いて Li 含有量の異なる電極の抵抗率を測定した。これにより、電気抵抗の高いシリコン系活物質は、Li 含有により電気抵抗が下がるため、これまでの高電気抵抗の活物質を用いた場合の電極設計とは異なり、導電助剤を増やさずに製作した電極を用いて製作した電池が本質的に安全であることを実証した。

2.2. 実験

2.2.1. 抵抗率測定用活物質層の作製

Si 活物質層の作製のために、活物質として Si 粉末 (Elkem 社、Silgrain、e-Si シリーズ、粒径 $D_{50}=2 \mu\text{m}$ 、表面コーティングなし)、導電助剤としてアセチレンブラック (デンカ、デンカブラック、AB)、バインダーとしてポリイミドバインダ (宇部興産、ポリイミド、PI、溶媒 NMP) を用いて、Si:AB:PI=77:5:18 (wt.%) の割合で、N-メチル-2-ピロリドン (N-

methypyrrolidone、NMP) を溶媒として固形分比 30 wt.%となるよう調製し、自公転ミキサー (シンキー、泡取り練太郎) を用いて十分に混合し、活物質スラリーを作製した。この活物質スラリーをプレパレート用ガラス (松浪ガラス、厚み 1.0-1.2 mm) 上にワイヤーコータを用いて約 20 μm となるよう均一に塗工し、その後 300 $^{\circ}\text{C}$ 、12 時間真空下で熱処理を行った。得られた活物質層の電極寸法は、40 \times 26 mm、厚み約 20 μm であった。

2.2.2. リチウムドーブ処理

得られた活物質層に対し、Li の含有量が $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ を SOC=100%として、所定の SOC (20%、40%、60%、80%、100%) となるように極薄 Li 箔 (膜厚 10 μm) を活物質層に必要枚数を直接重ねて密着させた。これらを重ねたままアルミラミネート袋に入れ、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ビニレンカーボネート (VC)、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) からなる電解液 (キシダ化学、EC/DEC=1/1(v/v)、+VC ; 1wt.%添加、電解質 1M LiPF_6) を注入し、電解液中で保持できるようにして密封した。これを 60 $^{\circ}\text{C}$ に昇温して 4 日間放置した^{9,10,11}。(Fig. 2-1) その後開封して取り出し、表面に金属 Li が残っていないことを確認した。表面をジメチルカーボネート (キシダ化学、DMC) で洗浄し、活物質層の厚みを測定し、抵抗率測定用試料とした。

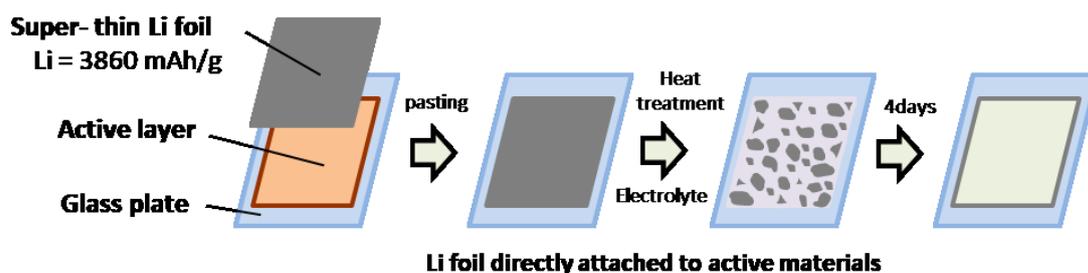


Figure 2-1. Li pre-doping procedure for Si active material layer

2.2.3. 電気抵抗率の測定

電気抵抗率の測定には、低抵抗率計 (三菱化学、Loresta-EP MCP-T360) を用い、4 端子 4 探針法、定電流印加方式で測定を行った。リチウムドーブした Si は水分と反応性が高いの

で、露点 -60°C 以下の極低露点環境で注意深く取り扱い、抵抗測定を行った。

2.2.4. コインセルと 1Ah 級アルミラミネートセルの電極作製

正極には、活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (Umicore 社、NMC)、導電助剤として AB と気相法炭素繊維 (昭和電工 VGCF-H, vapor grown carbon fiber, VGCF)、そしてバインダーとして polyvinylidene difluoride (Kureha Battery Materials Japan, PVdF #1120, PVdF) を用いて、 $\text{NMC} : \text{AB} : \text{VGCF} : \text{PVdF} = 91 : 3.3 : 0.7 : 5$ (wt.%) の割合で、NMP を溶媒として調製し、自公転ミキサー (シンキー製泡取り練太郎) を用いて十分に混合して、正極用活物質スラリーを作製した。この活物質スラリーをアルミニウム箔集電体 (厚み $20\ \mu\text{m}$) の両面に塗工し、金属ローラーでロールプレスした。その後 150°C 、12 時間真空下で熱処理を行い、正極を作製した。正極の活物質の塗工量は約 $4.5\ \text{mAh}/\text{cm}^2$ であった。

負極の作製には、抵抗率測定時と同じ材料を用いて、 $\text{Si} : \text{AB} : \text{PI} = 82 - x : x : 18$ ($x = 1, 2, 5, 10$) (wt.%) の割合で、NMP を溶媒として固形分比 30 wt.% となるよう調製し、自公転ミキサー (シンキー製泡取り練太郎) を用いて十分に混合して、負極用活物質スラリーを作製した。この活物質スラリーを Ni メッキ鋼板 (厚み $10\ \mu\text{m}$) 集電体の両面に塗工した。その後 300°C 、12 時間真空下で熱処理を行い、負極を作製した。負極の活物質の塗工量は約 $3.5\ \text{mAh}/\text{cm}^2$ であった。

2.2.5. コインセルと 1Ah 級ラミネートセルの作製

作製した負極の性能を確認するため、半電池のコインセルを作製した。先に説明した各組成比の負極から作用極を打ち抜き、セパレータとしてガラスフィルター (アドバンテック製 GA-100, 厚さ $0.44\ \text{mm}$) とポリオレフィンセパレータ (ポリプロピレン / ポリエチレン / ポリプロピレンの 3 層構造, 厚さ $20\ \mu\text{m}$) を介して対極にはリチウム箔 (電池グレード) を用いて組み立て CR2032 型 (宝泉製) のコイン型電池に入れた。そして電解液 (キシダ化学、電解質 1M LiPF_6 EC/DEC=1/1(v/v)、+VC; 1 wt.% 添加) を注入して作製した。

ラミネートセルの場合は、組立に先立ち、負極、正極には、それぞれ接続用のニッケルタブ、アルミニウムタブを取り付けておく。そして過去の報告に従って負極は事前に電気化学的手法を用いてリチウムプリドープしておいた⁹。リチウムをプリドープした負極 (寸法 $350 \times 90\ \text{mm}$) と正極 (寸法 $300 \times 85\ \text{mm}$) の間にセパレータ (アルミナ被覆ポリプロピレン製微多孔膜、厚さ $24\ \mu\text{m}$ 、寸法 $800 \times 100\ \text{mm}$) を挟んで平板に捲回し、これをアルミラミネー

トフィルム内に設置し、電解液（キシダ化学、電解質 1M LiPF₆ EC/DEC=1/1(v/v)、+VC; 1 wt.%添加）を注入し、真空封入して密封した。Fig.2-2 に作製した釘刺し試験用 1Ah 級ラミネートセルの写真と形状、釘刺し試験での釘の挿入位置、釘刺し試験用熱電対内蔵の鉄丸釘を示す。

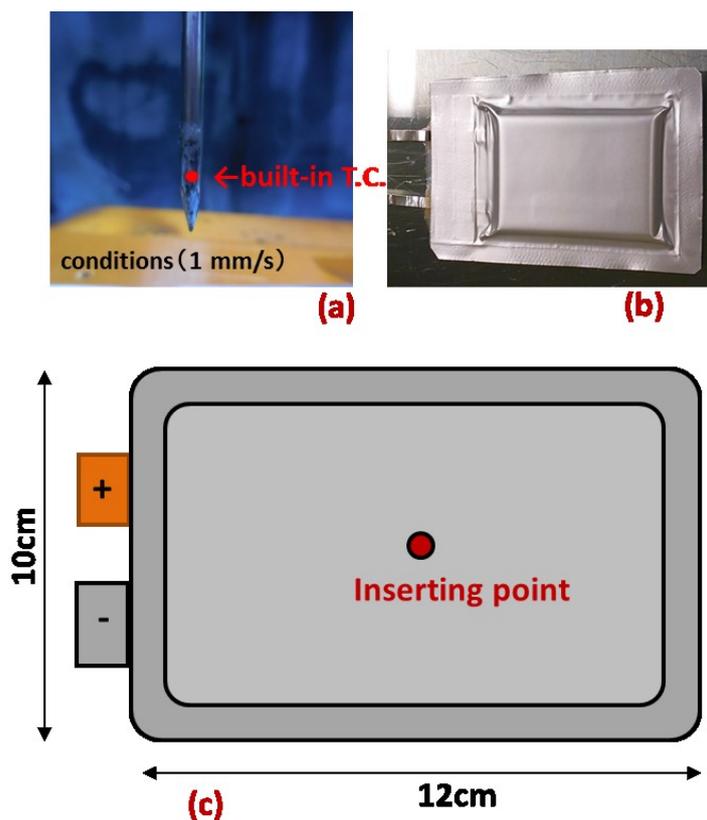


Figure 2-2. Fabricated 1 Ah class winding type of the pouch cell.

(a) the nail with built-in thermocouple (T.C.) for the nail penetration test, (b) appearance of the fabricated pouch cell, and (c) dimensions of the fabricated pouch cell and position of the nail insertion.

2.2.6. コインセルと 1Ah 級ラミネートセルの電池性能測定と抵抗測定

充放電装置（BLS シリーズ、計測器センター）を用いて、30 °Cで充放電試験を行い、電池性能を評価した。Si 負極を用いた半電池のコインセルは、電圧範囲を 0.001-1.0V で充放電を行い、Si 負極と NCM 正極で組み立てた全電池は、電圧範囲を 3.0-4.2V で充放電試験を

行った。1Ah 級ラミネートセルについては、放電時 3.0V と充電時 4.2V において交流ミリオーム計（鶴賀電機、MODEL 3566）を用いて周波数 1kHz にて抵抗測定を行った。

2.2.7. 安全性評価

釘刺し試験は、安全性評価装置（東洋システム）を用いて 1Ah 級アルミラミネートセルで行った。試験前に、充放電試験を行い容量の確認を行ってから、4.2V に満充電にした状態の電池を試験に使用した。満充電した電池に鉄製釘（JIS-N65、長さ 65mm、直径 3mm）を 1 mm/s の速度で貫通し、温度の変化が見られなくなるまで貫通状態を維持した。釘の温度変化は、釘内部に挿入した K 型熱電対を使用し、電池の表面の温度変化は、貫通部分に近い電池の表面に取り付けたテープ型 K 型熱電対（安立計測器製 Model ST）を使用して測定した。電池電圧の変化は電圧計によって監視した。この釘刺し試験は室温で実施した。

2.3. 結果と考察

2.3.1. 条件の異なる活物質層の抵抗測定の比較

Table 2-1 にラミネートセルの作製時に、そのスラリーを用いてガラス基板上に塗布し、熱処理したあとの活物質層について、低抵抗率計を用い、4 端子 4 探針法、定電流印加方式で電気抵抗率を測定した結果を示す。活物質層の導電助剤 AB の含有量の少ない 2 種類は、抵抗率が高すぎて測定が出来なかった。半導体である Si の電氣的物性と導電助剤の含有量が不十分だったことによるものと考えられる。他の 2 種類の活物質層は、導電助剤の含有量の増加とともに抵抗率が低くなり、導電助剤の添加量が目的通りに機能している事が確認できた。

Fig.2-3 に活物質層の各 SOC における電気抵抗率と厚みの結果を示す。厚みは Li の吸蔵とともに増加し、SOC=100 ($\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ に相当) で当初の約 3.5 倍に厚みは膨張した。また、Li を吸蔵すると電気抵抗率は急激に減少し、吸蔵量が SOC=0 から 100 に増加することで電気抵抗率は 1 ケタ以上も減少した。この傾向は、Si 薄膜を用いて測定した報告¹²と一致する。この結果から、Li の吸蔵により Si の電気抵抗率が低下するので、導電助剤の含有量が少ない場合でも、Li を吸蔵している時は導電助剤が少なくても動作できることが期待される。

Table 2-1 Electrical resistivity of Si anode active material layer after heat treatment.

Composition of Si anode			
Si	AB	PI	electrical resistivity [※]
81 wt.%	1 wt.%	18 wt.%	Overload
80 wt.%	2 wt.%	18 wt.%	Overload
77 wt.%	5 wt.%	18 wt.%	0.58x10²Ω·cm
72 wt.%	10 wt.%	18 wt.%	0.58x10 Ω·cm

※ composite slurry coated on the glass by four-probe method (by Loresta[®])

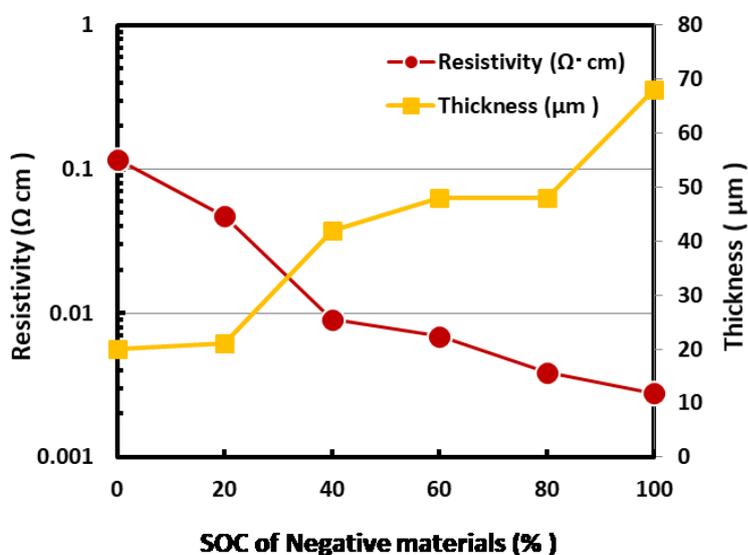


Figure 2-3 Electrical resistivity and thickness of Si anode active material layer in each SOC.

Si/AB/PI ratio = 77:5:18 (wt.%). 4 probe method using Loresta-EP MCP-T360, Li_{3.75}Si is taken as SOC=100.

Fig.2-4 に、1Ah 級のアルミラミネートセルについて、充放電した際の充電終了時の 4.2V と放電終了時の 3.0V において、内部抵抗を測定した結果を示す。充電終了時の内部抵抗値は、導電助剤の含有量の影響がほとんど認められず、ほぼ同じで低かった。一方、放電終了時の内部抵抗値は、導電助剤の含有量が少なくなるにしたがって抵抗値が高くなり、含有量の影響が顕著に認められた。この結果から、導電助剤の含有量が多い場合は、内部抵抗は導電助剤の抵抗値が支配的になり、充放電の状態にかかわらず、内部抵抗は小さく一定であるのに対し、逆に導電助剤の含有量が小さい場合は、内部抵抗は Si の抵抗値が支配的になり、充電・放電すなわち Li の各々吸蔵・放出の状態が、それぞれ内部抵抗の低高として現れることが示唆された。

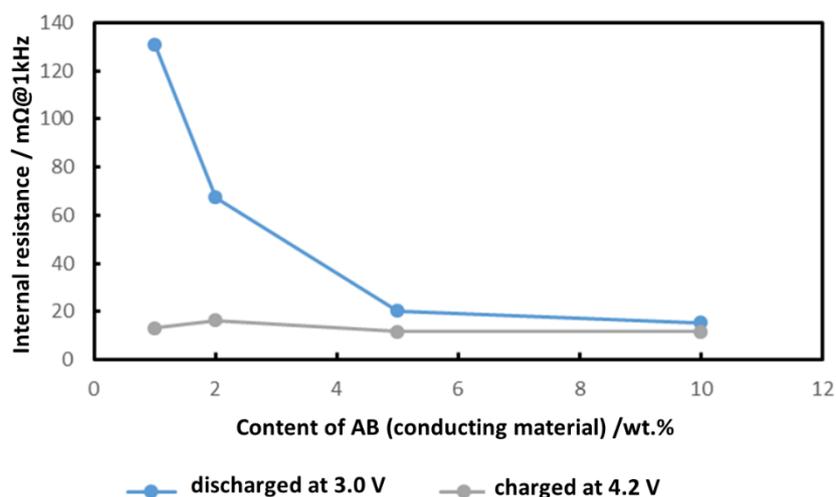


Figure 2-4. Internal resistance of the 1 Ah class pouch cell for various AB contents.

After being charged at 4.2 V and discharged at 3.0 V using AC milli-ohm Tester at 1 kHz. The capacity densities of the anodes and cathode were $\sim 4.5 \text{ mAh/cm}^2$ and $\sim 3.5 \text{ mAh/cm}^2$, respectively.

