

京都大学	博士（工学）	氏名	WANG WENCONG
論文題目	Studies on Electrochemical Properties of Modified Positive Electrodes with High Energy Density for Use in Li-ion Batteries (リチウムイオン電池用高エネルギー密度を有する修飾正極の電気化学特性に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文はリチウムイオン電池の高エネルギー密度化をはかる上で大きな課題の一つとされている正極材料の高容量化および高電位化について、表面修飾を行った正極材料の電気化学特性を調べたものであり、序論および2部5章により構成されている。第1部はNiリッチ系正極、第2部はLiリッチ系正極およびNi-Mn系正極の研究をまとめている。</p> <p>序論では、リチウムイオン電池の正極材料についてまとめている。リチウムイオン電池に用いられている主な正極材料はコバルト酸リチウムおよびニッケル、マンガン、コバルトを固溶させたリチウム含有酸化物であり、後者ではニッケル含有量を増やすことにより高容量化をはかっているが、ニッケル量が増加するとサイクル特性が低減する。また、高電位正極としてスピネル型のリチウム含有ニッケルマンガン酸化物が知られているが、この正極も低サイクル特性を示す。これらの課題に対して、本研究の目的と意義について述べている。</p> <p>第1章では $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) の薄膜電極をゾル・ゲル法により作製し、これに原子堆積法 (ALD) により TiO_2 をコーティングした修飾電極についての電気化学特性を調べている。TiO_2 をコーティングしていない NCM622 では表面に酸素欠陥が多く存在し、これが低いサイクル特性を示す要因であることを明らかにしている。一方、TiO_2 をコーティングすることにより、充放電特性が向上することを示した。透過型電子顕微鏡観察により、修飾電極の表面を調べた結果、電極表面に保護層が生成していることがわかり、この保護層が表面で生じる副反応を抑制することによりサイクル特性が向上することを説明している。</p> <p>第2章ではフッ素をドーピングした NCM622 薄膜電極の電気化学特性を調べている。ドーピングにより電極の酸素欠損生成が抑制できることを明らかにしている。フッ素をドーピングした NCM622 の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリーにより調べた結果、ドーピングしていないものとほぼ同等のボルタモグラムを示した。一方、充放電測定では容量維持率がドーピングしていないものと比較して、飛躍的に向上することを示した。</p> <p>第3章ではトリス (トリメチルシリル) ホスファイト (TMSPi) を添加した電解液中で NCM622 薄膜電極の電気化学特性について調べている。添加剤含有電解液を用いることにより、サイクル特性が向上し、また、容量維持率も向上することを明らかにしている。さらに、交流インピーダンス測定により NCM622 の電荷移動抵抗を測定し、この温度依存性から活性化エネルギーを調べた結果、TMSPi を用いた場合には活性化エネルギーおよび電荷移動抵抗が低減することがわかった。この要因を調べるために、電極表面を X 線光電子分光により調べたところ、表面にリン含有の保護膜が生成していることがわかった。したがって、添加剤が酸化分解して電極表面にカソード電解質層 (CEI) が生成することが明らかとなった。この CEI により活性化エネルギーが低減することを説明している。</p> <p>第4章では Li リッチ正極である $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ の出入力特性を向上させる目的で La および Zr を共ドーピングさせた修飾正極を作製している。この修飾正極の充放電測定を行い、修飾していない正極と比較した結果、サイクル特性はほぼ同等の性能を示すことがわかった。一方、修飾正極ではレート性能が飛躍的に向上することを示した。この要因を調べるために、サイクリックボルタンメトリーよりみかけの拡散定数を測定したところ、修飾することにより、約2倍の拡散定数を示した。すなわち、共ドーピングすることに活物質中の拡散性が増加し、これにより出力特性が大きく向上することを見出している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	WANG WENCONG
<p data-bbox="161 275 1428 436">第 5 章では高電位正極であるスピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に対して、La および S を共ドーピングさせた修飾電極を作製している。充放電測定により、レート特性を調べた結果、修飾電極ではレート特性が飛躍的に向上することを示している。この要因として、電荷移動抵抗の低減および拡散性の向上により説明している。</p>			

氏名

WANG WENCONG

(論文審査の結果の要旨)

本論文はリチウムイオン電池の高エネルギー密度化をはかる上で大きな課題の一つとされている正極材料の高容量化および高電位化について、表面修飾を行った正極材料の電気化学特性を調べたものであり、得られた結果は以下の通りである。

1. $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)の薄膜電極をゾル・ゲル法により作製し、これに原子堆積法 (ALD) により TiO_2 をコーティングした修飾電極についての電気化学特性を調べている。 TiO_2 をコーティングすることにより、充放電特性が向上することを明らかにした。

2. フッ素をドーピングした NCM622 薄膜電極の電気化学特性を調べている。ドーピングにより電極の酸素欠損生成が抑制でき、その結果、充放電特性が非常に向上することを明確にした。

3. トリス (トリメチルシリル) ホスファイトを添加した電解液中で NCM622 薄膜電極の電気化学特性について調べている。添加剤が酸化分解して電極表面にカソード電解質層 (CEI) が生成し、この CEI により電極の電荷移動抵抗に伴う活性化エネルギーが低減することおよびサイクル特性が向上することを見出した。

4. Li リッチ正極である $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ の出力特性を向上させる目的で La および Zr を共ドーピングさせた修飾正極を作製している。この電極の充放電特性は共ドーピングすることにより向上し、また、活物質中の拡散性がドーパントにより向上することを示し、これにより出力特性が大きく向上することを明確にした。

5. 高電位正極であるスピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に対して、La および S を共ドーピングさせた修飾電極を作製している。ドーパントにより出力特性が大きく向上することを示した。

以上、本論文ではリチウムイオン電池の高エネルギー密度化をはかる上で大きな課題の一つとされている正極材料の高容量化および高電位化について、表面修飾を行った正極材料が優れた電気化学特性を示すことを明確にし、次世代正極材料の設計指針を示したもので、新規な学術的知見をともなっている。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年4月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

[要旨公開可能日：2022年6月1日以降](#)