

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Study on Novel Preparation Process of Olivine Cathode Materials with High Working Potentials and Their Cathode Performance for Lithium Batteries
著者(和文)	李曄
Author(English)	Ye Li
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11236号, 授与年月日:2019年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:谷口 泉,伊原 学,吉川 史郎,松本 秀行,森 伸介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11236号, Conferred date:2019/6/30, 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	李 曄		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	谷口 泉	准教授		森 伸介	准教授
	審査員	伊原 学	教授	審査員		
		吉川 史郎	准教授			
		松本 秀行	准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“**Study on Novel Preparation Process of Olivine Cathode Materials with High Working Potentials and Their Cathode Performance for Lithium Batteries**”と題し、英文で書かれており、以下の6章より構成されている。

第1章“**Introduction**”では、本研究の背景を述べ、リチウムイオン二次電池正極材料およびその合成法の現状を概観し、高電位作動オリビン型正極材料(LiMPO<sub>4</sub>, M=Co, Ni)の有用性、及びその合成プロセスの問題点を明らかにし、本研究の目的と意義を述べている。

第2章“**Synthesis and characterization of LiCoPO<sub>4</sub>/C composites using various carbon sources**”では、まず、磷酸二水素リチウム(LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)と硝酸コバルト六水和物(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O)を目的物質の量論比で蒸留水に溶解させた原料溶液を、空気雰囲気400°Cで噴霧熱分解することで非晶質の前駆体を合成した。その後、その前駆体を、遊星ボールミルを用いて湿式粉碎し、ポリビニルピロリドン(PVP)を溶解させたエタノール水溶液と混合した後に凍結乾燥し、得られた粉末をアルゴン(Ar)雰囲気700°C、2時間焼成することで磷酸コバルトリチウムと炭素の複合体(LiCoPO<sub>4</sub>/C)を合成できることを明らかにしている。さらに、この複合体の合成を、ボールミルの回転速度、焼成温度、複合化に用いる炭素源の種類およびその添加量を変えて行い、LiCoPO<sub>4</sub>/C複合体の電池特性に対するそれらの影響を明らかにしている。

第3章“**Synthesis of spherical nanostructured LiCoPO<sub>4</sub> particles by citric acid assisted spray pyrolysis and their cell performance for lithium batteries**”では、噴霧熱分解温度を変えてLiCoPO<sub>4</sub>の合成を試み、空気雰囲気600°Cで目的物質が得られること、その形態は数百nmの一次粒子が凝集した球状粒子であることを明らかにしている。また、原料溶液にクエン酸を添加することで、一次粒子の凝集および成長を抑えることができ、より小さな一次粒子が凝集した球状ナノ構造粒子が得られることを明らかにしている。さらに、この正極材料が0.1Cの充放電速度において135mAh g<sup>-1</sup>の初期放電容量(理論容量の81%)を示すことを見出し、原料溶液にクエン酸を添加することにより電気化学特性に優れたLiCoPO<sub>4</sub>が得られることを明らかにしている。

第4章“**Synthesis and characterization of LiNiPO<sub>4</sub>/C composite cathode materials for lithium batteries**”では、噴霧熱分解とその後の焼成による磷酸ニッケルリチウム(LiNiPO<sub>4</sub>)の合成を試み、空気雰囲気600°Cでの噴霧熱分解後、Ar雰囲気700°Cで4時間焼成することで目的物質が得られることを見出している。しかしながら、この材料は電子導電性が非常に低く電気化学的に不活性であったため、噴霧熱分解と湿式ボールミルを用いてLiNiPO<sub>4</sub>とアセチレンブラックの複合体(LiNiPO<sub>4</sub>/C)を合成し、その電気化学特性を解析することで、この材料のリチウム二次電池正極材料としての可能性を述べている。

第5章“**Synthesis and characterization of LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C (x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1) nanocomposite cathode materials for lithium batteries**”では、LiNiPO<sub>4</sub>正極材料の低い電子導電性の問題を解決するために、第2章と第4章の結果に基づき、NiとCoの固溶体オリビン正極材料とアセチレンブラックとの複合体(LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C)の合成を行うと共にその電気化学特性の解析がなされている。その結果、LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/Cにおいて、そのサイクリックボルタモグラムにより4.7V以降の高電位でNi<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>の酸化還元反応を確認し、この組成比においてLiNiPO<sub>4</sub>が電気化学的に活性であることを見出している。

第6章“**Summary**”では、以上の結果を総括するとともに、高電位作動オリビン型正極材料の合成において、エアロゾルと粉体技術を組み合わせた合成法が有効であることを述べている。

これを要するに、本論文は、高電位作動オリビン型正極材料の新規合成法を提案し、それらのリチウム二次電池特性を明らかにすることで、新たなリチウムイオン二次電池の開発にとって有益な知見を与えるものであり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。