2.3.2. コインセルによる電池特性

Fig.2-5 に対極に金属 Li を用いた半電池のコインセルの初期の放電特性を示す。いずれも 0.2C 率で充電した後の放電率を変化させた。高率放電の結果を比較する場合、注目している電極の電子伝導だけでなく、電極内のイオン移動度も大きく影響することを忘れてはならない。それを考慮したうえでも、導電助剤の含有量の違いはあまり見られないと考えられる。

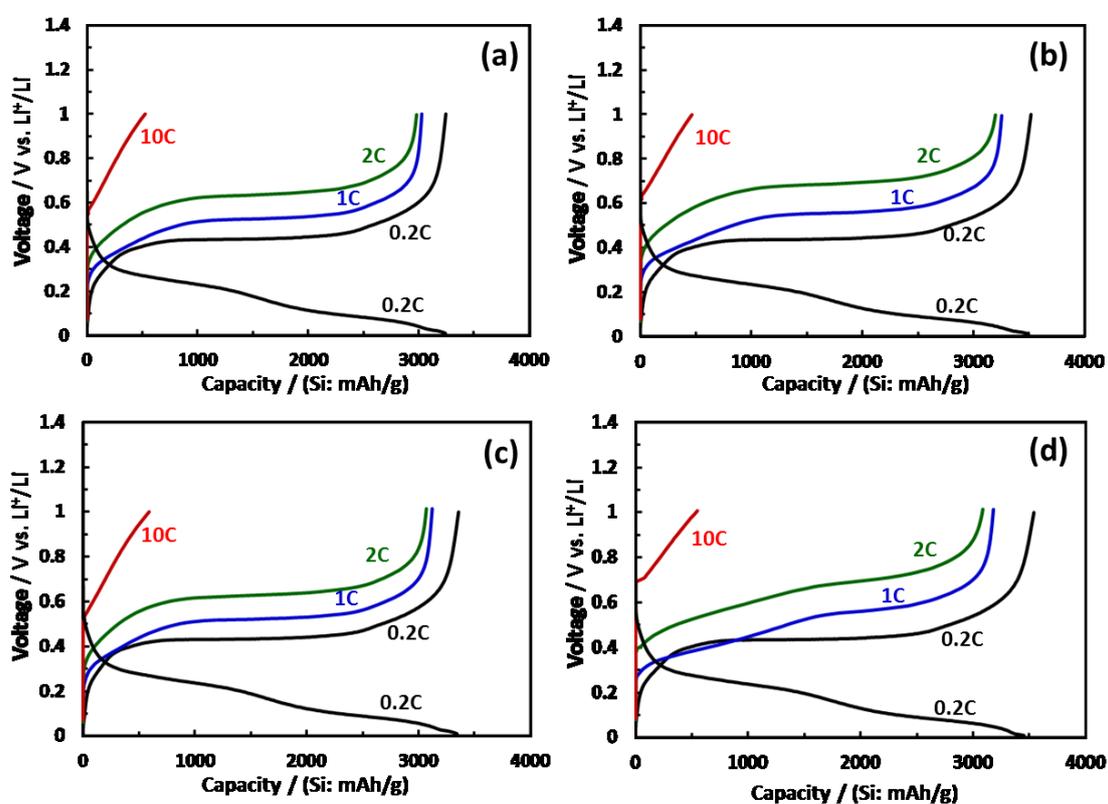


Figure 2-5. Charge-discharge curves of the Si anodes with various AB content: (a) 1 wt.%, (b) 2 wt.%, (c) 5 wt.%, and (d) 10 wt.%.

Si (particle diameter $D_{50} = 2 \mu\text{m}$)/AB/PI ratio = (82-x):x:18 (wt.%) ($x = 1, 2, 5, \text{ and } 10$). The discharge capacities on the x-axis are converted from the Si content. Cell type: 2032-type coin cell. Counter electrode: Li foil. Electrolyte: 1 M LiPF_6 in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: 0.001–1.0 V. Charge current: 0.2 CA (The capacity densities were $\sim 2.3 \text{ mAh/cm}^2$). Discharge current: 0.2, 1, 2, and 10 CA. Temperature: 30 °C.

Fig.2-6 に Fig.2-5 の初期の高率放電に引き続いて実施した Li を用いた半電池のコインセルでのサイクル特性を示す。4 つの電池ともほぼ設計通りの電気容量が得られた。Fig.2-6 で示される縦軸の放電容量は、それぞれに含まれる活物質 Si の単位重量あたりに換算しており、相互に比較しうる値としている。初期の放電容量は Si 特有の 3000mAh/g 以上という大きな値を示している。充放電が約 60 回から放電容量の減少が少し大きくなっているのが、約 100 回目まででは導電助剤の含有量の違いは認められなかった。

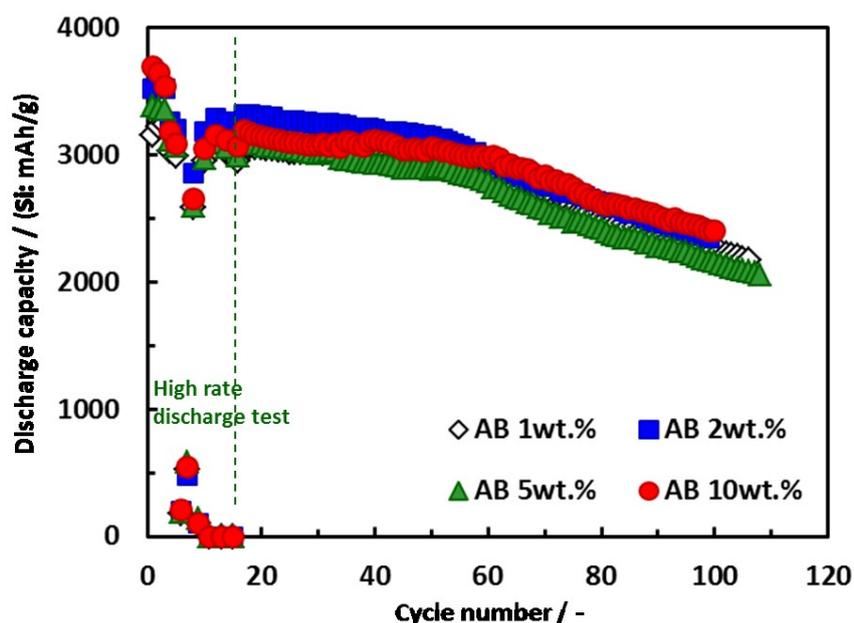


Figure 2-6. Cycle performance after high rate discharge of Si anodes with various AB contents. Concentrations of AB as a conducting material were (a) 1 wt.%, (b) 2 wt.%, (c) 5 wt.%, and (d) 10 wt.%. Si (particle diameter $D_{50} = 2 \mu\text{m}$)/AB/PI ratio = (82-x):x:18 (wt.%) ($x = 1, 2, 5, \text{ and } 10$). The discharge capacities on the y-axis are converted from Si content. Cell type: 2032-type coin cell. Counter electrode: Li foil. Electrolyte: 1 M LiPF_6 in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: 0.001–1.0 V. Charge current: 0.2 CA (The capacity densities were $\sim 2.3 \text{ mAh/cm}^2$). Discharge current: 0.2 CA after the high rate discharge test. Temperature: 30 °C.

2.3.3 1Ah 級アルミラミネートセルの釘刺し試験による安全性評価

Fig.2-7 に、満充電した 1Ah 級のアルミラミネートセルの釘刺し試験の結果を示す。導電助剤含有量が 1-5 wt.% の場合、電池は熱暴走を起こさなかった。釘の挿入した瞬間、電池電圧にわずかな低下が認められたが、それ以降の電圧低下は認められなかった。そして電池の内部温度は上昇が認められたが、5℃以内であった。これとは対照的に、導電助剤含有量が 10 wt.% の場合、電池は熱暴走を起こし、発煙発火した。釘の挿入とともに電池電圧は 0V まで低下した。そして電池の内部および表面の温度は 400℃を超えた。

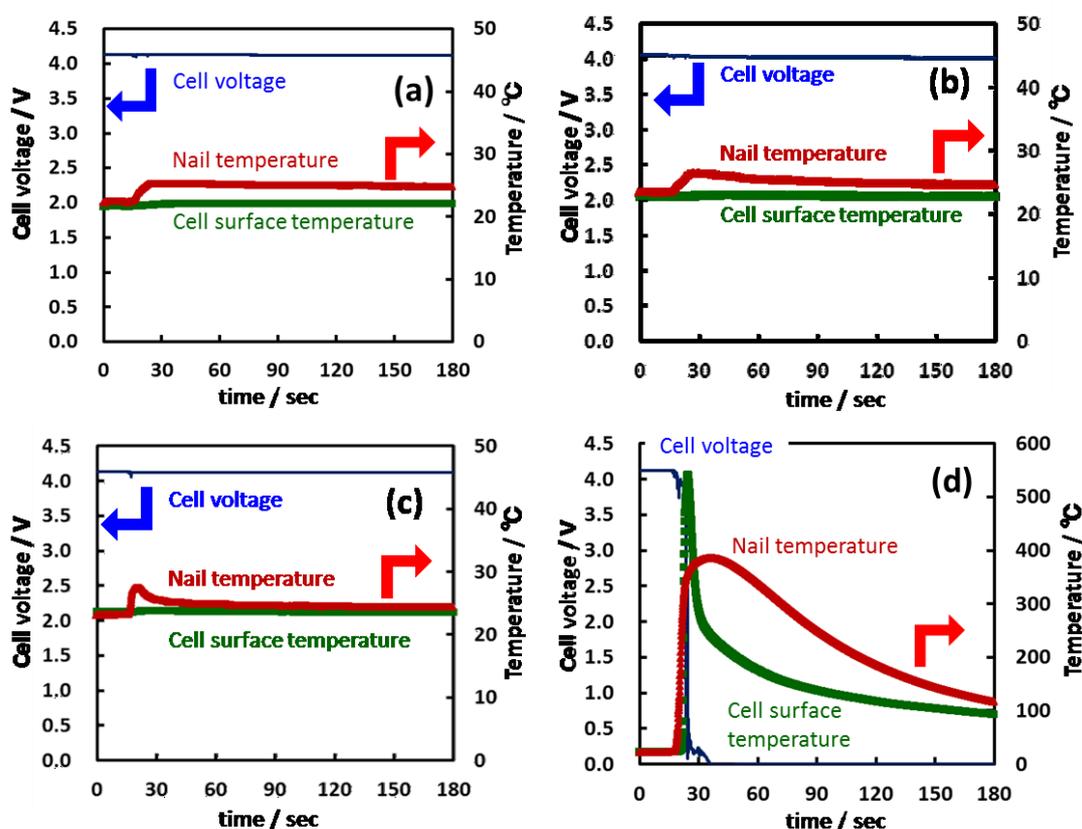


Figure 2-7. Changes in cell voltage and temperatures of the nail and the cell surface for the nail penetration tests of the 1 Ah class pouch cell after being charged at 4.2 V with various AB contents. Concentrations of AB as a conducting material were (a) 1 wt.%, (b) 2 wt.%, (c) 5 wt.%, and (d) 10 wt.%. The capacity densities of the anodes and cathode were ~ 4.5 mAh/cm² and ~ 3.5 mAh/cm², respectively.

Fig.2-8 は、Fig.2-7 の釘刺しを行った直後の釘の温度を拡大して示す。釘挿入直後、すべての電池が温度上昇を起こしている。これはいずれの電池においても、釘が刺さることにより、一度は内部短絡を起こし発熱していることを示す。また、それぞれの温度上昇の速さ、そして到達する温度が異なっている。釘が電池を貫通する時間、釘内部に温度が伝わる時間の遅れなどを考慮した上で、この内部短絡によるジュール熱に起因する発熱に関して、発生した反応熱量（反応量）、その単位時間あたりの発生熱量（反応速度）そして発熱の継続時間（反応時間）がこの違いを生じる原因になると考えられる。それぞれの電池の熱容量と熱伝導率が同じだと仮定すると、(a)(b)(c)の場合は、温度上昇が止まり温度が下がりはじめているので、発熱反応は停止したと考えられる。それに対して、(d)の場合は、継続的に大量の発熱が生じた結果、その温度上昇により他の発熱反応（例えば、溶媒の燃焼など）を引き起こして熱暴走になったと考えられる^{13,14}。

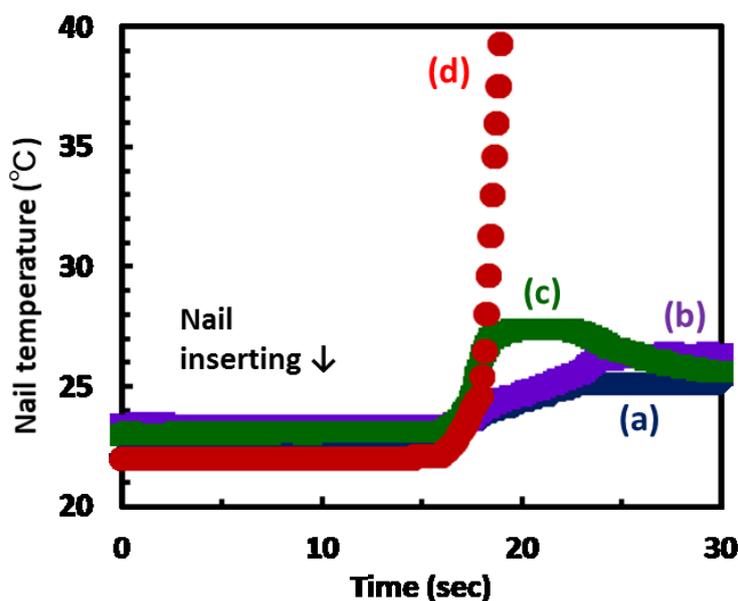


Figure 2-8. Changes in the detailed nail temperatures, obtained from Fig. 2-7, at penetration tests for the 1 Ah class pouch cell at charged to 4.2 V for various AB contents.

Concentrations of AB as a conducting material were (a) 1 wt.%, (b) 2 wt.%, (c) 5 wt.%, and (d) 10 wt.%. The capacity densities of the anodes and cathode were ~ 4.5 mAh/cm² and ~ 3.5 mAh/cm², respectively.

釘刺し試験により、熱暴走に至らなかった、すなわち発熱反応が本質的に停止した現象について、Fig.2-9のような反応挙動によるものと考えられる。

(a) 充電状態の Si は Li を含有するので抵抗値が低い。

(b) 釘が両電極を貫くと釘を介して両電極が導通し、局部放電が生じる（短絡）

そしてジュール熱により温度が上昇する。

(c) 放電に伴い Si は Li を放出して抵抗値が増加する。

⇒導電助剤含有量が少ない場合には電極の抵抗値が増大し短絡電流が流れなくなり、温度上昇が停止する。しかし、導電助剤含有量の多い場合には電極の抵抗値があまり変化しないため、電池全体の電流が集中し、結果として熱暴走を引き起こす。

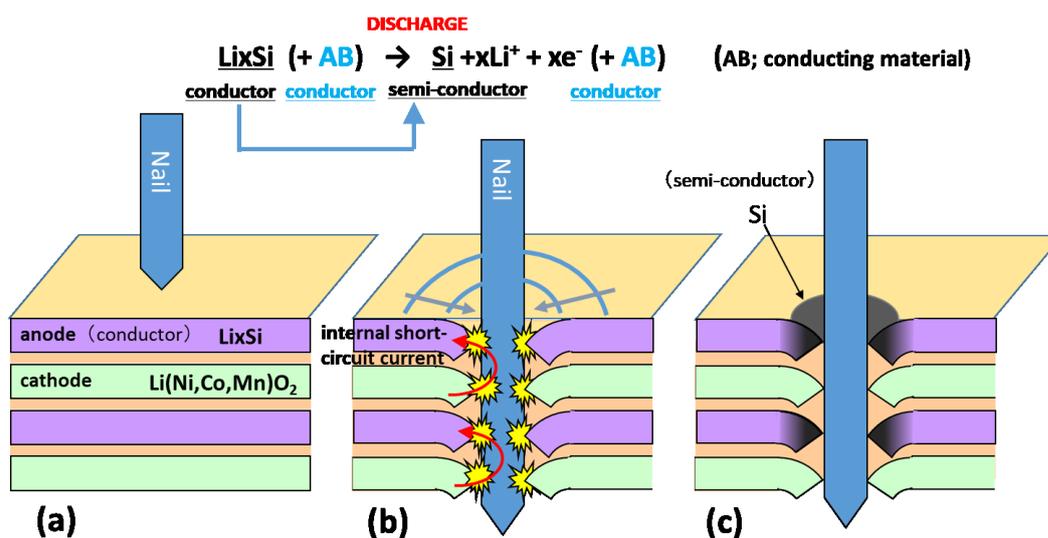


Figure 2-9. Schematic model of the safety cell with the Si anode for the nail penetration test.

(a) The electrical resistivity of Li-doped Si was low as the Li content was high in the charged cell. (b) For the nail penetration through the cell, both electrodes were electrically connected and then short-circuit current flowed through the nail to generate the Joule heat. According to the discharged reaction, the electrical resistivity of Li_xSi increased as the Li content decreased. (c) The nail was locally surrounded by an anode layer with higher resistivity due to discharge, and thereafter the short-circuit current decreased.

2.4. 結論

高容量シリコン系負極/酸化物正極を用いて、1Ah 級のアリミラミネートセルを作製し、釘刺し試験による安全性評価を行った。この結果、高容量シリコン系負極/酸化物正極から構成される電池について、安全な電池を作製できることが確認できた。

シリコン系活物質は、本質的に電子伝導性が低いため、これを電極材料に用いて電極設計をする場合、電池反応を促進させるために電子伝導を補う導電助剤の添加や導電性被覆を検討することが多い。今回、シリコン系活物質はリチウムを吸蔵することにより、その抵抗値が大きく低減することが分かった。そのため、高率放電特性においても導電助剤の含有量を 1 / 10 に減らしても遜色ない性能が得られた。また釘刺し試験から、釘の貫通による内部短絡に起因する短絡電流による発熱に対しては、逆に放電に伴うシリコンの抵抗増加を積極的に利用するように導電助剤を増やさない電極設計が、発熱が抑えられ、より安全性の高い電池になることを示すことが出来た。

参考文献

1. S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvant-Moynot, and F. Huet, *J. Power Sources*, **306**, 178–192 (2016).
2. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, and C. Chen, *J. Power Sources*, **208**, 210–224 (2012).
3. T. D. Hatchard and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A838–A842 (2004).
4. M. N. Obrovac and L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A93–A96 (2004).
5. S. Tobishima and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **81–82**, 882–886 (1999).
6. R. Spotnitz and J. Franklin, *J. Power Sources*, **113**, 81–100 (2003).
7. B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, and C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9239–9249 (2009).
8. V. L. Chevrier, J. W. Zwanziger, and J. R. Dahn, *J. Alloys Compd.*, **496**, 25–36 (2010).
9. S. Yata, S. Mori, H. Satake, and H. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A221–A227 (2007).
10. J. Hassoun, J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, S.-M. Lee, Y.-K. Sun, and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **202**, 308–313 (2012).
11. T. Okubo, M. Saito, C. Yodoya, A. Kamei, M. Hirota, T. Takenaka, T. Okuma, A. Tasaka, and M. Inaba, *Solid State Ion.*, **262**, 39–42 (2014).
12. E. Pollak, G. Salitra, V. Baranchugov, and D. Aurbach, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11437–11444 (2007).
13. T. Yamauchi, K. Mizushima, Y. Satoh, and S. Yamada, *J. Power Sources*, **136**, 99–107 (2004).
14. Y. Shigematsu, S. Kinoshita, and M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2166–A2170 (2006).

