

# 博士論文審査報告

(論文題目) Elemental Distribution Analysis of Lithium Ion Battery Electrodes with Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy

(グロー放電発光分析法によるリチウムイオン二次電池電極の元素分布分析)

(申請者) 高原 晃里

## 1. 論文内容の要旨

リチウムイオン電池 (LIB) は軽量で高いエネルギーを有することから、携帯機器用電源として普及しており、最近では車載用や定置用の大型電源としての開発が急速に進められている。LIB が更に広い用途で用いられるためには、エネルギー密度、出力などの特性の向上が要求されるだけでなく、安全性や、長期使用に対する寿命がますます重要視され、電池の劣化機構解明への要求が高まっている。本論文では、軽元素であるリチウムの分析が可能なグロー放電発光分析法 (GD-OES) に着目し、「LIB 電極の測定方法」、「電極中のリチウム定量性の評価」、「電極中のリチウムの深さ方向の分布の評価」、「異なる電池系での劣化解析」に関して論じている。

第 1 章では、本研究の対象であるリチウムイオン電池の現状等の背景についてその概要を提示し、GD-OES 法の原理・特徴を解説した上で、本研究の目的とその意義について述べている。最後に本論文の全体構成についても記している。

第 2 章では、本研究の発端となった  $\text{LiFePO}_4$  正極/グラファイト負極の電池系について、その劣化機構について述べている。劣化の進んでいない状態の電池では、 $\text{LiFePO}_4$  正極中、グラファイト負極中における Li の分布は極めて均一であるが、劣化の進んだ電池においては、 $\text{LiFePO}_4$  正極中での Li の分布が不均一で、とくに深い集電体近傍で少なくなっていることを見出した。また、負極の表面付近には多くの Li を含んだ SEI 層が形成されており、この SEI 層の成長が劣化と関連していることを提案した。ただし、この段階では定量的な議論まではできておらず、これが次章の研究の発展につながっている。

第 3 章では、GD-OES を用いた Li 分析の定量性について述べている。ここでは、劣化解析ではなく、充放電反応によって意図的に正極/負極中の Li 量を電気化学的に変化させたモデル電極を構築して、これらのモデル電極を GD-OES を用いて、特に Li の定量分析を提案している。

第 4 章では、GD-OES を用いた正極/負極中での Li の深さ方向の分布を解析するための手法を提案している。特に、負極であるグラファイトにおいては、通常の Ar スパッタリングではスパッタリング効率が極めて悪く、これが測定感度の低下を招いている。この問題を解決すべく、少量の  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  を導入した反応性スパッタリングを適用し、なかでも  $\text{H}_2$  を用いた反応性スパッタリングの有用性を示し、正極、負極とも、Li の深さ方向の分布が取得できることを提示している。

第 5 章では、GD-OES 法を用いて市販の Mn 系酸化物正極/グラファイト負極電池の劣化解析を行っている。この電池系での容量劣化は、負極表面に形成される SEI 膜で Li が消費されることによる可動な Li が減少すること、正極から Mn が電解液中に溶出することで正極自体の容量が低下すること、および、溶出した Mn が負極表面に析出して負極を失活させることなどが要因であるとされている。そこで、劣化した負極における SEI 形成と Mn 堆積物の深さ方向

の分布について研究した。その結果、SEI は初期の段階では均一に形成されているが、劣化にともなって増加し、深さ方向に不均一に成長していくことを明らかにした。また、Mn 堆積物は、SEI よりも電極表面側に堆積しながら増加する傾向があることも示した。電池内部におけるこのような反応の不均一性が、内部抵抗の増大やさらなる副反応の増加につながり、顕著な劣化を引き起こすという劣化メカニズムを提案した。

最後に、本研究の先端的研究としての学術的な意義、この分野の研究への貢献内容について示し、本論文を結論づけている。

## 2. 論文審査結果の要旨

本論文は、「GD-OES を用いた LIB 電極の測定方法」、「GD-OES を用いた電極中のリチウム定量性の評価」、「GD-OES を用いた電極中のリチウムの深さ方向の分布評価」を提案し、これらの結果に基づいて「GD-OES を用いた異なる電池系での劣化機構」についての議論・提案を行っている。

「GD-OES を用いた LIB 電極の測定方法」では、これまで分析が極めた困難であった Li の分析が可能である方法を提案し、その優位性を示した。「GD-OES を用いた電極中のリチウム定量性の評価」については、これまでは電池の劣化解析に必須である Li の分析が XPS などの状態分析だけであったものを、その定量分析可能な手法まで改良、提案した。「GD-OES を用いた電極中のリチウムの深さ方向の分布評価」においては、酸化物正極だけでなく炭素系負極の測定条件の最適化を行い、正極、負極とも、デプス・プロファイルを取得する方法を提案した。炭素系負極分析では、Ar<sup>+</sup>によるスパッタリングレートが遅いため、感度が低く、測定が不安定となるという課題を、反応性スパッタリングを応用することで解決し、測定時間を短縮するだけでなく、感度を4倍程度向上することに成功した功績はきわめて大きいものである。「GD-OES を用いた異なる電池系での劣化機構」においては、本研究で確立した GD-OES 法を用いて市販の Mn 系酸化物正極/グラファイト負極電池の劣化解析を行い、負極表面に形成される SEI 膜と負極表面に堆積した Mn の深さ方向の分布を詳細に研究し、その不均一な分布が電池内部に反応の不均一性、内部抵抗の増大、副反応の増加につながり、電池劣化を顕著なものにしているというメカニズムを提案した。最後に、この GD-OES を用いた LIB 電池の劣化解析の手法の有用性とその応用について、LIB 二次電池の高性能化のための分析技術という観点からも考察を加え、本研究の総括を行っている。一連の研究成果は、GD-OES という分析手法の確立のみならず LIB の高性能化のための技術構築に大きく貢献するものと考えられる。

本論文に関する主な公表状況は、学術論文 6 報(うち筆頭 4 報)、国際会議発表 6 件、国内会議発表 7 件、現在編集中の書籍(分担)が 1 報である。このように、研究活動は極めて活発であり、その研究成果は国内外で学術的、工学的にも高く評価されている。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成 26 年 7 月 22 日、論文内容およびそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判断した。

平成26年8月20日

主査 中村 龍哉

副査 清水 勝

副査 本多 信一

副査 藤原 閱夫

副査 岡 好浩