

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	High-pressure synthesis, electrochemical properties and structural characterization of Li rich cathode materials with a layered rock salt structure
著者(和文)	Chang Hansen
Author(English)	Hansen Chang
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9413号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,平山 雅章,大坂 武男,川路 均,松下 伸広,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9413号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名		Chang Hansen Michael	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	菅野 了次	教授	審査員	松下 伸広	准教授
	審査員	平山 雅章	講師		中村 二郎	連携教授
		大坂 武男	教授			
		川路 均	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「High-pressure synthesis, electrochemical properties and structural characterization of Li rich cathode materials with a layered rock salt structure」と題し、高圧合成法を用いてリチウム過剰層状岩塩型酸化物 ($\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{0.2}\text{M}_{0.8}]\text{O}_2$; $M = \text{Mn, Co, Ni}$) を合成し、初期構造、組成と電気化学特性の相関について調べた成果をまとめたものであり、英語で記述され六章で構成されている。

第一章「Introduction」では、現用リチウム二次電池の課題、現在研究段階にある正極材料の現状と課題、および新規正極材料探索の重要性について概説し、本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experimental」では、リチウム過剰層状岩塩型酸化物の合成方法、合成した試料を評価する粉末 X 線回折測定、X 線吸収分光測定、粉末中性子回折測定、電気化学測定について述べている。

第三章「Synthesis of stoichiometric $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}]\text{O}_2$ 」では、常圧下では得ることのできない、リチウムがより過剰な組成を持つ相 $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}]\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$; $\alpha = 0.3$, $\beta = 0.2$ and $\gamma = 0.3$ or $\alpha = 0.2$, $\beta = 0.2$ and $\gamma = 0.4$) を高圧合成法により合成し、各 Li 組成および遷移金属組成をもつ試料の構造、電気化学特性について記述している。合成した試料は空間群 $R\bar{3}m$ で指数付け可能な層状構造を有し、構造中の Li 量は出発組成に対して少ないことが明らかになった。また、いずれの遷移金属組成においても x の増加に伴い、立方晶相および Li_2O 不純物相の存在比が増加することを明らかにした。従来のリチウム過剰層状岩塩型酸化物に特有な電位平坦領域は電流電位曲線に観測されず、およそ 200 mAh g^{-1} の高い放電容量を示すことを明らかにし、高圧合成法により合成した $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}]\text{O}_2$ は優れた電気化学特性を有することを見出した。

第四章「Synthesis of $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}]\text{O}_2$ in an oxygen rich atmosphere using Li_2O_2 」では、過剰な酸化雰囲気中で $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}]\text{O}_2$ を合成し、各 Li 組成をもつ試料の構造、電気化学特性について記述している。合成した試料は空間群 $C2/m$ で指数付け可能な Li_2MnO_3 型構造を有し、第三章における stoichiometric- $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}]\text{O}_2$ と比較して構造中により多くのリチウムが存在することを明らかにした。過剰な酸化雰囲気中で合成すると、構造中により多くのリチウムが導入可能であることを見出した。 x の増加に伴い構造中のリチウム量も増加し、過剰に導入された Li が格子間位置に存在する可能性を見出した。またおよそ 200 mAh g^{-1} の放電容量に加えて、stoichiometric- $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}]\text{O}_2$ と比較して良好なサイクル安定性を示し、過剰な酸化雰囲気により形成した構造が充放電反応のサイクル安定性に寄与することを見出した。

第五章「Synthesis of $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}]\text{O}_2$ in an oxygen rich atmosphere using KClO_4 」では、酸化剤 KClO_4 を用いて、より過剰な酸化雰囲気下で $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}]\text{O}_2$ を合成し、各 Li 組成をもつ試料の構造、電気化学特性について記述している。合成した試料は第四章と同様に過剰なリチウムを有し、空間群 $C2/m$ 、 $R\bar{3}m$ をとる二相の層状構造から成ることを明らかにした。また x の増加に伴い構造中のリチウム量も増加した。 200 mAh g^{-1} を超える放電容量と優れたサイクル安定性を有することを明らかにした。空間群 $C2/m$ 、 $R\bar{3}m$ 構造をとる二相の割合が、リチウム過剰層状岩塩型酸化物における電気化学特性の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、本論文は高圧法によりリチウム過剰層状岩塩型酸化物を合成し、その結晶構造と電気化学特性を介して、高容量正極材料であるリチウム過剰層状岩塩型酸化物の初期構造、組成と電気化学特性の相関について記述し、今後の新規な電極材料の設計指針となる提案を行っており、理学的貢献が大きい。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値があると認められる。