第3章 Li プレドーピング不要な高容量シリコン系負極/酸化物正極の開発

3.1. 緒言

リチウムイオン電池(LIB)は、そのエネルギー密度の高さを活かし、ラップトップやモバイル電話といった、多くのポータブル機器のキーコンポーネントとして適用されている。近年、環境意識の高まりとともに、LIB は、ハイブリッド自動車 (HEV) や電気自動車(EV)、さらに定置用エネルギー貯蔵システムの電源としての需要が急速に高まっている。このような用途に向けて、従来の LIB よりも、高エネルギー密度と高出力密度を有するリチウムイオン電池が必要となっている。それらのエネルギー密度および出力密度を改善するために多くの努力が費やされてきた。従来のグラファイトに代わる負極材料として、Sn¹⁻⁵やSi^{6,7}などの合金系負極材料が、その電気容量の高さから、多くの注目を集めている。

特に、Si と SiO₂ の微小组織からなる SiO は電気容量が 1200 mAh/g 以上と高く、Sn や Si⁸⁻¹⁰ よりも体積膨張が小さく、そして寿命特性に優れているため、大きな注目を集めている。我々のグループでは、バインダーにポリイミドを使用して、1500 mAh/g という高い可逆容量を有し、100 サイクル後の容量維持率 97.8% というサイクル特性に優れた SiO 負極の開発に成功したことを報告した¹¹。

SiO は、高エネルギー密度および良好な電気化学的特性を有する有望な負極材料であるが、最初の充放電 (カットオフ電圧 : 0~1.0V) において約 40% の高い不可逆容量を示す¹¹。この負極での不可逆容量を取り除くために、一般的には全電池を組み立てる前に、Li プレドーピングプロセスまたはプレ Li 化プロセスが行われ、この場合、対極としてリチウム金属箔を使用する^{12,13}、直接リチウム金属箔を貼り付ける^{11,14,15}、安定化したリチウム金属粉末を負極表面に用いる¹⁶、などの電気化学的手法を用いて電池容量を減少させないようにしている。これらの方法は負極の不可逆容量を減少させるには有用だが、特に商品化においては価格上昇や安全面から、LIB 用 SiO 負極を実用的なものから遠ざけてしまっている。そのため、SiO 負極材料を利用しやすくするためには、Li プレドーピングプロセスの不要な技術の開発が必要である。一方、正極材料に関して言えば、有望な代替正極材料として Li に富む層状酸化物 ($x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$ (M = Mn, Ni, Co など)、LR-NMC と略す)¹⁷⁻²⁰ があり、これらが従来正極材料であるコバルト酸リチウム (LiCoO₂, 150mAh/g) やリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物 (Li(Ni,Co,Mn)O₂, 170mAh/g) などから置き換えられると考えられる。この LR-NMC 正極は、4.5 V 以上の放電電圧を有し、200 mAh/g を超える高い電

気容量を示すことから有望視されている^{19,20}。しかし、LR-NMCは1回目の充電放電において、その結晶構造からLi₂Oが抜けるため、不可逆容量が比較的大きくなる²¹。この大きな不可逆容量は、SiOと同様、全電池を設計する上で電池のエネルギー密度を下げってしまうことになる。

そこで、LR-NMC正極材料の大きな不可逆容量に着目し、負極のLiプレドーピングプロセスの代わりとして、これを補償用を利用することを検討した。しかし、補償するには、LR-NMCの不可逆容量に比べてSiO負極の不可逆容量は大き過ぎる。そこで本研究では、不可逆容量の大きいSiOと小さいSiを複合化することで負極の不可逆容量を調整し、そしてLR-NMC正極の不可逆容量で十分に補償できることを検証した。しかし、Siは充放電に伴い結晶構造が変わるほどの大きな体積変化を起こすため、Siの添加による電池のサイクル性能低下が懸念されたので、あわせて検討した。

この章では、シリコン系(SiO-Si)複合負極とLR-NMC正極を用いることにより、Liプレドーピングプロセスを必要とせず、かつ高エネルギー密度を実現できる電池設計手法について述べ、その電気化学特性について評価を行った。加えて安全性を確認するために、1Ah級のSiO-Si/LR-NMC電池を作製して釘刺し試験を実施した。さらに、LIBにおいてはSi系負極を用いた実用的な報告が少ないため、試作したSiO-Si/LR-NMC電池を搭載したドローンによる飛行実証試験を行った。これにより、SiO-Si複合負極、LR-NMC正極は実用的にも利用出来ることが実証できた。

3.2. 実験

3.2.1 電極と電池の作製

SiO-Si複合負極の作製のために、SiO-Si：ケッチェンブラック(KB)：ポリイミド(PI)＝80:2:18(wt.%)のスラリーを以下の手順により調製した。SiO粉末(粒径 $D_{50}=5\mu\text{m}$ 、表面コーティング無し)をSi粉末(Silgrain、e-Si-400、粒径 $D_{50}=3.15\mu\text{m}$ 、表面コーティング無し、Elkem)と種々の割合で混合し、負極の不可逆容量を調整するために様々な質量比 $r=\text{Si}/(\text{SiO}+\text{Si})$ の混合粉末を用意した。これらの粉末に導電助剤KB(ECP-300JD、Lion)および結合剤PI樹脂(Toray Industries)を混合してスラリーを形成した。このスラリーを厚さ $8\mu\text{m}$ のステンレス鋼(SUS)箔(NSSC190、新日鉄住金)に塗布し、硬化させるためにアルゴン雰囲気下、 360°C で1.5時間熱処理を行った。負極活物質の目付量は図の説明に示す。

LR-NMC 正極の作製のために、LR-NMC (日本化学産業) : 気相成長炭素繊維 (VGCF、昭和電工) : アセチレンブラック (AB、デンカブラック、電気化学工業) : ポリフッ化ビニリデン (PVDF、#1120、Kureha Battery Materials Japan) = 90 : 2.5 : 2.5 : 5(wt.%)からなるスラリーを以下の手順で調製した。LR-NMC を VGCF、AB および PVDF と混合してスラリーを NMP 中で混合した。スラリーをアルミ箔上に塗工し、次いで金属ローラーでロールプレスした。正極活物質の目付量は図の説明に示す。

半電池および全電池は共に、CR2032 型コイン電池またはアルミニウムラミネートセルの形状にて作製した。半電池では、Li 箔を対極として使用した。後述する理由で最大エネルギー密度を得るために、負極と正極の 1 回目の充電容量 (mAh) を等しくした SiO-Si 複合負極と LR-LMC 正極を用いて全電池を作製した。Li 箔を参照極として正極電位および負極電位を測定するためにラミネートセルを用意した。SiO-Si 複合負極と LR-NMC 正極からなる 1 Ah 級アルミラミネートセルも製作した。

電解液は、溶媒を EC/DEC (1/1、v/v)、EC/DEC (1/1、v/v) + 1 wt.%VC とした支持塩 1 M LiPF₆、または溶媒 EC / EMC / MB (methyl butyrate) (2/4/2、v/v/v) ²² とした支持塩 1.2 M LiPF₆ を用いた。コインセルおよびアルミラミネートセルには、それぞれセパレータとしてガラスフィルター (GA-100、0.44 mm 厚、アドバンテック) および SiO₂ を塗工したポリエチレンテレフタレート不織布 (23 μm 厚、三菱製紙) を用いた。

3.2.2 電気化学的測定

充放電装置 (BLS シリーズ、計測器センター) を用いて、-55°C~80°C の温度範囲で種々の充放電速度で電池性能を評価した。SiO-Si 複合での半電池については、電圧範囲は Li/Li⁺ に対して 0.001~1.0V にした。LR-NMC での半電池については、LR-NMC 正極を活性化するために、Li/Li⁺ に対して 4.6 V まで 1 回目の充電を行い、その後は 2.5~4.3 V の電圧範囲で充放電を行った。SiO-Si 複合負極と LR-NMC 正極からなる全電池では、4.6 V まで 1 回目の充電を行い、その後 2.0~4.2 V の電圧範囲で 2 回目以降の充放電を行った。

3.2.3 安全性評価

釘刺し試験は、安全性評価装置 (東洋システム) を用いて 1 Ah 級積層型アルミラミネートセルで行った。試験には満充電にした電池を試験に使用した。満充電した電池に鉄製釘 (JIS-N65、長さ 65mm、直径 3mm) を 1 mm/s の速度で貫通し、温度の変化が見られなくな

るまで貫通状態を維持した。釘の温度変化は、釘内部に取り付けられた熱電対を使用して測定した。また、電池の表面の温度変化は、貫通部分に近い電池の表面に取り付けたテープ型熱電対を使用して測定した。電池電圧の変化も電圧計によって監視した。この釘刺し試験は室温で実施した。

3.3. 結果と考察

3.3.1 SiO-Si/LR-NMC それぞれの不可逆容量を用いた電池設計

Fig.3-1 に Si/(SiO+Si)重量比による SiO-Si 複合負極を用いた充放電曲線、Fig.3-2 に Si/(SiO+Si)重量比による SiO-Si 複合電極を用いた 1 回目の充放電容量と不可逆容量を示す。これらと、そして既報告¹¹にあるように、SiO 負極は 1 回目の充電放電（カットオフ電圧：0.001-1.0V）において約 40%という高い不可逆容量を示した。したがって、この負極で不可逆容量を取り去って電池容量の低下を起こさないようにするためには、一般的に全電池を組み立てる前に Li プレドーピングプロセスまたはプレリチウム化プロセスと呼ばれる操作が必要となる。

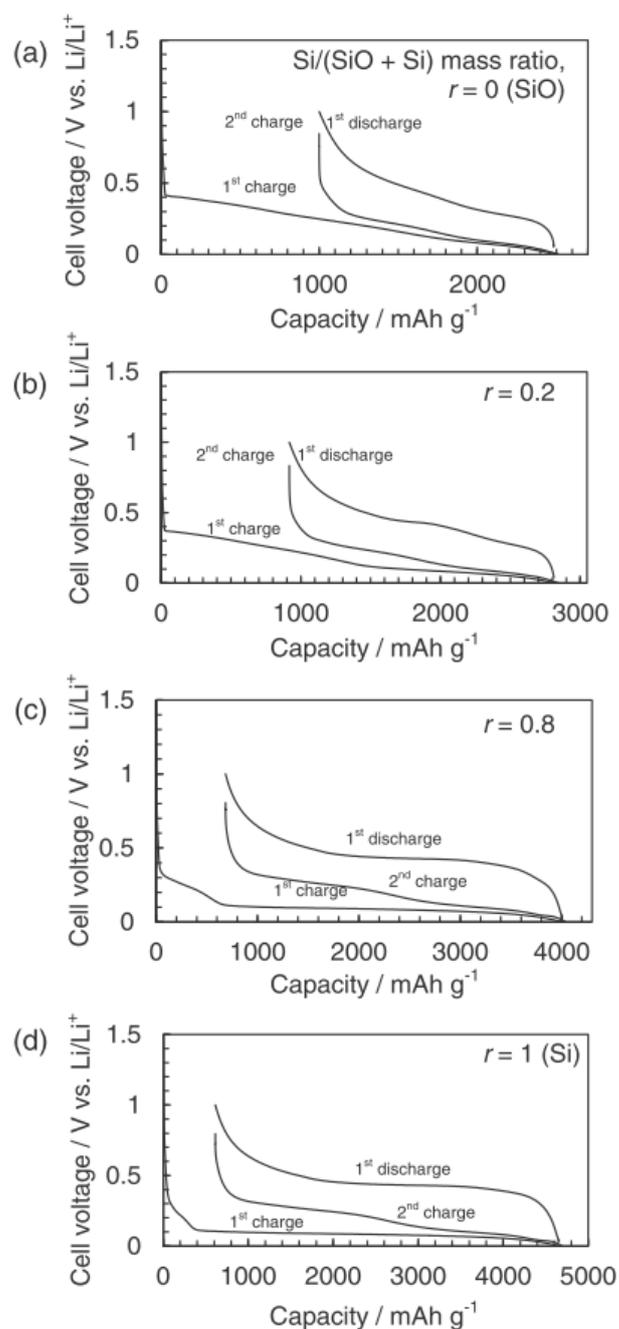


Figure 3-1. The charge-discharge curves of the SiO-Si composite anodes of various Si/(SiO + Si) mass ratios, r .

Cell type: CR2032-type coin cell. Capacity density (1st charge): ca. 3.2 mAh cm⁻². Active mass loading: 1.3 mg cm⁻² ($r = 0$), 1.2 mg cm⁻² ($r = 0.2$), 0.78 mg cm⁻² ($r = 0.8$), 0.75 mg cm⁻² ($r = 1$). Counter electrode: Li foil. Electrolyte solution: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: 0.001-1.0 V. Current: ca. 0.2 mA. Temperature: 30°C.

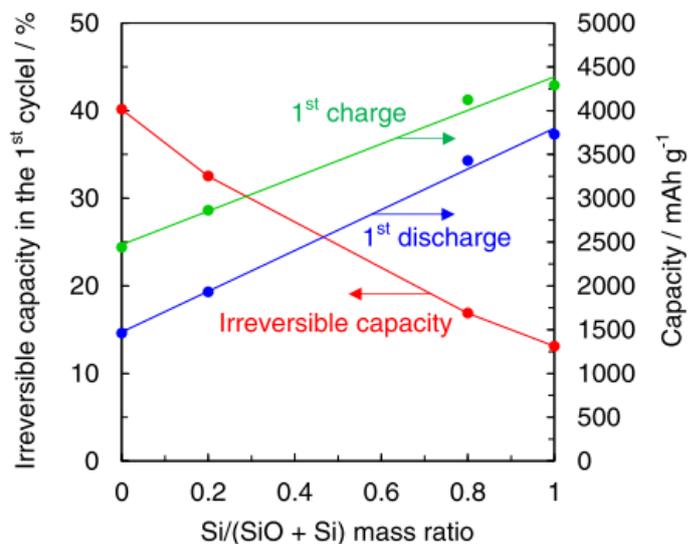


Figure 3-2. The charge-discharge capacity of the 1st cycle and irreversible capacity of the SiO-Si composite anodes of various Si/(SiO + Si) mass ratios.

Cell type: CR2032-type coin cell. Capacity density (1st charge): ca. 3.2 mAh cm⁻². Active mass loading: 1.3 mg cm⁻² ($r = 0$), 1.2 mg cm⁻² ($r = 0.2$), 0.78 mg cm⁻² ($r = 0.8$), 0.75 mg cm⁻² ($r = 1$). Counter electrode: Li foil. Electrolyte solution: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: 0.001-1.0 V. Current: ca. 0.2 mA. Temperature: 30°C.

LR-NMC 正極材料も、比較的高い不可逆容量を有する。Fig.3-3 に LR-NMC 半電池の充放電曲線を示す。ここでは、正極を活性化するために Li/Li^+ に対して 1 回目 4.6V までの充電を行った後、以後の充放電は 2.5~4.3 V の電圧範囲で行った。この電池は、1 回目の充放電時の充電容量は 310mAh/g、放電容量は 260mAh/g (カットオフ電圧 : 2.5~4.6V) であり、16%の不可逆容量を示した。LR-NMC 正極は、2 回目のサイクル後の可逆容量は 205 mAh/g (カットオフ電圧 : 2.5~4.3 V) となった。このように 1 回目の不可逆容量が電池容量の減少の原因となるため、SiO 負極の場合と同様に LR-NMC を LIB 用とする上で実用化を妨げるものとなる。そこで本研究では、LR-NMC の高い不可逆容量を利用して、負極の不可逆容量と相殺させることに着目し、検討した。

しかし、前述の通り SiO 負極の不可逆容量が大き過ぎて、この正極の不可逆容量では補償するには十分でない。もちろん、より低容量の SiO 負極を使用するか、または正極容量を犠牲にして負極の不可逆容量を補填することは可能だが、全電池として利用可能容量は低くなり、その結果エネルギー密度が低くなってしまう。そのため、SiO より高い可逆容量と低い不可逆容量を有する Si を負極に添加して SiO-Si 複合負極の不可逆容量を調整して作製することで、不可逆容量を LR-NMC 正極に合わせるようにした。Fig.3-1 および Fig.3-2 から、SiO-Si 複合負極の第 1 回目の充電および放電容量は、 $\text{Si}/(\text{SiO}+\text{Si})$ 質量比である r の増加と共に増加した。一方、SiO-Si 複合負極の不可逆容量は、 r が大きくなるにつれて減少し、複合負極の 1 回目の不可逆容量は $r = 0.8$ で 17%となり、LR-NMC 正極とほぼ同等(16%)であった。実際に、Si を単一の活物質として使用した場合、負極の不可逆容量と可逆容量は、それぞれ最低値と最高値になるが、Si 負極の不可逆容量は 13%であり、これは LR-NMC 正極の不可逆容量よりも低く、このまま組み合わせると、エネルギー密度のより低い電池になる。さらに、Si は充放電中に著しい結晶学的体積変化を起こすため、それが電極材料のひび割れや微粉化の原因となって、急速な容量低下とサイクル性能の低下をもたらす²³。

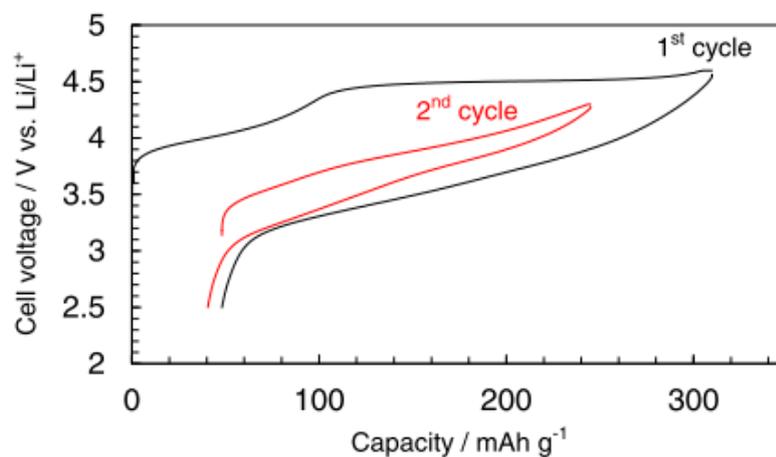


Figure 3-3. The charge-discharge curves of the LR-NMC cathode.

