

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 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		小西 宏明	
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	中村 二郎	連携教授
	審査員	大坂 武男	教授			
		川路 均	教授			
平山 雅章		講師				

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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/電解液界面における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  $\text{LiNiMO}_2$  (*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、 $\text{SrTiO}_3$  (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ことを述べている。

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  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  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。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  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。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  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ことを述べている。

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変化、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。 $\text{LiCoO}_2$  では、層状からスピネルへの構造変化のみであったが、 $\text{LiNiO}_2$  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、 $\text{LiCoO}_2$  より酸素放出量が多く熱安定性が低いことを確認した。 $\text{LiNiO}_2$  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ことを述べている。

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  $\text{LiNiMO}_2$  (*M*: metal) について、実用化への指針ともなる電極材料の基礎科学において、表面およびバルク構造の新たな知見を見だし、理学的に貢献するところが大きい。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。