

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リチウムイオン電池正極材料の構造と電気化学特性、熱安定性
Title(English)	Structure, electrochemical properties and thermal stability of cathode materials for Li-ion battery
著者(和文)	小西宏明
Author(English)	Hiroaki Konishi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9358号, 授与年月日:2013年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,大坂 武男,川路 均,平山 雅章,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9358号, Conferred date:2013/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨
THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	小西 宏明		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	菅野 了次	
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	平山 雅章	

要旨 (和文 2000 字程度)
Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Structure, electrochemical properties and thermal stability of cathode materials for Li-ion battery」と題し、リチウムイオン電池における正極／電解液界面の構造と電気化学特性の関係、および正極材料の充電状態での熱安定性を調べた成果をまとめたものであり、英語で記述され六章から構成されている。

第一章「Introduction」では、次世代の正極材料である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ および $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M :metal) の現状と各々の材料の課題である正極／電解質界面の安定性および充電状態の熱安定性について概説し、本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experimental」では、正極活物質およびエピタキシャルモデル電極の合成法、電気化学特性の評価法、電子状態、結晶構造、熱安定性の評価法について述べている。

第三章「Synthesis and electrochemical properties for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film electrodes」では、 SrTiO_3 (100), (110), (111) 基板上に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ エピタキシャル薄膜を作製し、膜厚が格子定数、遷移金属の電子状態および電気化学特性に与える影響を検討した結果について記述している。基板の面配向およびレーザーの照射時間を制御することで、配向および膜厚を制御した薄膜を作製した。得られた薄膜は、膜厚の増加に伴い、Mn の酸化数が低下し、格子定数が増加した。Mn の酸化数が高い 10-20 nm 程度の厚みを有する薄膜では良好なサイクル特性を示したが Mn の酸化数が低下し、3 価の Mn を含む 30 nm 程度の厚みを有する薄膜では、初回から 2 サイクル目にかけて、放電容量が大きく低下した。Mn の酸化状態とサイクル特性の関係を検討した結果、正極表面の 3 価の Mn の存在がサイクル劣化を引き起こす原因であることを見出した。

第四章「Effect of surface coating for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film electrodes synthesized by pulse laser deposition」では、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ エピタキシャル薄膜上に室温で Li_3PO_4 を被覆して、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 表面の電子状態、電気化学特性への影響を検討した結果について記述している。 Li_3PO_4 を被覆することで $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の格子定数が減少し、Mn の酸化数が増加した。 Li_3PO_4 被覆による電気化学特性への影響を検討した結果、放電容量に占める $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ のレドックス反応が関与した容量の割合が減少した。これは、被覆により Mn の酸化数が増加し、反応に寄与する 3 価の Mn の割合が減少したためである。また、被覆によるサイクル特性への影響を検討した結果、被覆により初回から 2 サイクル目にかけての容量劣化が抑制された。表面被覆による正極表面の電子状態の制御が正極の電気化学特性に重要な役割を担うことを見出した。

第五章「Thermal stability for layer-structured cathode materials, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 1.0$), for lithium ion batteries」では、充電状態の正極を加熱した際の結晶構造、遷移金属元素の酸化状態および局所構造を検討した結果について記述している。充電状態の正極を加熱すると酸素放出を伴い結晶構造が変化した。 LiCoO_2 では、層状からスピネルへの構造変化のみであったが、 LiNiO_2 では、層状からスピネル、さらに岩塩型構造へと変化したため、 LiCoO_2 より酸素放出量が多く熱安定性が低いことを確認した。 LiNiO_2 に一部 Co を置換させ、スピネルから岩塩型構造への変化を抑制し、正極からの酸素放出を低減することを試みた。Co 置換量の増加に伴い加熱による正極からの酸素放出量が低下した。結晶構造が変化した際の Ni および Co の酸化状態および局所構造の変化を検討した結果、Co に比べ Ni の方が低温から還元すること、および Ni は 4 配位位置に安定せず遷移金属層からリチウム層に移動し岩塩型構造への変化を引き起こす原因となるが、Co は 4 配位位置に安定して存在することで、スピネル構造が安定化されたためである。そのため、スピネルから岩塩型構造への変化が高温化し、酸素放出量を低減させることができた。充電状態における遷移金属の酸化状態の安定性、および 4 配位位置への占有の安定性が、層状岩塩型構造を持つ正極材料の熱安定性を改善するうえで、重要な鍵となることを見出した。

第六章「Summary」では、本論文を総括している。

これを要するに、本論文では次世代の正極材料である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ および $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M :metal) について、表面およびバルク構造の安定性について記述し、次世代正極の実用化に向けた改善指針を見出した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	物質電子化学	専攻	申請学位(専攻分野)：	博士	(理学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名：	小西 宏明		指導教員(主)：	菅野 了次	
Student's Name			Academic Advisor(main)		
			指導教員(副)：	平山 雅章	
			Academic Advisor(sub)		

要旨(英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

High voltage and high capacity cathode material is needed to accomplish the requirement of the next-generation lithium-ion battery. However, the candidate materials, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and LiNiMO_2 (M :metal), have disadvantage for stability of surface and the delithiated structure, respectively.

Stability of surface structure for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ was investigated using epitaxial film electrode. As the film thickness increased, the oxidation state of Mn decreased and lattice parameter increased. The thick film (ca. 30 nm) exhibited a large capacity degradation between the 1st and 2nd discharge process. This is due to the increasing the rate of Mn^{3+} , which caused Mn dissolution and instability of structure by Jahn-Teller effect. Electronic state of Mn was controlled by surface Li_3PO_4 coating to improve cycling performance. Li_3PO_4 coating changed the lattice parameter and electronic state of Mn. The increase of the oxidation number of Mn by Li_3PO_4 coating caused the improvement of cycling performance. Controlling the electronic state of surface is important of the cycling performance.

Stability of delithiated $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ was investigated. The crystal structure of the delithiated $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ changed from a layer to a spinel followed by a rocksalt structure accompanied by the oxygen release at high temperature. Co substitution suppressed the oxygen release due to heating. The change of electronic state and local structure for Ni and Co due to heating was analyzed. The oxidation number of Ni decreased larger than that of Co at high temperature. Furthermore, the change of the occupation site of Ni was different from that of Co. Ni migrated from the octahedral site in the transition metal layer to the octahedral site in the lithium layer through the tetrahedral site. On the other hand, the migration of Co from the tetrahedral site to the octahedral site in the lithium layer, which caused structure change from the spinel to the rocksalt structure, was at higher temperature than that of Ni. The stability of the high oxidation state and the occupation site is important for improving the thermal stability for cathode materials.

The comprehensive understanding and the controlling the stability for surface and structure of the delithiated state is required to develop next-generation cathode materials for lithium-ion battery.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).