Cell type: CR2032-type coin cell. Capacity density: 2 mAh cm^{-2} (calculated in 200 mAh g^{-1} of reversible capacity). Active mass loading: 10 mA g cm^{-2} . Counter electrode: Li foil. Electrolyte solution: 1 M LiPF_6 in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: 2.0-4.6 V at 1st cycle, then 2.0-4.3 V at 2nd cycle. Current: 0.2 mA. Temperature: 30°C.

Fig.3-4(a)に示すように、SiO-Si 複合負極は 25 回目に対して 150 回目の容量維持率が 62% と、Si 負極の 57% よりも高い容量維持率を示した。混合比 r を変えた複合負極 ($r = 0 \sim 1$) を用いた半電池での容量とそのサイクル数を Fig.3-4(b)に示した。電池容量およびサイクル性能の観点から、単一の活物質として Si を使用する代わりに、SiO と Si からなる複合負極の方が利用しやすいと考えられる。ここでは、最高のエネルギー密度とサイクル性能を実現するために、 $r = 0.8$ の SiO-Si 複合負極を使用した。

SiO-Si 複合負極と LR-NMC 正極からなる電池と、それらの不可逆容量の利用方法についての設計を Fig.3-5 に示す。一般に、合金系負極を使用する場合、負極容量は正極容量よりも大きくする (すなわち、負極容量/正極容量 > 1) ことで、多くの場合サイクル特性や電池容量密度が低下しないようにしている。しかしながら、ここでの電池の設計では、正極の不可逆容量を利用して負極の不可逆容量を十分相殺し、最大のエネルギー密度を得るために 1 回目の負極及び正極の充電容量(mAh)を等しくした。さらに、1 回目の充電は、LR-NMC 正極を活性化するために 4.6V まで行った。複合負極を $r = 0.8$ とし、負極の不可逆容量はすべて正極の不可逆容量で相殺されるように電池設計した場合、2 回目の充放電後に予想される可逆容量 (カットオフ電圧: 2.0-4.2V) は、正極容量として約 190mAh/g である。

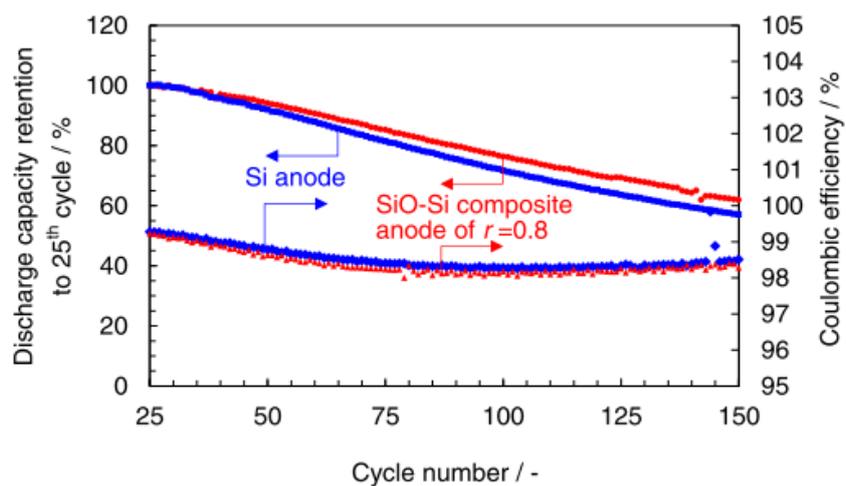


Figure 3-4 (a). The capacity retention of the half cells using SiO-Si composite anode of $r = 0.8$ and Si anode. Cell type: CR2032-type coin cell.

Capacity density: 3.2 mAh cm^{-2} (calculated in 1st charge capacity). Active mass loading: 0.78 mg cm^{-2} ($r = 0.8$), 0.75 mg cm^{-2} ($r = 1$). Counter electrode: Li foil. Electrolyte solution: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: 0.001-1.0V. Charge-discharge condition: 0.5C-rate, 1C-rate was defined as 2 mA. Temperature: 30°C.

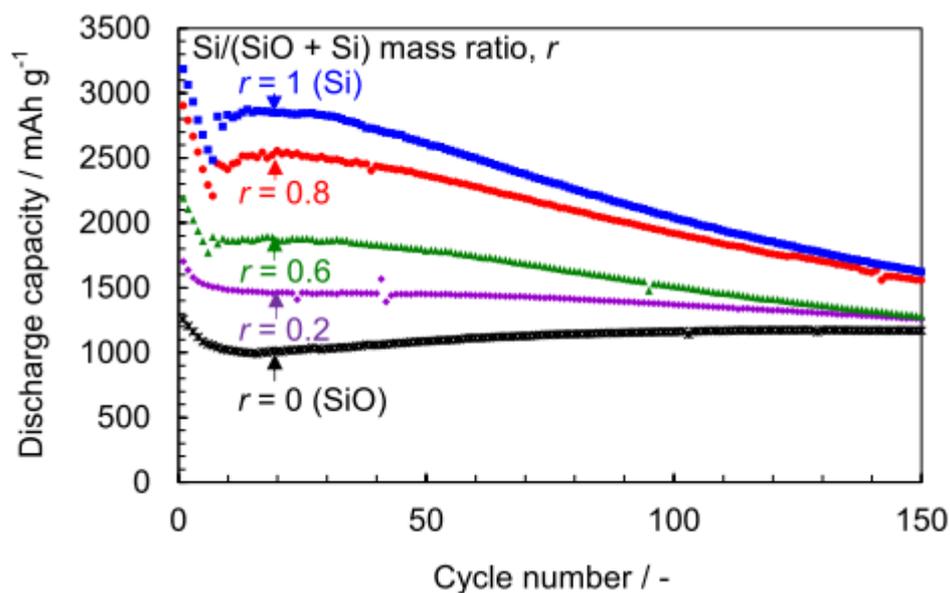


Figure 3-4(b). The discharge capacity vs. cycle numbers of the half cells using the SiO-Si composite anodes of various Si/(SiO + Si) mass ratios, r .

Cell type: CR2032-type coin cell. Capacity density: 3.2 mAh cm^{-2} (calculated in 1st charge capacity). Active mass loading: 1.3 mg cm^{-2} ($r = 0$), 1.2 mg cm^{-2} ($r = 0.2$), 0.96 mg cm^{-2} ($r = 0.6$), 0.78 mg cm^{-2} ($r = 0.8$), 0.75 mg cm^{-2} ($r = 1$) Electrolyte solution: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: 0.001-1 V. Charge-discharge condition: 0.5C-rate, 1C-rate was defined as 2 mA. Temperature: 30°C.

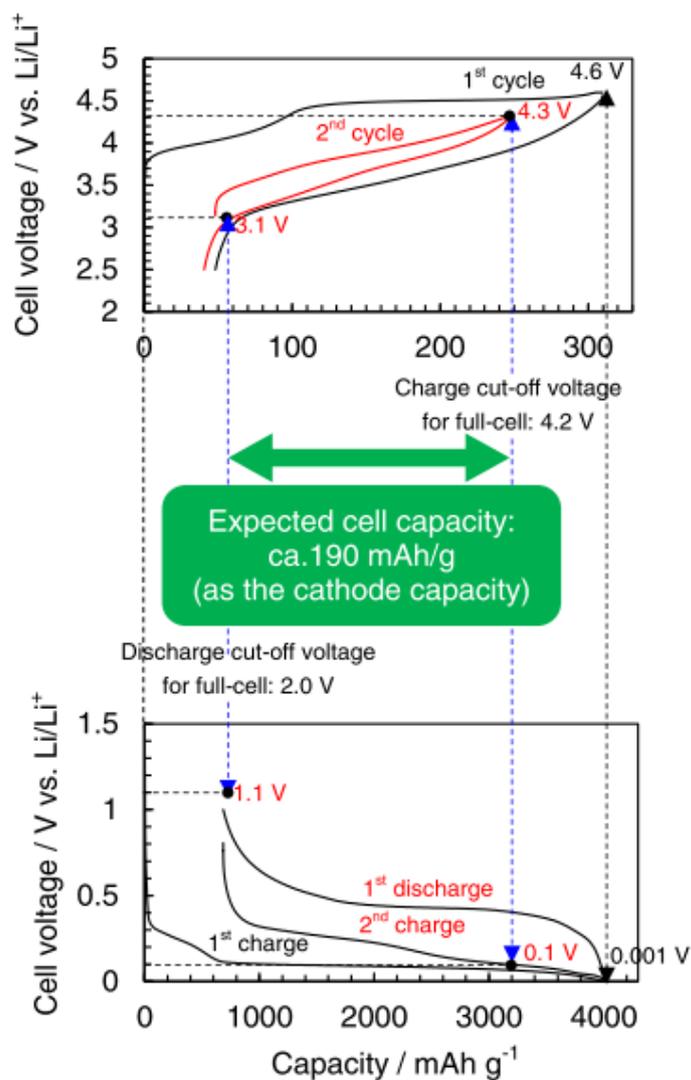


Figure 3-5. The design for the cell consisting of the SiO-Si composite anode and the LR-NMC cathode and using their irreversible capacities.

The Si/(SiO + Si) mass ratios of 0.8. The 1st charge capacities of the anode and cathode were equalized in order to sufficiently obtain the maximum energy density and to compensate the irreversible capacity of the anode by that of the cathode. Cut-off voltage for the full-cell after 2nd cycle: 2.0-4.2 V. The details of the charge-discharge curves of the LR-NMC cathode and SiO-Si anode using Li foil as the counter electrode can be referred in Figs. 3-1 and 3-3.

3.3.2 SiO-Si/LR-NMC セルの電気化学的性能

Fig.3-6 に (a) SiO-Si 複合負極からなる全電池、そして参照電極として Li 箔を用いた (b) LR-NMC 正極、と (c) SiO-Si 複合負極について、1 回目と 2 回目の充放電曲線を示す。1 回目の充放電を全電池でそれぞれ 4.6V および 1.5V まで行い、その後 2.0-4.2V の電圧範囲で充放電を行った。1 回目の電池の放電容量は正極容量として 256mAh/g であった。(Fig.3-6 (a))。2.0-4.2V の電圧範囲で行った 2 回目では放電 (可逆容量) は、電池設計とほぼ同じ値である 182 mAh/g が得られた (Fig.3-6(a))。さらに、Fig.3-6(b)および(c)に示すように、2 回目の Li/Li⁺ に対する正極および負極の放電終止電圧については、それぞれ 3.119V および 1.118V であり、Fig.3-5 の電池設計で示した正極及び負極のそれぞれ 3.1V 及び 1.1V よりもわずかに高かった。しかしながら、Li/Li⁺に対する正極および負極の電圧は、Fig.3-5 の電池設計のものとおおよそ等しかった。

SiO-Si 複合負極および LR-NMC 正極からなる電池について電池性能を評価した。Fig.3-7 に、30°Cにおける電池の充放電曲線とサイクル性能を示す。充放電速度は、1～2 回目、3 回目、4 回目以降は、各々 0.1C、0.2C、0.5C とした。SiO-Si / LR-NMC セルのサイクル特性は、約 100 サイクル以上安定しており、0.5C レートでの正極の放電容量は約 150mAh/g であった。

電池は安定したサイクル性能を示したが、電池容量はサイクル数の増加と共にわずかに減少した。実際には、正極の 1 回目の充電容量は、正極の結晶構造から Li₂O が脱離する副反応に相当する容量を含んでいる。そのため、正極で生じる不可逆容量の全てを、リチウムとして負極の不可逆容量に補填できないかも知れない。そして、最初の数サイクル間の容量の減少は、負極の不可逆容量の補填が足りないことによる可能性もある。正極からのすべての不可逆容量が負極の不可逆容量を補填するのに使用されているかどうかを実証することは興味深い。

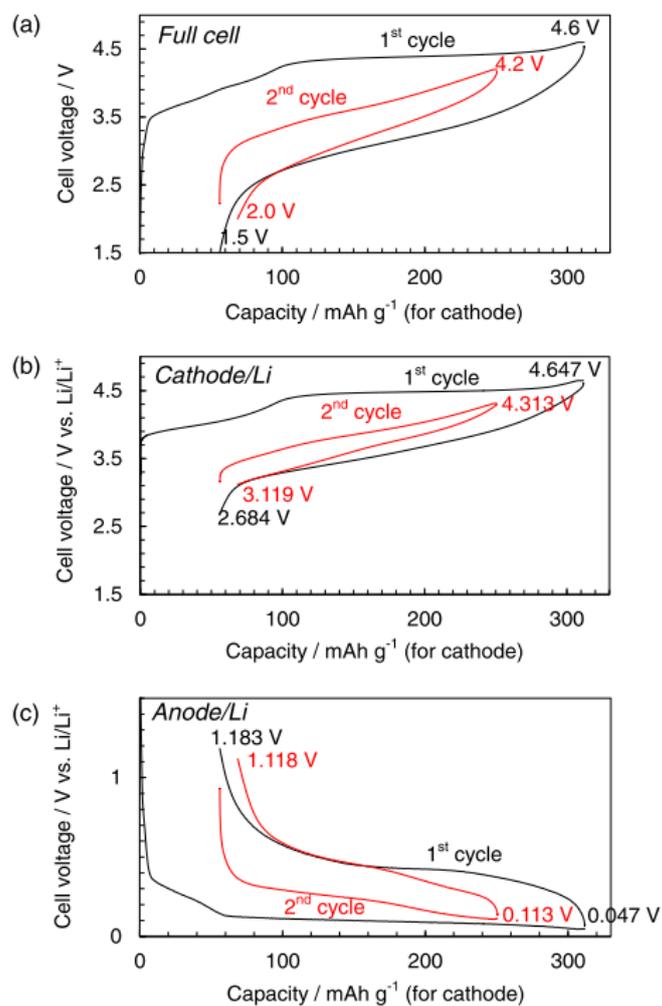


Figure 3-6. The charge-discharge curves for the 1st cycle and 2nd cycle of (a) the cell composed of the SiO-Si composite anode and LR-NMC cathode, (b) the LR-NMC cathode, and (c) the SiO-Si composite anode using the Li reference electrode.

Cell type: Pouch cell. Capacity density of the LR-NMC cathode: 2 mAh cm⁻² (calculated in 200 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 3 mAh cm⁻² (calculated in 300 mAh g⁻¹ of 1st charge capacity). The 1st charge capacities of the anode and cathode were equalized. Active mass loading: 0.73 mg cm⁻² (for anode), 10 mg cm⁻² (for cathode). Reference electrode: Li foil. Electrolyte solution: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: 1.5-4.6 V at 1st cycle and 2.0-4.2 V at 2nd cycle. Charge-discharge current: 0.1C-rate was defined as 2 mA. Temperature: 30°C.

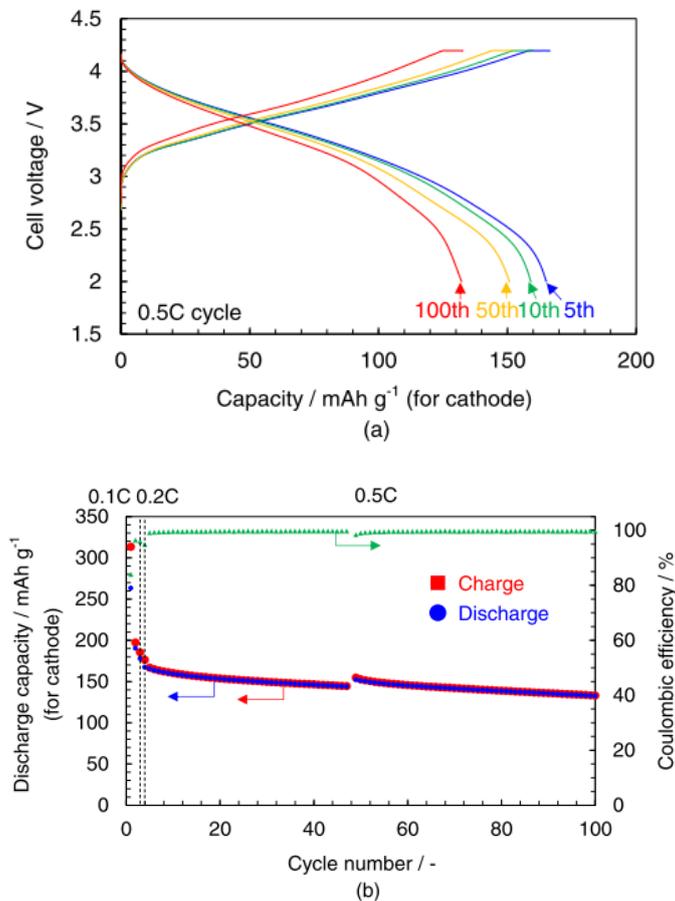


Figure 3-7. The electrochemical performance of the cell composed of the SiO-Si composite anode and LR-NMC cathode at 30°C.

Cell type: CR2032-type coin cell. (a) The charge-discharge curves and (b) cycle performance of the cell. Capacity density of the LR-NMC cathode: 2 mAh cm⁻² (calculated in 200 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 3 mAh cm⁻² (calculated in 300 mAh g⁻¹ of 1st charge capacity). The 1st charge capacities of the anode and cathode were equalized. Active mass loading: 0.73 mg cm⁻² (for anode), 10 mg cm⁻² (for cathode). Electrolyte solution: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: 1.5-4.6 V at 1st cycle and then 2.0-4.2 V after 2nd cycle. Charge-discharge condition: 0.1C x 2 cycles → 0.2C x 1 cycle → 0.5C-cycle, 1C-rate was defined as 2 mA. Temperature: 30°C.

