



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。



論文内容の要旨

氏 名 柳田 昌宏

専 攻 工学研究科 応用化学 専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

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

指導教員 徐 強 教授

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

本論文は、「性能」と「安全」の観点から、次世代リチウムイオン二次電池用材料について、電極や電池としての設計指針を得る目的で、評価や製造プロセスを通じて実用化に向けて研究開発を行ったものである。

第1章「緒論」では、現状のリチウムイオン二次電池が抱える問題点と次世代材料に懸念される課題について述べるとともに、次世代材料を支える周辺技術の進展などについて言及した。

まず、現行のリチウムイオン二次電池の問題点であるエネルギー密度、使用温度について、負極構成材料であるグラファイトとの関連性を述べた。次に、次世代負極材料として、エネルギー密度が非常に大きいことから注目されている Si 系負極活物質について取り上げた。Si は体積変化が大きいことが最大の課題であったが、周辺材料 (バインダー、集電体) の探索・開発により、従来に比べ大幅に性能劣化が改善出来るようになった。また SiO は、Si より体積変化が少ないので、周辺材料の選択の自由度は広がるが、逆に不可逆容量が大きいので電池製造上もしくは正極との組み合わせに制限が生じることが問題である。そして、次世代正極材料については、遷移金属のリチウム含有酸化物正極活物質は、高容量化と高電圧化の開発方向の中で、さらに高塩基性になっている。そこに環境問題と上述の負極の温度性能の改善から、従来の有機溶媒系バインダーを置き換える必要に迫られている。最後に、リチウムイオン二次電池の安全性について、個々の材料だけでなく組み合わせられた全電池で安全性試験を行う必要性について述べた。

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」では、次世代リチウムイオン二次電池材料である負極活物質 Si を用いて電極を作製する場合の電極設計について、実電池による釘刺し試験を通じて安全面から評価した。

負極活物質 Si は半導体なので、電気抵抗率が高い。しかし、薄膜 Si の電気抵抗率は、Li 含有量と反対に変化することが報告されている。本研究では、バルク Si 粒子を用い、導電助剤の含有量 (1, 2, 5, 10 wt.%) を変えた負極を作製し、先に不可逆分の Li をブリードして 1Ah 級ラミネートセルを作製した。負極の活物質層 (導電助剤 5 wt.%) だけで Li ドープ量を変化 (SOC = 0~100 %) させたところ、電気抵抗率は Li ドープ量の増大とともに抵抗率が 1 桁以上減少することを確認した。1Ah 級ラミネートセルでは、満充電時の電気抵抗は導電助剤の含有量にかかわらず一定であったが、放電時の電気抵抗は導電助剤の含有量の増加に伴って下がった。満充電時の 1Ah 級ラミネートセルで釘刺し試験を行ったところ、導電助剤の含有量 (1, 2, 5 wt.%) では熱暴走しなかった。これらの結果から、従来の電極設計とは逆に導電助剤の含有量を下げることで、Si の放電時の抵抗変化を積極的に利用して、これにより電池の性能をほとんど変えずに、釘刺し試験でも安全な電池を

構成することが出来る電極の設計指針が得られた。

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」では、Siより体積変化が小さくサイクル特性に優れた負極活物質 SiO を用いて電極を製造し、電池として安全に組み立てるために Li プリドープの必要がない電極および電池設計について検討した。

負極活物質 SiO を用いた負極は、不可逆容量が大きいため事前に Li プリドープ処理をしないと電池としての性能を発揮することが出来ない。また一方で、Li に富む層状酸化物 (LR-NMC) の正極活物質は、エネルギー密度が高く有望な材料であるが、これも不可逆容量が大きいため、そのままでは電池としての性能を発揮することが出来ない。このため、不可逆容量の小さい負極活物質 Si と SiO の混合比を調整した複合電極で、LR-NMC の不可逆容量とそろえることを試み、電池としての動作を確かめた。Si と SiO の混合比を変えた複合電極を作製し、不可逆容量の変化を測定・評価し、LR-NMC の不可逆量に合わせた電極を設計し、作製した。この電極を組み合わせた結果、別工程による Li ドープの必要がない電池が作製できた。広い温度範囲での利用の要望から、高温および低温性能について評価したところ、高温特性として 60°C においても約 100 サイクル以上にわたって 30°C とほぼ同様のサイクル特性が得られた。低温特性として、放電を試みたところ、-55°C においても放電が可能であった。また、SiO-Si 複合負極と LR-NMC 正極から 1Ah 級のラミネートセルを作製して釘刺し試験をしたところ、約 30°C の温度上昇が認められただけで、発火はなかった。複合負極において第2章と同様の挙動によるものと推察している。サイクル特性の向上にはまだ改善の余地があるものの、SiO-Si 複合負極により LR-NMC 正極を用いて Li プレドーピングフリーな電池設計が出来た。

第4章「環境負荷の少ない酸化物正極の製造方法の開発」では、高塩基性の活物質を用いた正極製造時に従来の有機溶媒 (N-メチル-2-ピロリドン) を用いるバインダー (ポリフッ化ビニリデン、PVdF) から、耐熱性に優れた水溶液系バインダーを用いた水系スラリーの中和・製造プロセスを開発した。