Fig.3-8 は、Li 箔を参照電極とした SiO-Si 複合負極および LR-NMC 正極で 1.5C レート充放電した場合のアルミラミネートセルでの全電池、Li 箔を対極とした LR-NMC 正極で 1C レートで充放電した場合のコインセルの半電池のサイクル性能を示す。全電池のサイクル性能の低下は、LR-NMC 半電池と同じ傾向を示した。加えて、LR-NMC 正極のクーロン効率はサイクル数の増加と共に減少した。したがって、電池の劣化の原因は、LR-NMC 正極によるものと思われる。しかしながら、SiO-Si 複合負極のクーロン効率もまたサイクル数の増加と共に減少した (Fig.3-4)。さらに、Fig.3-9 において SiO-Si / LR-NMC セルでの Li 箔を参照極基準の SiO-Si 複合負極および LR-NMC 正極の充放電曲線を比較したところ、正極の放電曲線はすべてのサイクルでほぼ同じ傾向または傾きを示しているが (Fig.3-9b)、SiO-Si 複合負極の放電曲線は放電の終わりに急激に上昇し、サイクル数が増加とともに容量が低下した。この結果から、負極の劣化が正極の劣化よりも早く進んでいて、そして電池容量は SiO-Si 複合負極によって制限されていることが分かった。それゆえ、電池の劣化の原因は、正極よりもむしろ SiO-Si 負極の原因によるものだと考えられる。電池のサイクル性能を改善するには、LR-NMC 正極と同様に SiO-Si 複合負極の改善が必要である。

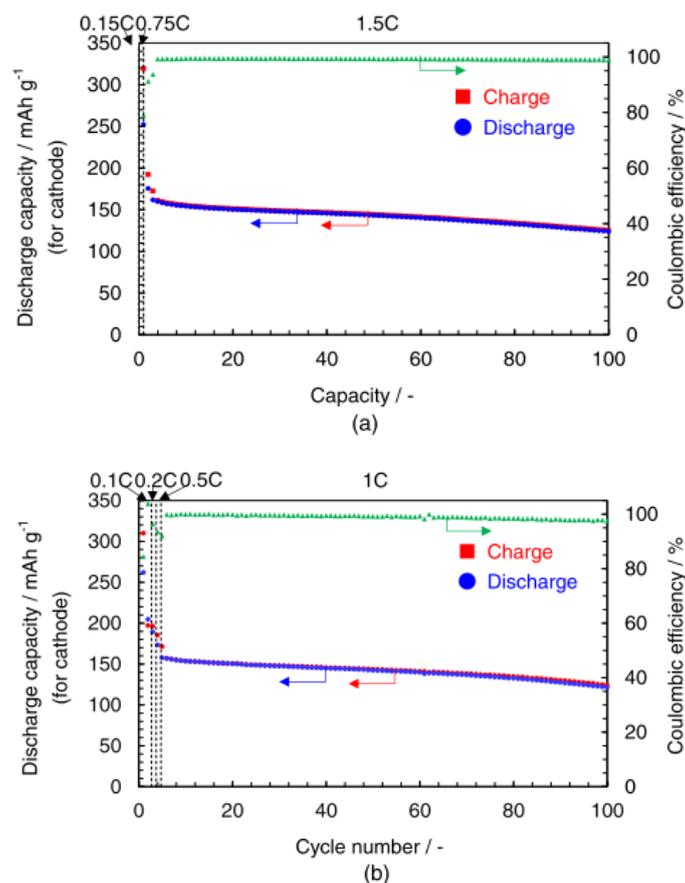


Figure 3-8. The cycle performance of (a) the cell using the SiO-Si composite anode and LR-NMC cathode with a reference electrode of Li foil at the 1.5C-rate, and (b) LR-NMC cathode half-cell using Li foil as the counter electrode at the 1C-rate.

Cell type: (a) pouch cell and (b) CR2032-type coin cell. Capacity density of the LR-NMC cathode: (a) 17.5 mAh (calculated in 200 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 26.3 mAh cm⁻² (calculated in 300 mAh g⁻¹ of 1st charge capacity), and (b) 2 mAh (calculated in 200 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 3 mAh cm⁻² (calculated in 300 mAh g⁻¹ of 1st charge capacity). The 1st charge capacities of the anode and cathode were equalized. Active mass loading: (a) 0.73 mg cm⁻² (for anode), 10 mg cm⁻² (for cathode), (b) 10 mg cm⁻². Electrolyte solution: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: (a) 2.1-4.6 V at 1st cycle and then 2.1-4.2 V after 2nd cycle, and (b) 2.5-4.6 V at 1st cycle and then 2.5-4.3 V after 2nd cycle. Charge-discharge condition: (a) 0.15C x 1 cycles → 0.75C x 1 cycle → 1.5C-cycle, 1C-rate was defined as 17.5 mA. and (b) 0.1C x 2 cycles → 0.2C x 1 cycle → 0.5C-cycle → 1C-cycle, 1C-rate was defined as 2 mA. Temperature: 30°C.

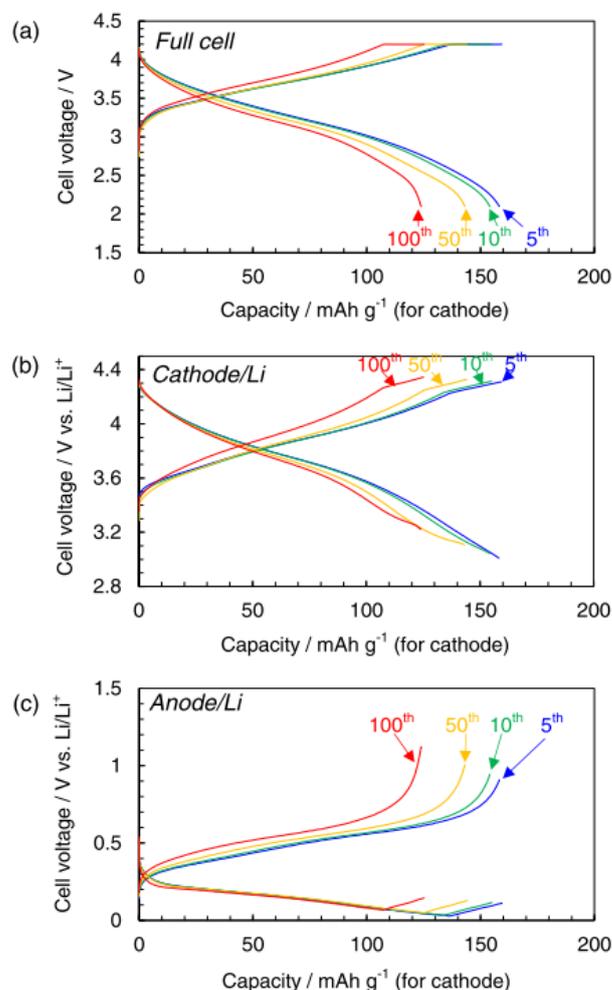


Figure 3-9. The charge-discharge curves of (a) the cell composed of the SiO-Si composite anode and LR-NMC cathode, (b) LR-NMC cathode and (c) SiO-Si composite anode using Li foil as a reference electrode after several cycles.

Cell type: Pouch cell. Capacity of the LR-NMC cathode: 17.5 mAh (calculated in 200 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 26.3 mAh (calculated in 300 mAh g⁻¹ of 1st charge capacity). The 1st charge capacities of the anode and cathode were equalized. Reference electrode: Li foil. Active mass loading: 0.73 mg cm⁻² (for anode), 10 mg cm⁻² (for cathode). Electrolyte solution: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: 2.1-4.6 V at 1st cycle and 2.1-4.2 V at 2nd cycle. Charge-discharge condition: (a) 0.15C x 1 cycles → 0.75C x 1 cycle → 1.5C-cycle, 1C-rate was defined as 17.5 mA. Temperature: 30°C.

電池容量の減少の理由はすでに議論してきたように、複合負極は Si 含有量が高くても、SiO-Si/LR-NMC セルとして安定したサイクル性能を示したことを再度強調しておく。Fig.3-7 の 0.5C レートでの全電池のサイクル性能結果と Fig.3-4 の SiO-Si 複合負極を用いた半電池の容量維持率を比較すると、全電池の劣化の方が、SiO-Si 複合負極半電池の劣化よりも低い。この電池設計で充放電電圧範囲 2.0~4.2 V で複合負極を使用した電池の方が、利用率が約 80%に制限されているので、負極の劣化を抑制することができると考えられる。充電電圧をより高く設定すると（例えば 4.6V）、より高い電池容量が得られるであろうが、負極の利用率はより高くなり、これは電池の劣化につながるかも知れない。それゆえ、充電電圧を 4.2V に制限して利用することは、寿命としてのサイクル特性の観点から許容できると考えられる。将来的に負極の改善が達成される場合、より高い電圧でのサイクル性能を検討する必要がある。

自動車用途などの多くの用途では、リチウムイオン電池は広い温度範囲にわたって確実に機能する必要がある。そこで SiO-Si/LR-NMC セルの高温および低温性能についても研究した。高温および低温試験の前に、30°Cおよび 0.1C で 2 サイクルの試験前運転を実施した。Fig.3-10 のように、SiO-Si/LR-NMC セルは約 100 サイクル以上にわたって 60°Cで放電容量約 150 mAh/g であり、30°Cの場合とほぼ同じ安定したサイクル性能を示した。また、80°Cでも急激な劣化は見られなかった。この結果は、SiO-Si 複合負極が高温動作に耐えることを示している。さらに、この電池は優れた低温性能も示した。低温試験は、充電容量が 187mAh/g の電池に 30°C、0.1C で充電した後、-40°C または -55°C、0.1C レートで放電を行った。Fig.3-11 に示すように、この電池は、-40°Cで 85 mAh/g、-55 °Cで 34 mAh/g の放電容量を示し、これらは 30 °C での充電容量に対してそれぞれ 46%と 18%であった。この結果から、SiO-Si 複合電極では低温でも電極反応に十分なリチウム化の速度を有していることがわかった。

Fig.3-12 は、電池の放電速度の性能を示す。この電池は、10C レートでも放電することができる良好な放電特性も有している。さらに、SiO-Si 複合負極および LR-NMC 正極を用いて、それらの不可逆容量を利用する電池設計は、1 Ah 級のアルミラミネートセルに適用することができる。Fig.3-13 に示すように、この電池は、30°C および 0.2C レート率で約 1250mAh の放電容量があり、10 サイクルでも安定したサイクル性能を示した。

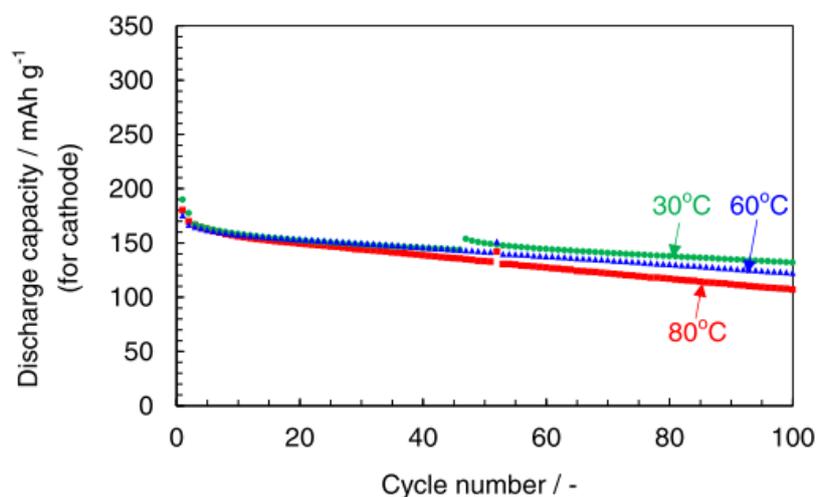


Figure 3-10. The high-temperature performance of the cells composed of the SiO-Si composite anode and LR-NMC cathode.

Cell type: CR2032-type coin cell. Capacity density of the LR-NMC cathode: 2 mAh cm⁻² (calculated in 200 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 3 mAh cm⁻² (calculated in 300 mAh g⁻¹ of the 1st charge capacity). The 1st charge capacities of the anode and cathode were equalized. Active mass loading: 0.73 mg cm⁻² (for anode), 10 mg cm⁻² (for cathode). Electrolyte solution: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v) for 30°C, 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v) + 1 wt.% VC for 60 °C and 80°C. Cut-off voltage: 2.0–4.2 V. Charge-discharge rate: 0.5C, 1C-rate was defined as 2 mA.

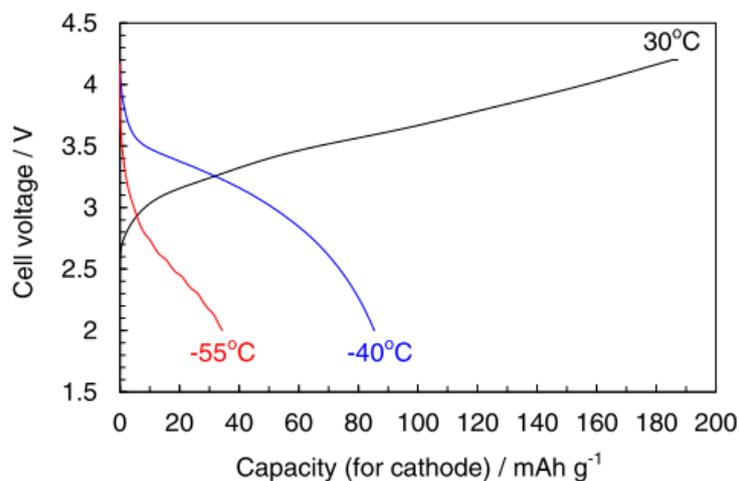


Figure 3-11. The low-temperature performance of the cells composed of the SiO-Si composite anode and LR-NMC cathode.

Cell type: CR2032-type coin cell. Capacity density of the LR-NMC cathode: 2 mAh cm⁻² (calculated in 200 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 3 mAh cm⁻² (calculated in 300 mAh g⁻¹ of 1st charge capacity). Active mass loading: 0.73 mg cm⁻² (for anode), 10 mg cm⁻² (for cathode). The 1st charge capacities of the anode and cathode were equalized. Electrolyte solution: 1.2M LiPF₆ EC/EMC/MB (methyl butyrate) (2/4/2, v/v/v). Cut-off voltage: 2.0-4.2 V. Charge-discharge rate: 0.1C, 1C-rate was defined as 2 mA.

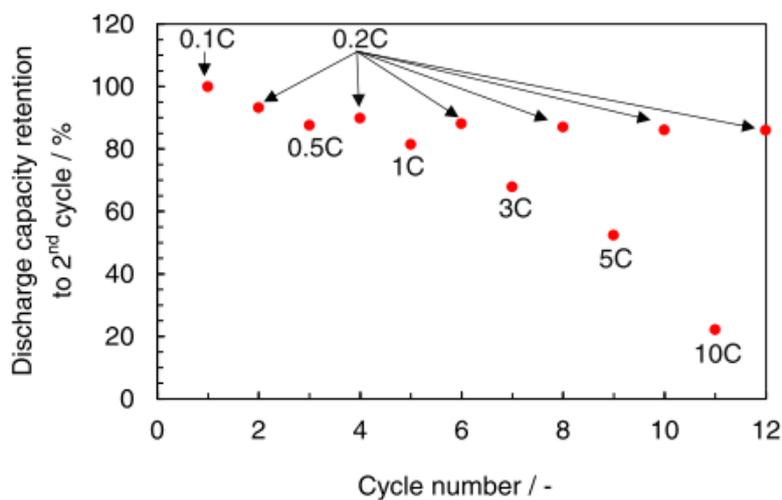


Figure 3-12. The rate performance of the cell composed of the SiO-Si composite anodes and LR-NMC cathode.

Cell type: CR2032-type coin cell. Capacity density of the LR-NMC cathode: 2 mAh cm⁻² (calculated in 200 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 3 mAh cm⁻² (calculated in 300 mAh g⁻¹ of 1st charge capacity). The 1st charge capacities of the anode and cathode were equalized. Active mass loading: 0.73 mg cm⁻² (for anode), 10 mg cm⁻² (for cathode). Electrolyte solution: 1.2M LiPF₆ EC/EMC/MB (methyl butyrate) (2/4/2, v/v/v). Cut-off voltage: 2.0-4.2 V. Charge-discharge rate: 0.1C, 1C-rate was defined as 2 mA. Temperature: 30°C.

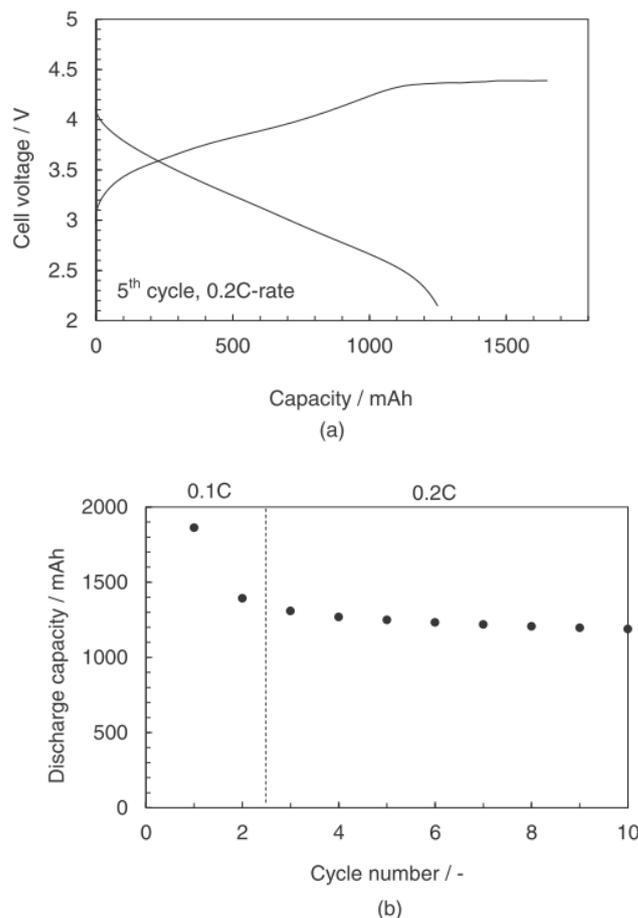


Figure 3-13. The 1-Ah-class cell composed of the SiO-Si composite anode and LR-NMC cathode. Cell type: Laminated-type pouch cell. (a) The charge-discharge curves and (b) cycle performance of the cell.

Capacity density of the LR-NMC cathode (single side): 2 mAh cm⁻² (calculated in 200 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 3 mAh cm⁻² (calculated in 300 mAh g⁻¹ of 1st charge capacity). Active mass loading (single side): 0.73 mg cm⁻² (for anode), 10 mg cm⁻² (for cathode). The 1st charge capacities of the anode and cathode were equalized. Electrolyte solution: 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v). Cut-off voltage: 2.15-4.6 V at 1st cycle and then 2.15-4.2 V after 2nd cycle. Charge-discharge condition: 0.1C x 2 cycles → 0.2C-cycle, 1C-rate was defined as 1400 mA. Temperature: 30°C.

3.3.3 Si/LR-NMC セルの安全性能

SiO-Si 複合負極および LR-NMC 正極を用いた 1000 mAh アルミラミネートセルについて、満充電状態の電池を使用して釘刺し試験を行い、電池の安全性能を評価した。Fig.3-14(a)は、釘刺し試験中の電池電圧ならびに電池の釘内部および表面温度変化を示す。満充電にした電池に釘が刺さると、釘挿入により内部短絡が発生した瞬間、電池電圧が 4.19V から 3.9V にわずかに低下し、その後徐々に低下した。釘の内部と電池表面の温度はそれぞれ 55°C と 28°C まで上昇した。試験中に熱暴走は認められなかった。比較のために、グラファイト負極と LR-NMC 正極を用いた容量 825 mAh のアルミラミネートセルで釘刺し試験を行った (Fig.3-14(b))。グラファイトを負極として用いた場合、SiO-Si 複合負極を用いた電池の場合と異なり、釘が刺さった瞬間に電池の電圧は 4.2V から 1.7V に急激に低下した。さらに、釘の内部温度と電池表面温度はそれぞれ 80°C と約 40°C まで急激に上昇した。グラファイトを負極として用いた場合、グラファイト負極は放電後も高い導電性を維持している。したがって、短絡反応または放電が急速に進行し続け、その結果、釘の内部および電池表面の温度が著しく上昇する。一方、SiO-Si 複合負極を使用した場合、リチウム化された SiO および Si もまた、放電後に急速に電子伝導相から低電子伝導性構造または絶縁体構造に変換したものと仮定した。

過去に SnO-P₂O₅ glass (GSPO) 負極とガラスセラミック LiFePO₄ (GC-LFP) 正極²⁴ からなる 660 mAh のアルミラミネートセルの釘刺し試験を実施し、安全性能を調査した後、GSPO⁸ の安全メカニズムを検討した。電池の電圧は試験中、わずかに減少し、釘の内部温度は 49°C、電池の表面温度は 29°C とわずかに上昇した。釘刺し試験後の GSPO 負極を高分解能シンクロトロン X 線回折分析で解析した結果、GSPO 負極は内部短絡領域で局所的に放電し、釘の貫通領域の周囲に低電子伝導性構造または絶縁体構造が直ぐ形成され、これにより釘へのその後の放電反応の広がりを抑制し、その結果、釘の内部温度および電池表面温度がわずかに上昇する、と結論付けられた。これは第 2 章の結果から、同様に SiO-Si 複合負極が釘貫通部周辺で局所的に放電した後に低電子伝導性構造または絶縁構造を形成し、その後の放電反応の広がりを抑制し、電池の熱暴走が起きなかったと考えられる。したがって、これらの結果に基づいて、負極として SiO-Si 複合を利用すると、釘刺し試験に対する優れた安全性能とともに高容量および良好な電気的性能が得られると結論付けることができる。

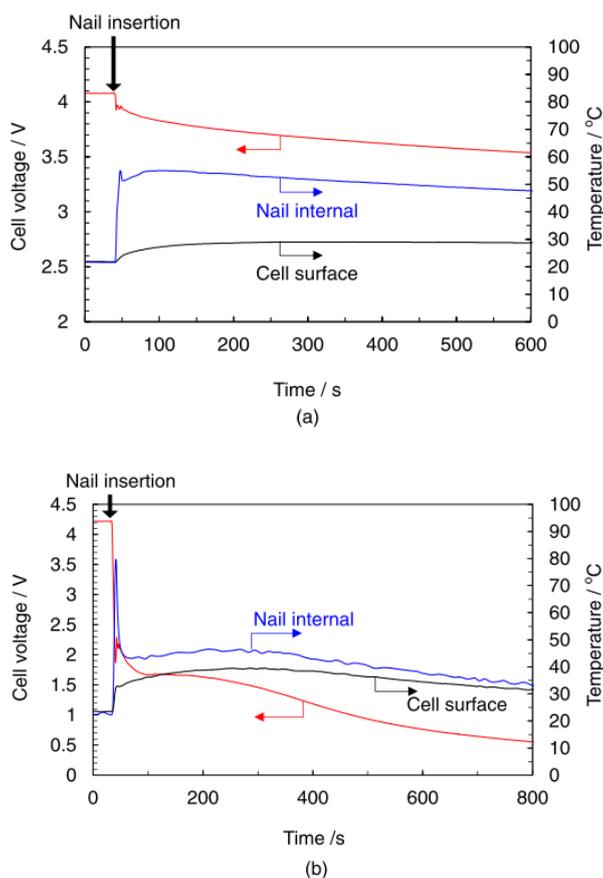


Figure 3-14. Cell voltage, nail internal temperature and cell surface temperature profiles of (a) 1000 mAh cell composed of the SiO-Si composite anode and LR-NMC cathode and (b) 825 mAh cell composed of graphite anode and LR-NMC cathode for the nail penetration test.

Electrodes of 1000 mAh cell composed of the SiO-Si composite anode and LR-NMC cathode: Laminated-type pouch cell, 6 sheets [8.6 cm x 5.4 cm, Active mass loading (single side): 1.1 mg cm⁻²] for anode, and 5 sheets [8.3 cm x 5.1 cm, capacity density (single side): 3 mAh cm⁻² (calculated in 200 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 4.5 mAh cm⁻² (calculated in 300 mAh g⁻¹ of 1st charge capacity), Active mass loading (single side): 15 mg cm⁻²] for cathode, the 1st charge capacities of the anode and cathode were equalized. Electrodes of 825 mAh composed of graphite anode and LR-NMC cathode: Winding-type pouch cell, 5.5 cm x 65 cm [capacity density (single side): 1.8 mAh cm⁻² (calculated in 320 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 2.1 mAh cm⁻² (calculated in 370 mAh g⁻¹ of 1st charge capacity), Active mass loading (single side): 5.6 mg cm⁻²] for anode, and 5.5 cm x 70 cm [capacity density (single side): 1.3 mAh cm⁻² (calculated in 200 mAh g⁻¹ of reversible capacity), 2.1 mAh cm⁻² (calculated in 330 mAh g⁻¹ of 1st charge capacity), Active mass loading (single side): 3.9 mg cm⁻²] for cathode, the 1st charge capacity of the anode and cathode were equalized. Electrolyte solution: (a) 1.2M LiPF₆ EC/EMC/MB (methyl butyrate) (2/4/2, v/v) and (b) 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1/1, v/v). Temperature: 30°C.

3.3.4 SiO-Si/LR-NMC セルの応用

上述のように、SiO-Si/LR-NMC セルは、広い温度範囲にわたって高容量で安定したサイクル性能、良好な放電性能および安全性能を示した。しかし、Si 系負極を用いた実用的な LIB についての報告はまだ少なかった。そこで、SiO-Si/LR-NMC セルを実用化できることを実証するために、ドローン（クワッドコプター；4つのプロペラを遠隔制御出来る飛行機器（AR.Drone2,Parrot））を用いて飛行実証を実施した。付属の Li イオン電池(11.1V, 1500 mAh)を、SiO-Si 複合負極および LR-NMC 正極から作製した単電池(3.1V, 1000mAh)を 4 個直列接続したものに置き換えて、放電平均電圧 12.4V、1000 mAh の電池として搭載し、飛行実験に成功した。このように、この電池はドローンを飛行制御するのに十分な電力を持っている。この結果は、SiO-Si 複合負極および LR-NMC 正極からなる電池が実用化に十分な可能性を有することを示している。

3.4. 結論

高容量 Li イオン電池は、SiO-Si 複合負極と LR-NMC 正極を使用して開発し、負極の不可逆容量を補うために正極の不可逆容量が利用できた。負極の不可逆容量は、質量比 Si/(SiO+Si)、 $r=0.8$ で、正極の不可逆容量と等しくなるような SiO と Si の組成が得られ、複合負極を調製することができた。

複合負極を用いた全電池は、30°C および 0.1C で、設計通り正極の放電容量として 182mAh/g を示した。これは 100 サイクルを超えて安定かつ長期にわたるサイクル性能を示し、複合負極が高 Si 含有量であっても、0.5C で放電容量約 150 mAh/g を示した。また、この電池は優れた高温および低温性能および良好な放電性能を示した。高温での SiO-Si / LR-NMC セルは 60°C で 100 サイクル以上安定したサイクル性能を示し、それは 30°C の場合と同等であり、80°C でも急激な劣化は見られなかった。低温での電池は、-40°C で 85 mAh/g および -55°C で 34 mAh/g の放電容量を示し、これは 30°C での充電容量に対してそれぞれ 46% および 18% にあたる。この電池は 10C でも放電することができた。加えて、1000mAh 電池の釘刺し試験においては電池電圧が釘の挿入によって 4.19V から 3.9V にわずかに低下するだけで、釘の内部および電池表面の温度がそれぞれ 36°C および 29°C に上昇しただけで、熱暴走は認められなかった。

このように、SiO と Si とを複合化した負極を作製し、その負極の不可逆容量を調整することにより、不可逆容量が大きい SiO でも有効に利用することができた。SiO-Si 複合負極および LR-NMC 正極を用いた電池は、高いエネルギー密度、優れた電気化学的性能および高い安全性能を有する電池で有り、お互いの電極の不可逆容量を利用することで、Li プレドーピングプロセスが不要な工業的に好ましい将来有望な電池設計であると考えられる。SiO-Si/LR-NMC セルを用いたドローンの飛行実証試験は、SiO-Si/LR-NMC セルが実用的応用に十分な可能性を有することを示している。

参考文献

1. M. Winter and J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, **45**, 31 (1999).
2. Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, and T. Miyasaka, *Science*, **276**, 1395 (1997).
3. H. Morimoto, M. Nakai, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3970 (1999).
4. H. Yamauchi, G. Park, T. Nagakane, T. Honma, T. Komatsu, T. Sakai, and A. Sakamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1725 (2013).
5. A. Yamano, M. Morishita, G. Park, T. Sakamoto, H. Yamauchi, T. Nagakane, M. Ohiji, A. Sakamoto, and T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1094 (2014).
6. R.A. Huggins, *J. Power Sources*, **81-82**, 13-19 (1999).
7. H. Usui, M. Shibata, K. Nakai, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **196**, 2143 (2011).
8. K. Tahara, F. Isawsaki, T. Tamachi, and T. Sakai, *38th Battery Symposium in Japan*, **Abstr.**, p.179 (1997) (in Japanese).
9. J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J.Y. Xie, and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **152-153**, 125 (2002).
10. S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui, and K. Konno, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13487 (2011).
11. T. Miyuki, Y. Okuyama, T. Sakamoto, E. Eda, T. Kojima, and T. Sakai, *Electrochemistry*, **80**, 401 (2012) (in Japanese).
12. S. Yata, Y. Hato, H. Kinoshita, N. Ando, A. Anekawa, T. Hashimoto, M. Yamaguchi, K. Tanaka, and T. Yamabe, *Synth., Met.*, **73**, 273 (1995).
13. S. Yata, S. Mori, H. Satake, and H. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A221 (2007).
14. Y. Yamakawa, M. Wada, and T. Sakai, *Electrochemistry*, **76**, 203 (2008) (in Japanese).
15. J. Hassoun, K.S. Lee, Y.K. Sun, and B. Scrosati, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3139 (2011).
16. Y. Li and B. Fitch, *Electrochem. Commun.*, **13**, 664 (2011).
17. K. Numata, C. Sakaki, and S. Yamanaka, *Chem. Lett.*, **26**, 725 (1997).
18. Z. Lu, D.D. MacNeil, and J.R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A191 (2001).
19. Z. Lu and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A815 (2002).
20. A. Ito, D. Li, Y. Ohsawa, and Y. Sato, *J. Power Sources*, **183**, 344 (2008).

21. A.R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novák, C. S. Johnson, S.H. Kang, M.M. Thackeray, and P.G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8694 (2006).
22. M.C. Smart, B. L. Lucht, S. Dalavi, F.C. Krause, and B.V. Ratnakumara, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A739 (2012).
- 23 U. Kasavajjula, C. Wang, and A.J. Appleby, *J. Power Sources*, **163**, 1003 (2007).
24. T. Nagakane, H. Yamauchi, K. Yuki, M. Ohji, A. Sakamoto, T. Komatsu, T. Honma, M. Zou, G. Park, and T. Sakai, *Solid State Ionics*, **206**, 78 (2012).

第4章 環境負荷の少ない酸化物正極の製造方法の開発

4.1. 緒言

リチウムイオン電池 (LIB) は、電気自動車およびハイブリッド電気自動車の電源として広く使用されている。LiCoO₂系カソードは、これらの用途のために市販 LIB において一般的に使用されてきた。Li(Ni_xCo_yAl_{1-x-y})O₂ (NCA) および Li(Ni_xCo_yMn_{1-x-y})O₂ (NCM) は、高エネルギー密度 LIB 用の次世代正極活物質として有望な候補である^{1,2}。

N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解したポリフッ化ビニリデン (PVdF) (PVdF バインダー) は、これらの正極用のバインダーとして広く使用されている^{3,4}。しかし、PVdF バインダーは以下のようないくつかの問題がある。高コスト、環境問題、人体に有害であり、混合中に高粘度になってしまうとスラリーを集電体に塗工することが困難になる、高温では電解液中で膨潤し電池特性を低下させる。

アクリル酸やアルギニン酸などの水性バインダーは、カソード用の PVdF バインダーに代わるものとして研究されてきた^{5,6}。水性バインダーは低コストであり、そして環境負荷が少なく、公害問題が無い。しかしながら、NCA や NCM 粒子は、それらの製造工程における残留物として LiOH のような少量のアルカリ種を含有する。そのため、水を用いたスラリーでは pH が上昇し、Al 箔集電体を腐食する。ステンレス鋼箔集電体⁷の使用や、NCA および NCM 粒子を炭素や金属酸化物を用いて表面被覆⁸することで、箔集電体の腐食を抑制することができる。しかしながら、これらの方法はプロセスコストを増加させる。

この章では、次世代 LIB 材料である Si の高温特性を生かすために、PVdF に比べ高温耐久性に優れ、環境にも優しい水性バインダーを用いてカソードスラリー用の加圧 CO₂ ガス処理 (a pressurized CO₂ gas treatment ; 以降、PCT と略す) を開発した。PCT は、0.5-0.6 MPa の CO₂ 雰囲気下で数分間スラリーを攪拌するだけの平易な調製法である。PCT を使用することによって、このような水性バインダーを含有する NCA 電極のサイクル性、容量およびクーロン効率は著しく改善された。

4.2. 実験

4.2.1 電極と電池の作製

Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂ (NCA) 粒子 (日本化学産業) を、JetPaster (日本スピンドル製造)

を用いて、水を溶媒としてアセチレンブラック (AB) およびアクリルポリマー (アクリルバインダー) を NCA : AB : バインダー = 94 : 2 : 4 (wt.%) の割合で混合した。このスラリーを CO₂ 雰囲気下 0.5MPa で 3 分間攪拌した。さらに、このスラリーを Al 箔上に塗布し、80°C で乾燥した。塗布 Al 箔を直径 11 mm の円形に打ち抜き、真空下 150°C で 12 時間乾燥した。NCA 電極の容量密度は約 1.6 mAh/cm² であった。

NCA 電極を作用極として、ポリプロピレンセパレータ (Celgard) を介して対極はリチウム箔 (電池グレード) として組み立て CR2032 型 (宝泉製) のコイン型電池に入れた。電解液は、支持塩として 1 M の LiPF₆ を含むエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) (1/1, v/v) 溶液 (バッテリーグレード、キシダケミカルズ社) を用いた。

4.2.2 電池の電気化学的などの測定

試作した電池は、充放電ユニット (B L S シリーズ、計測器センター) を用いて、4.2V-2.7V の間で 30°C にて 50 サイクル充放電試験を行った。リチウム化 (放電) および脱リチウム化 (充電) 電流は、第 1 サイクル目は 18 mA/g (0.16 mAh/cm², 0.1C) であり、以降の 49 サイクルは 36 mA/g (0.32 mAh/cm², 0.2C) とした。

電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 測定は、ポテンショスタット/ガルバノスタット/周波数応答アナライザー (Solartron) を用い、セル電圧 4.0 V において、電圧振幅 10 mV を印加し、80 k-0.5 Hz の周波数範囲で測定を行った。データは ZView ソフトウェアプログラムを用いて分析した。

走査型電子顕微鏡観察 (SEM) は、JEOL 製 JSM-6390 および KEYENCE 製 VHX-D510 を用いて行った。X線回折 (XRD) 測定は、リガク製 Ultima IV の CuK α 線を用いて行った。

4.3. 結果と考察

4.3.1 PCT による NCA 粒子表面の変化

Fig.4-1 に NCA 粒子の SEM 像を示す。NCA 粒子は、数十 μ m サイズの凝集体 (Fig.4-1(a)) と 2 μ m 未満のサイズの NCA 粒子 (Fig.4-1(b)) から構成されていた。

Table 4-1 は、PCT 有りおよび無しのアクリルバインダーを含有する NCA スラリーの pH 値を示す。PCT 前の NCA スラリーの pH は 12.2 であった。PCT を用いることで NCA スラリーの pH は明らかに低下し、3 分で 8.3 に下がった。

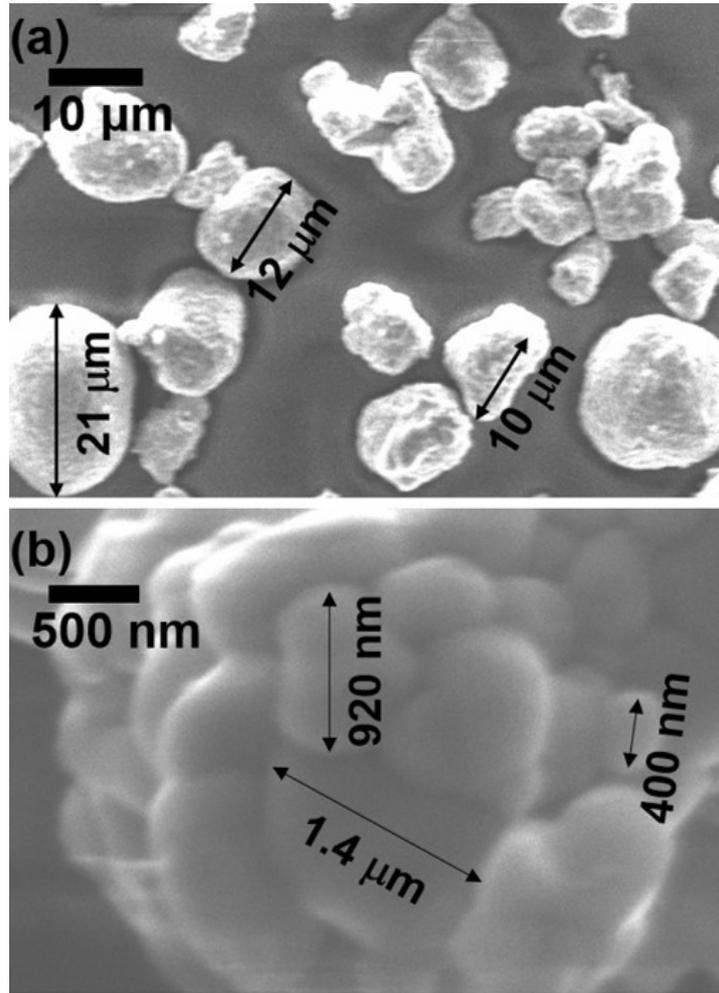


Figure 4-1. SEM images of the NCA particles at low (a) and high (b) magnifications.