現行の有機溶媒系バインダーは、その有機溶媒の環境負荷が大きいため規制される可能性が高い。また、二次電池では内部抵抗に由来して充電時も放電時も発熱が生じるので、次世代リチウムイオン電池で負極活物質を Si 系材料に置き換えることにより、高温側での利用温度がより上がることが期待されているが、現行の正極用バインダーは高温特性に優れないため、負極が代わっても高温での運転が望めない。この両方の問題を解決するため、耐熱性に優れた水溶液系バインダーを用いた水系スラリーを中和しながら製造する方法を開発した。高塩基性の正極活物質 $(\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2, \text{NCA})$ は、水分に接すると性能が低

下するとともに、水分中に溶出した成分が水溶液を強アルカリにする。そのためスラリーが塗工時に集電体のアルミ箔と反応して溶解・ガス発生を生じ、電極塗工がうまく出来ない。そのため二酸化炭素を加圧溶解して短時間で中和することで、活物質表面に溶解度積の小さい炭酸リチウムを生成させ、それ以上のアルカリ成分の溶出を抑制し水系バインダーでスラリーを製造するプロセスを開発した。得られたスラリーで電極を作製し、その電池特性から製造プロセスを評価した。電気化学インピーダンス測定の結果から、生成した炭酸リチウムが NCA 表面での電解質の分解を防止し、リチウム化/脱リチウム化の部位を維持していると考えられる。これにより次世代リチウムイオン電池を生かせる製造プロセスが開発できた。

第5章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめた。

本成果は、次世代リチウムイオン二次電池用材料を製造から電池使用時におけるまで性能を求め、かつ安全に利用できるよう評価技術や製造プロセスについて研究開発を進めた。

将来的により高性能な次世代リチウムイオン二次電池の開発に役に立つ技術になれば幸いである。

氏名	柳田 昌宏		
論文 題目	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		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	徐 強
	副 査	教 授	水畑 穰
	副 査	准教授	五百蔵 勉
	副 査	准教授	秋田 知樹
	副 査	准教授	松井 雅樹
要 旨			
<p>リチウムイオン二次電池は、優れた電気特性からモバイル機器や定置用電源として広く用いられている。しかし、現状のリチウムイオン二次電池が抱える問題点や次世代材料に懸念される諸課題がある。本研究では、次世代リチウムイオン二次電池の技術に関して、特に高エネルギー密度化に対して有望視されているシリコン系負極および酸化物正極に着目し、これら新規材料を電池構成材料として有効に利用するための電池設計技術とともに電池特性の関係を明らかにした。以下、各章について述べる。</p> <p>第一章では、緒論として、本研究に関連する研究背景や現在の状況をまとめ、本研究の目的と意義について述べている。</p> <p>第二章では、高容量シリコン系負極/酸化物正極の安全性の評価について述べている。</p> <p>高容量シリコン系負極/酸化物正極の場合、シリコン系材料が高抵抗なので、これまでの材料系での電池設計技術では電池反応を促すために導電性を向上させるようにする。この方針について性能面、安全面の双方から実際に電池を製作して評価した。性能面はこれまでと一致したが、安全面は一致しなかった。そのため電池と同じ電極を製作し、リチウムのドーパ量を変化させて抵抗測定を行ったところ、シリコン系材料はリチウムドーパで抵抗値が1桁以上も変化することが検証できた。これによりシリコン系材料では単に抵抗値を下げるだけではない電池設計に変更したところ、高容量シリコン系負極/酸化物正極で本質的に安全な電池が製作できた。これにより、安全な電池を設計・供給する技術が開発できた。</p>			

氏名	柳田 昌宏		
<p>第三章では、Liプレドーピング不要な高容量シリコン系負極/酸化物正極の開発について述べている。</p> <p>高容量シリコン系負極には不可逆容量という従来材料ではあまり影響のなかった特性があり、これをうまく消失させることが高容量シリコン系負極を使いこなすうえで重要である。今回は2種類の異なるSiとSiOというシリコン系材料が有する不可逆容量と体積膨張の違いをうまく調整することで、酸化物正極の有する不可逆容量と相殺できるか検討した。基礎的な取得データから組成比を算出することで、相殺することができた。さらに-55℃の低温から80℃までの高温でも電池動作を確認できた。このように電池内で不可逆容量を相殺できるので、外部での危険な別処理の必要がなく、製造するにあたって優しい技術が開発できた。</p> <p>第四章では、環境負荷の少ない酸化物正極の製造方法の開発について述べている。</p> <p>酸化物正極は、遷移金属のリチウム含有酸化物である。製法上の都合で、アルカリ成分が余剰になるため塩基性を呈する。これまでは製造プロセスが有機溶媒系であったため、塩基性は問題にならなかった。しかし、環境負荷低減のため有機溶媒系から水系への切り替えることになり、製造プロセスにおける集電体の腐食などの問題が具現化した。これを解消するため無機酸での中和を提案したが、高粘度スラリーなので微妙な中和制御できず、また中和生成物の電池反応への影響があり、ガスによる中和を検討したところ、加圧システムを採用することでうまく中和でき、性能も有機溶媒系とほぼ同程度のものが得られることが確認できた。これにより環境に優しい製造プロセスに切り替えても、第2、第3章の技術がそのまま利用できることとなった。このように環境にやさしい製法に切り替える技術が開発できた。</p> <p>第五章では、以上の結果を総括した。次世代リチウムイオン電池の材料として有望視されている高容量シリコン系負極/酸化物正極を使用して、実際に電池を製作し、評価・検証を行い、安全性及び電池の性能についての知見を得た。</p> <p>本研究は、次世代リチウムイオン二次電池の材料として有望視されている高容量シリコン系負極/酸化物正極を使用するうえで電池の製作技術及び安全性評価について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。提出された論文は工学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の柳田 昌宏は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。</p>			