Table 4-1 pH values of dispersion containing NCA+acrylic binder with and without the PCT, and NCA+H₂O

Sample	pH
NCA+acrylic binder with the PCT	8.3
NCA+acrylic binder without the PCT	12.2
NCA+H ₂ O	12.3

Fig.4-2(a)に、ガラス基板上の NCA 粒子および Al 箔集電体上の PCT 有りおよび無しの NCA 電極の XRD パターンを示す。Fig.4-2(b)は、Fig.4-2(a)の破線部分の拡大図を示す。PCT なしでは、NCA 相のみが同定された。これに対し、PCT 後には NCA 相に加えて Li_2CO_3 も同定された。

水性バインダーを含有する NCA スラリーの pH が低下するメカニズムは、以下のような単純な酸塩基反応により説明することができる。



LiOH は NCA 粒子からスラリーへと容易に溶解し、 $K_{\text{sp}}(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 値が小さいので (i.e., $2.037 \times 10^{-3} \text{ mol}^3 / \text{l}^3$ at 25 °C⁹⁾、直ちに CO_2 と反応して Li_2CO_3 沈殿物となる。そのため、PCT の酸塩基反応が活物質上で進行し、結果として活物質表面を Li_2CO_3 層が被覆し、NCA 粒子のさらなる溶解を抑制すると提案できる。スラリー中に溶解した CO_3^{2-} は H_2O と反応して HCO_3^- および OH^- になる。生成された OH^- は CO_2 と反応し (式 (4-1))、 CO_3^{2-} が生成される。これらの現象によりスラリーの pH 値は低下する。

Fig.4-3 は、PCT 有り (Fig.4-3(a)および Fig.4-3(b)) および無し (Fig.4-3(c)および Fig.4-3(d)) の NCA 電極の表面 (Fig.4-3(a)および Fig.4-3(c)) および断面 (Fig.4-3(b)および Fig.4-3(d)) の SEM 画像を示す。PCT なし (Fig.4-3(c)および Fig.4-3(d)) では、NCA 電極の表面に多数の孔が観察され (Fig.4-3(c))、Al 箔集電体上に多孔質の活物質層が形成された (Fig.4-3(d))。これらの現象はおそらく、 OH^- と Al 箔集電体との反応によって発生した水素に起因すると考えられる。PCT の使用により (Fig.4-3(a)および Fig.4-3(b))、滑らかな表面と、孔や多孔質層のない緻密な活物質層を形成しており、これは Al 箔集電体上の腐食反応が著しく抑制されたことを示している。

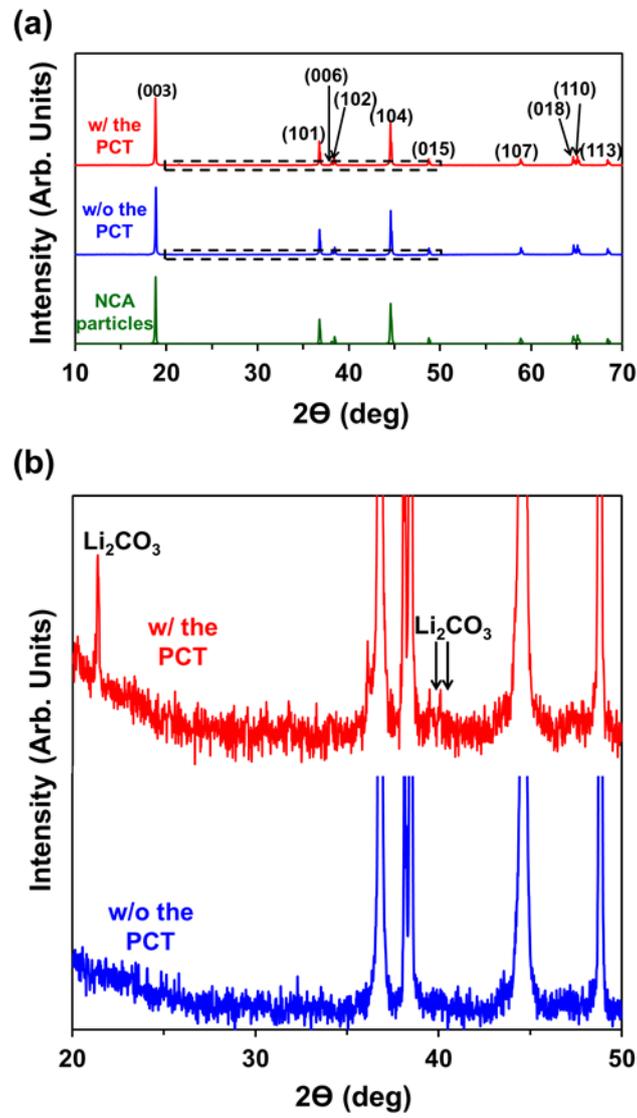


Figure 4-2. XRD patterns of the NCA electrodes with and without the PCT and NCA particles (a) and a magnification of the indicated area (b).

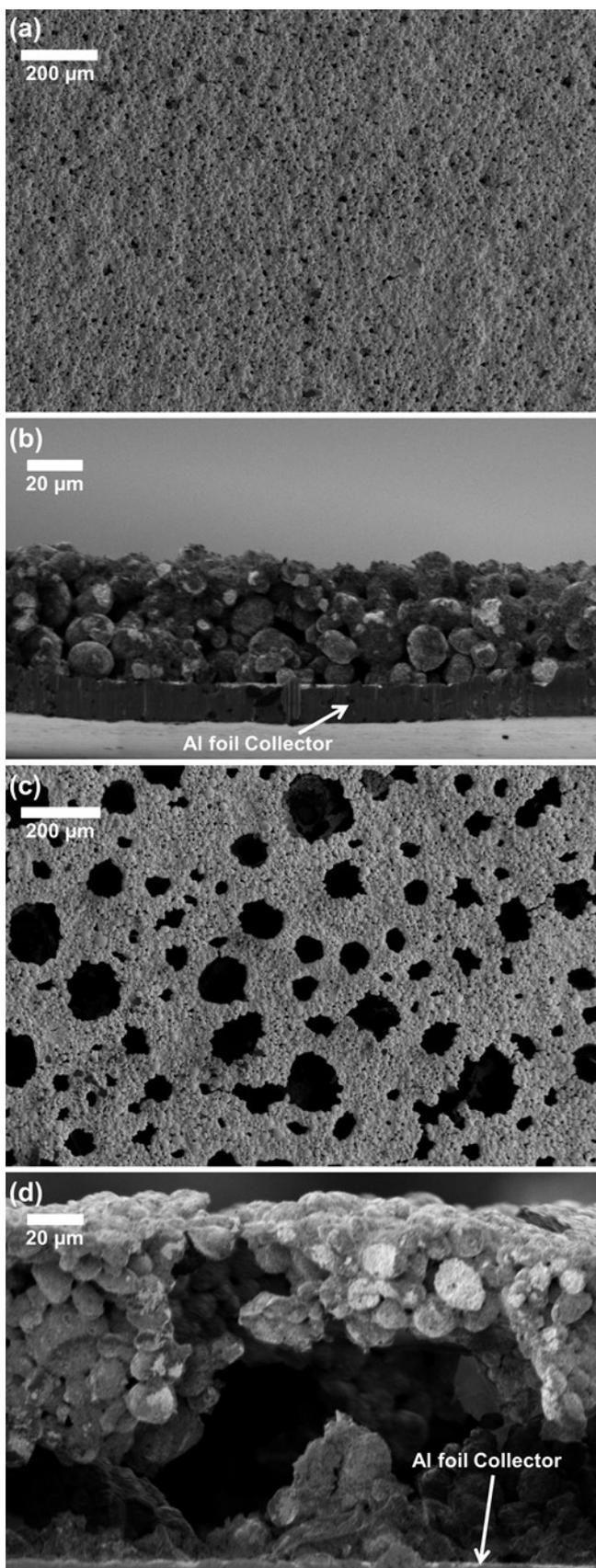


Figure 4-3. SEM images of the surfaces and cross sections of the NCA electrodes with (a and b) and without (c and d) the PCT.

4.3.2 PCT による電池特性への影響

Fig.4-4 は、PCT 有りおよび無しの NCA 電極について、充放電の回数における放電容量を示す。1 回目と 50 回目の放電容量、5 回目と 50 回目の間の平均クーロン効率、および 1 回目の放電容量に対する 50 回目の放電容量の保持率を Table 4-2 にまとめた。1 回目の放電容量は、PCT 無しの電極の場合、PCT 有りの NCA 電極のものと比較してほぼ同じ（すなわち 180mAh/g）であった。しかし、PCT 無しでは放電容量はサイクル中に劇的に減少し、50 回目で 110mAh/g になった。PCT を用いることにより、1 回目に対する 50 回目の放電容量の維持率が大幅に向上（82%）した。50 回目での放電容量は 140 mAh/g であり、非水系で混合した PVdF バインダーを用いた NCA 電極のものとほぼ同じであった¹⁰。また 5 回目と 50 回目のサイクルの間の平均クーロン効率は 99.3%に達成した。

Fig.4-5 は、1 回目 (Fig.4-5(a))、25 回目 (Fig.4-5(b)) および 50 回目 (Fig.4-5(c)) での PCT 有りおよび無しの NCA 電極の充電曲線および放電曲線を示す。充電中のより高いセル電圧および放電中のより低いセル電圧は、半電池における高い抵抗によって生じる大きな過電圧に起因するものである。1 回目では、PCT 有りの NCA 電極の過電圧は、PCT 無しの NCA 電極の過電圧に比べてはるかに高かった。しかし、充放電を重ねるにしたがって、PCT 有りの NCA 電極の過電圧の増加は、PCT 無しの場合に比べてはるかに少なく、25 回目と 50 回目での PCT 無しの NCA 電極の過電圧は、PCT 有りの場合よりも高くなった。これらの結果は、充放電を重ねることで増加する電池の抵抗が、PCT を用いることで明らかに抑制されたことを示している。

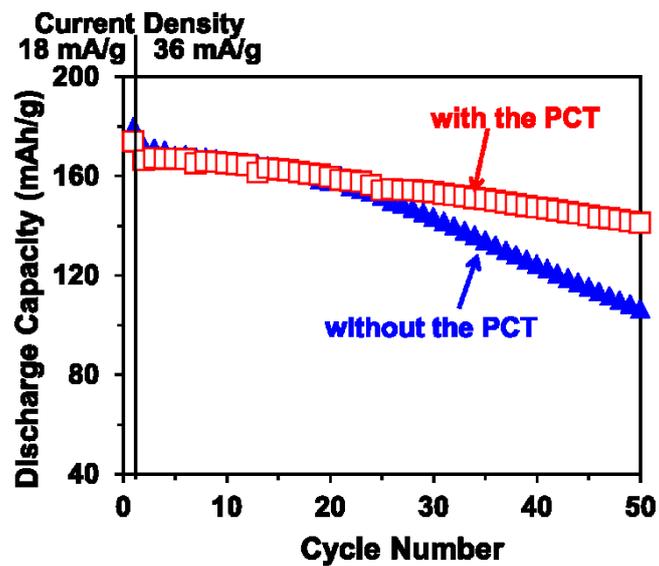


Figure 4-4. Discharge capacities of the NCA electrode with and without the PCT.

Table 4-2. Discharge capacities, retention rate and coulombic efficiency of the NCA electrode with and without the PCT.

Sample	Discharge capacity (mAh/g)		Retention rate (%) (50th/1st)	Average coulombic efficiency between the 5th and 50th cycles (%)
	1st cycle	50th cycle		
with the PCT	170	140	82	99.3
without the PCT	180	110	61	98.6

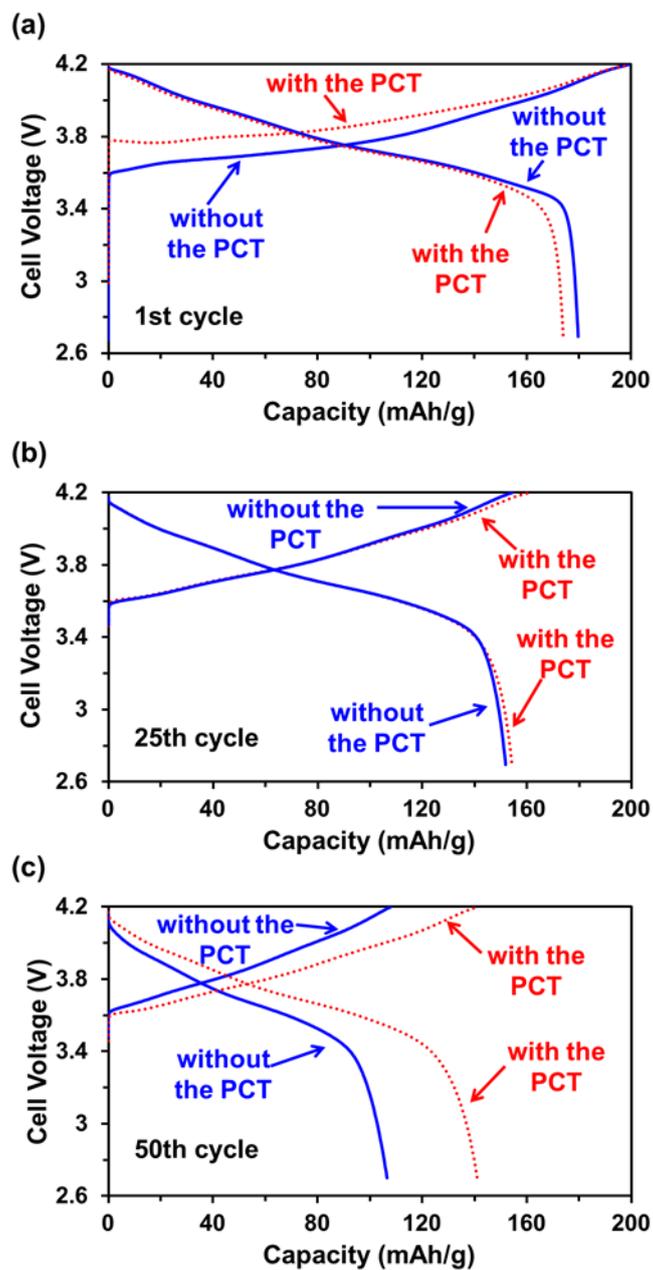


Figure 4-5. Charge and discharge curves of the NCA electrode with and without the PCT at the 1st (a), 25th (b), and 50th (c) cycles.

Fig.4-6 に、1 回目、5 回目、25 回目、30 回目および 50 回目のサイクル後に測定された PCT 有り (Fig.4-6(a)) および無し (Fig.4-6(b)) の NCA 電極のナイキストプロットを示す。ナイキストプロットは、2 つの半円と 1 つの傾斜線によりフィッティングできた。Fig.4-6(c)に、フィッティングに使用された等価回路を示す。この等価回路は、直列抵抗 (R_s)、NCA 電極表面上のフィルム層を通る Li^+ イオン輸送抵抗 (R_f)、NCA 電極表面上のフィルム層の CPE (CPE_f)、電荷移動抵抗 (R_{ct})、反応抵抗を含む電気二重層の CPE (CPE_{dl})、およびワールブルグインピーダンス (W) から構成される。半円を形成するトップ付近の周波数は 3~7 kHz で、これは NCA 電極表面にフィルム層があることを示す^{11,12}。中間周波数範囲からなる半円の直径は R_{ct} に関連し^{13,14}、そして低周波数域にある傾斜線は活物質のバルクの Li^+ のイオン拡散抵抗 (W) を表す。Fig.4-7 は、Fig.4-6 のナイキストプロットから解析した 1、5、25、30 および 50 回目の R_f (Fig.4-7(a))、 R_{ct} (Fig.4-7(b)) および R_{total} ($R_s+R_f+R_{ct}$) (Fig.4-7(c)) を示す。全てのサイクルにおける NCA 電極の R_{ct} は、PCT 無しの方が PCT 有りの場合よりも高かった (Fig.4-7(b))。PCT 無しの 1 回目の R_f は 4.3 Ω であった。これは充放電を重ねる中で急激に増加し、50 回目には 7.5 Ω になった。PCT 有りの場合の NCA 電極の R_f は 1 回目は PCT 無しの場合よりも高かった (5.9 Ω)。しかし、充放電を重ねる中で PCT 有りの場合の R_f は明らかに増加が抑制されて、50 回目までに 6.8 Ω までわずかに増加した (Fig.4-7(a))。これらの結果から、PCT を使用することで電解液の分解が著しく抑制されたことが示唆される。

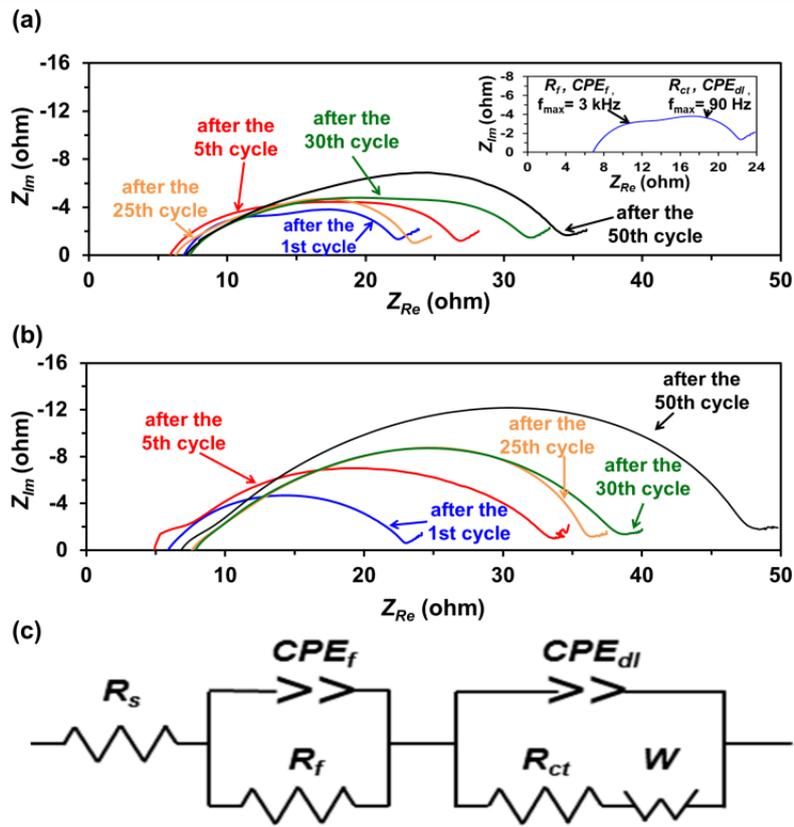


Figure 4-6. Nyquist plots for the NCA electrodes with (a), without (b) the PCT at the 1st, 5th, 25th, 30th and 50th cycles and an equivalent circuit (c).

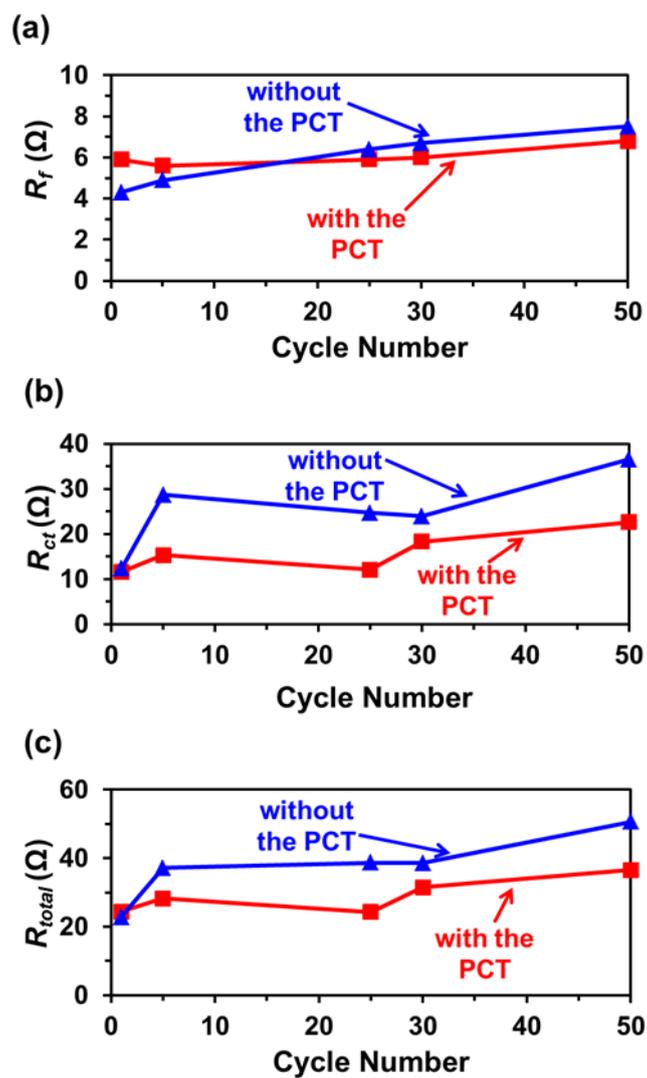


Figure 4-7. R_f (a), R_{ct} (b), and R_{total} (c) of the NCA electrodes with and without the PCT.

充放電を重ねた場合の PCT 有りおよび無しでの NCA 電極の構造変化について Fig.4-8 のような機構を考えている。PCT を用いることでサイクル特性および平均クーロン効率は著しく改善された。PCT を使用すると (Fig.4-8(a))、NCA 粒子上に Li_2CO_3 被膜が形成された。そのため、1 回目の R_f および過電圧は、PCT 無しの場合よりも高かった (Fig.4-7(a))。他方、充放電試験前にグラファイト電極表面上に Li_2CO_3 被膜を形成しておくこと、充放電後に形成される被膜はより緻密で導電性に優れたものができることはよく知られている^{15,16}。そして、 Li_2CO_3 のバンドギャップを計算すると 7.07 eV であり、かつ非常に局在化した共有結合性の CO 結合とイオン結合性の Li-O 結合を有している¹⁷、 Li_2CO_3 は電子絶縁性であると考えらる。その結果、この被膜は電解液の分解を防ぎ、50 回目充放電後でも R_f の低い被膜として作用している可能性がある (Fig.4-7(a))。以前の研究で、 LiCoO_2 電極において Li_2CO_3 被覆層が電極表面の被膜形成を抑制し、かつ充放電による LiCoO_2 構造の劣化を遅らせるので、 LiCoO_2 電極表面上の Li_2CO_3 被覆層を用いて充放電に伴う R_{ct} の増加は明らかに抑制されることが知られている¹⁸。 Li_2CO_3 が NCA 粒子表面を保護し、表面の構造がほとんど変化しないことが報告されている。したがって、表面のほとんどのリチウム化/脱リチウム化の反応部位は、おそらく充放電中も変わらずに存在していたと推察される。これらの現象が充放電中の表面に Li 欠乏相が形成することを著しく抑制することになり、結果として、充放電中の R_{ct} の増加が抑えられた (Fig.4-7(b))。これらの結果は、5 回目と 50 回目の平均クーロン効率が增加 (Table 4-2) したことと、25 回目と 50 回目の過電圧が PCT 無しの NCA 電極よりも低くなった (Fig.4-5(b)) ことに現れている。過電圧を考慮すると、充電中のプラトーの開始時点の過電圧が約 0.02 V 上昇すると、充電容量は約 30 mAh/g 減少する (Fig.4-5 を参照)。したがって、過電圧が低いので、PCT を使用すると充電容量を増やすのに有効な手段になる。

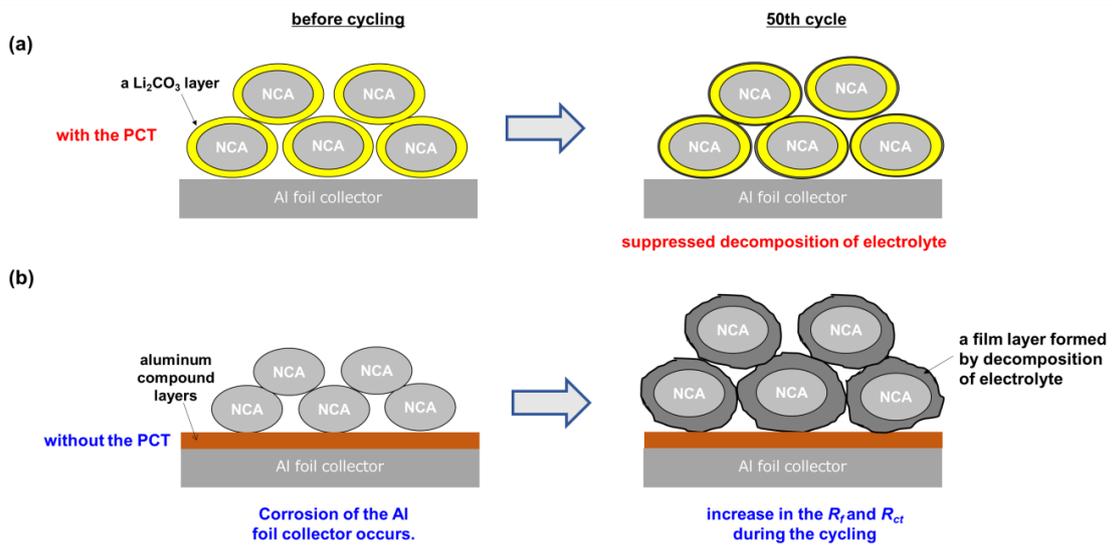


Figure 4-8. Mechanism of improvement of the NCA electrode properties by use of the PCT. Structural changes of the NCA electrode with (a) and without (b) the PCT.

PCT 無しの場合は (Fig.4-8(b))、アクリル系バインダーは OH^- によって劣化する可能性があり、Al 箔集電体上で腐食反応が起こり、Al 化合物層が Al 箔集電体上に形成されたものの、これらの層は NCA 粒子表面を保護しなかった。その後、電解液は連続的に分解され、NCA 粒子表面上に形成された被膜層の厚さは充放電中に増加した。したがって、表面の構造はほとんど元のままでは無く、表面でのリチウム化/脱リチウム化の反応部位は減少する可能性がある。これらの現象により、PCT 無しの場合の NCA 電極では 25 回目と 50 回目で R_f がより高くなり (Fig.4-7(a))、充放電中を通して R_{ct} が PCT 有りの場合よりもより高くなる (Fig.4-7(b))。これらの結果として、過電圧の上昇とクーロン効率の低下を引き起こした。

4.4. 結論

LIB 用水性バインダーを含む NCA 電極を加圧 CO_2 ガス処理 (PCT) を用いて製造し、電気容量、サイクル特性およびクーロン効率に対する PCT の影響を調べた。本研究から以下の結果および結論が得られた。

- 1) 水性バインダーを含有する NCA 用スラリーの pH は、PCT を使用することで 12.2 から 8.3 に著しく低下する。
- 2) PCT を使用する場合、25 回目から 50 回目の R_f と過電圧が低下するため、電気容量とクーロン効率の両方が大幅に向上する。これらの結果は、おそらく PCT 中に電子的絶縁性の Li_2CO_3 層が形成され、それが電解質の分解を防止し、NCA 粒子表面のリチウム化/脱リチウム化の部位を維持することから生じる。
- 3) PCT を使用しない場合、サイクル中に放電容量が急激に減少し、50 回目では 110mAh/g であった。アクリル系バインダーは、 OH^- によって劣化することがある。腐食反応が Al 箔集電体上で起こった。充放電前に、NCA 粒子表面に保護層は形成されなかった。これらの現象が R_f と R_{ct} との増加を引き起こし、結果として過電圧の増加とクーロン効率の低下をもたらすことが示唆される。

参考文献

1. F. Dogan, J. T. vaughey, H. Iddir, and B. Key, *Appl. Mater. Interface*. **8**, 16708 (2016).
2. Y. Wang, J. Jiang, and J. R. Dahn, *Electrochem. Comm.* **9**, 2534 (2007).
3. H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu, and V. S. battaglia, *Electrochim. Acta* **71**, 258 (2012).
4. K. Eom, T. Joshi, A. bordes, I. Do, and T. F. Fuller, *J. Power Source*. **249**, 118 (2014).
5. H. Zhong, M. Sun, Y. Li, J. He, J. Yang, and L. Zhang, *J. Solid State Electrochem.* **20**, 1 (2016).
6. K. Soeda, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *ECS Transactions* **64** 13 (2015).
7. M. Morishita, T. Mukai, T. Sakamoto, M. Yanagida, and T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1311 (2013).
8. K. Notake, T. Gunji, Y. Mochizuki, T. Tanabe, S. Kaneko, S. Ugawa, H. Lee, and F. Matsumoto, *J. Appl. Electrochem.* **46**, 267 (2016).
9. M. Aghaie, and B. Sh. Broojeni, *J. Physical & Theoretical Chem.* **3**, 249 (2007).
10. H. Y. Tran, G. Greco, C. Täubert, M. W.-Mehrens, W. Haselrieder, and A. Kwade, *J. Power Source*. **210**, 276 (2012).
11. S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, A92 (2002).
12. I. Hwang, C. W. Lee, J. C. Kim, and S. Yoon, *Mater. Research Bulletin* **47**, 73 (2012).
13. T. R. Jow, M. B. Marx, and J. L. Allen, *J. Electrochem. Soc.* **159**, A604 (2012).
14. B. Huang, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Z. He, R. Wang, J. Wang, and X. Xiong, *Mater. Lett.* **115**, 49 (2014).
15. Y. K. Choi, K. I. Chung, W. S. Kim, Y. E. Sung, and S. M. Park, *J. Power Source*. **104**, 132 (2002).
16. J. S. Shin, C. H. Han, U. H. Jung, S. I. Lee, and H. J. Kim, K. Kim, *J. Power Source*. **109**, 47 (2002).
17. S. Shi, Y. Qi, H. Li, and G. Hector, Jr., *J. Phy. Chem. C* **117**, 8579 (2013).
18. X. Dai, A. Zhou, J. Xu, Y. Lu, L. Wang, C. Fan, and J. Li, *J. Phy. Chem. C* **120**, 422 (2016).

第5章 総括

リチウムイオン電池(LIB)は、今後も確実に性能向上が図られ、これからも身近なところから大型利用まで、より一層電気エネルギー源として使用されると考えられる。だから「性能」だけではなく「安全」であるべきと考える。そのために LIB は、最終製品を使用する場合はもとより、資源、製造プロセス、製造技術等においても安全に留意しておかなければならない。

本研究では、評価と製造プロセスの面から次世代 LIB 材料について研究開発を進め、電極や電池の設計や製造の指針を得る目的で、現在、有望視されている次世代 LIB 用材料である高容量 Si 系負極/酸化物正極を使用するうえでの、技術的な問題点の解決に向けて研究開発を進めた。

本研究で得られた成果は以下の通りである。

第2章では、次世代 LIB 材料として考えられている高容量 Si 系負極/酸化物正極の Si 系負極に、これまでと同様の電極設計を適用した場合、性能、安全に優れた電極が得られるかについて評価を行い、研究開発を進めた。Si のリチウムドープ量の違いによる電気抵抗率の結果と安全性試験の導電助剤量を変えたラミセルの釘刺し試験の結果から、従来の電極設計では性能は引き出せても安全性に乏しくなることが推察された。これにより、Si 系活物質を用いて安全な負極として使用するために、これまでと異なる電極設計の指針について考察し、安全な電池を製造する技術の指針を得た。

第3章では、高容量 Si 系材料の Li プレドープフリーについて研究開発を行った。Si 系材料を使用する上で、それ自身または構成材料の都合で不可逆容量の問題は不可避であり、Si 材料の高エネルギー密度の特性を十分引き出すことが出来ない。既存の解決策では、製造方法が煩雑になるとともに、安全性が乏しくなってしまう。ここでは2種類の Si 系活物質を使用することで不可逆容量を制御し、正極活物質の有する不可逆容量と調整して相殺することで両方の特性を引き出すことが出来る電池の製造方法を開発した。あわせて Si 系負極の使用温度範囲の広さや実電池での実証試験を行った。

第4章では、次世代 Si 負極の優れた高温特性について、従来の有機溶媒系 PVdF バインダーでは対応することが出来ない。また、現状の酸化物活物質を使用した正極の製造工程で用いるバインダーの有機溶媒は、生物にとって有害であり、環境負荷が高い。高温特性に優れた水系バインダーを用いる製造プロセスの研究開発は次世代の酸化物正極の今後に繋がる技術として、Si 負極とともに広い温度範囲での利用を可能にする。高塩基性酸化物活物質の中和のために加圧二酸化炭素と水といった環境に優しい物質を製造過程に利用することで、従来の製造プロセスに代替できる技術となることを見いだした。これを電池製造に適用することで、有機溶媒系バインダーから置き換えた水系バインダーでもアルミニウム集電体が利用でき、Si 負極の特性を生かせる高容量酸化物正極の実用的な製造の基礎技術を開発することが出来た。

この学位論文をまとめるために進めてきた研究が、将来的に次世代 LIB の開発に役に立つ技術なれば幸いである。

発表論文 Publication

1. Akihiro Yamano, Masanori Morishita, Masahiro Yanagida, and Tetsuo Sakai.
“High-Capacity Li-Ion Batteries Using SiO-Si Composite Anode and Li-Rich Layered Oxide Cathode: Cell Design and Its Safety Evaluation.” *Journal of The Electrochemical Society* **162**(9) A1730–37, 2015.
2. Katsuya Kimura, Taichi Sakamoto, Takashi Mukai, Yuta Ikeuchi, Naoto Yamashita, Keiichiro Onishi, Keiichi Asami, and Masahiro Yanagida.
“Improvement of the Cyclability and Coulombic Efficiency of Li-Ion Batteries Using $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ Cathode Containing an Aqueous Binder with Pressurized CO_2 Gas Treatment.” *Journal of The Electrochemical Society* **165**(2) A16–20, 2018.

謝辞

本論文を結ぶにあたり終始懇切なご指導を賜り、絶えざる鞭撻をして頂きました産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 首席研究員 神戸大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 教授 徐強 博士、神戸大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 教授 水畑穰 博士、山形大学 特任教授 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 名誉リサーチャー 境哲男 博士に心より敬意を表し、厚く御礼申し上げます。

また、本論文を作成するにあたり貴重なご指導と助言を賜りました神戸大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 准教授 松井雅樹 博士、産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 次世代燃料電池研究グループ グループ長 神戸大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 准教授 五百蔵勉 博士、産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 副研究部門長 神戸大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 准教授 秋田知樹 博士、山形大学 准教授 森下正典 博士、山形大学 山野晃裕 博士、国立研究開発法人物質・材料研究機構 喜村勝矢 博士、産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 田中秀明 氏、妹尾博 博士、産業技術総合研究所 関西センター 上席イノベーションコーディネータ 谷本一美 博士、産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 研究部門長 安田和明 博士、産業技術総合研究所 関西センター 所長代理 栗山信宏 博士に深く感謝いたします。

そして本研究を進める上で実験に協力いただき、貴重な意見を頂きました産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 電池システム研究グループ 向井孝志 氏、池内勇太 氏、坂本太地 氏、山下直人 氏に心より御礼申し上げます。

最後に、本論文の作成に際し、暖かく見守ってくれた家族に感謝の意を表します。

神戸大学博士論文

「次世代リチウムイオン二次電池材料の評価と製造プロセスに関する研究開発」全 83 頁

提出日 2019年7月19日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ **Kernel** にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 柳田昌宏

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。