

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リチウムイオン電池用シリケート-カーボン複合体正極材料の研究
Title(English)	
著者(和文)	佐々木洋和
Author(English)	Hirokazu Sasaki
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10353号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中島 章,鶴見 敬章,篠崎 和夫,矢野 哲司,宮内 雅浩
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10353号, Conferred date:2016/9/20, 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

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	材料工学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	博士 (学術) Doctor of
学生氏名： Student's Name	佐々木 洋和		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	中島 章
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	松下 祥子

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

リチウムイオン電池は、エネルギー密度が他の蓄電池と比較して高いという特徴から年々その市場を拡大しており、とりわけモバイル・車載用途では独占的な市場を築いている。しかしながらエネルギー密度の更なる向上が求められており、正極材料の容量を増加させることが課題となっている。本研究では、インターカレーション系の正極材料として最も理論容量が高いとされているシリケート系 Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}$) を対象とした。 Li_2MSiO_4 は電子伝導性が低いため、その高い理論容量を活かしきることができていない。また、高電位型の $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ はサイクル特性が悪いことも課題となっており、その劣化メカニズムはヤーンテラー効果の影響であるとされているが、詳細に調査を行った報告はない。本研究では、生産性の優れる噴霧熱分解法により、20 nm 以下の微小な Li_2MSiO_4 -カーボン複合体を開発し、その充放電特性を評価した。また、XANES 等を用いて $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の劣化メカニズムの解明を試みた。得られた知見をもとに組成制御を行い、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ のサイクル特性の向上を試みた。

噴霧熱分解法単一プロセスによるシリケート相の合成を試みた。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ シリケート相を得るためには、 Mn_3O_4 が MnO に還元される必要があることが明らかになった。また、還元雰囲気下とすることにより、還元反応の温度を下げることも明らかになった。しかしながら、反応時間の短い噴霧熱分解法では全てをシリケート相とするまでには至らず、不純物を多く含むものであった。また、マンガン源とリチウム源の分解温度を揃えることにより、それぞれの反応性を高め、反応速度を高めることができる可能性があることも示唆された。

噴霧熱分解法により前駆体を作製し、得られた前駆体に対して熱処理を行った。カーボン非存在下ではシリケート相を得るために焼成温度を 800°C 以上とする必要があり、得られた粒子は 100 nm 以上に粒成長した。遊星ボールミルによる粉砕を試みたが、50 nm 程度が粉砕限界であった。一度粒成長したシリケート相粒子を 10 nm レベルまで粉砕することは困難であるため、噴霧熱分解過程、焼成過程において粒成長を阻害することが必須課題であることが明らかとなった。噴霧熱分解用原料溶液にカーボン源としてグルコースを添加することを試みた結果、低温での単相合成が可能になり、また残留カーボンが噴霧熱分解過程、焼成過程での粒成長を抑制して、10~20 nm の微細な粒子を得ることができた。更に、噴霧熱分解過程で得られた粒子表面のカーボンが親水性官能基を有しており、親水性電解液との濡れ性が改善した。得られた試料の放電容量は、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ で 250 mAh/g、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ で 240 mAh/g であり、既報の報告と比較して高い放電容量を有していた。また、粒子を 10 nm レベルにまで小さくすることで、充放電過程における膨張収縮の影響を緩和することができ、既報の報告と比較して高いサイクル特性を有していた。しかしながら、既報の報告と同様に、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ と比較して $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ のサイクル特性が悪いことが明らかになった。

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ と $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の充放電過程における局所構造を XANES 等により評価し、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の劣化メカニズムを検討した。放射光を用いた XRD による評価から、充電時に $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の基本構造が崩れていることが明らかになった。XANES による評価から、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ では充放電を繰り返すと Mn イオンの配位位置が四面体配位から八面体配位に変化するが、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ では充放電後も四面体配位は保たれていることが明らかになった。これらの結果と配位子場理論から、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ が $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ と比較してサイクル特性が劣る主な原因は、既報の論文等で報告されている Mn^{3+} ヤーンテラーイオンの影響ではなく、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 中の Mn が充電過程で八面体選択性イオンである Mn^{4+} となり、八面体サイトへ移動するためであることが考えられた。

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の劣化メカニズムに基づき、それを抑制するために組成を制御して、得られた試料のサイクル特性を評価した。その結果、Mn を化学量論組成より過剰にすることにより、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ のサイクル特性を向上させることが明らかになった。Li イオンと置換した過剰な Mn も充放電に寄与するため、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の構造崩壊に影響を与える Mn^{4+} の生成を抑えることができ、サイクル特性が向上したと考えられた。

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).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	材料工学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (学術) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	佐々木 洋和		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	中島 章
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	松下 祥子

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The Li_2MSiO_4 silicates have a high theoretical capacity of 330 mAh/g resulting from two electron reactions of the $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$ species. Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) nanoparticles/carbon composite powders have been synthesized by in situ spray pyrolysis of a precursor solution, followed by heat treatment and grinding. Glucose, added to the precursor solution for spray pyrolysis, was used as the carbon source. The primary particle size of the Li_2MSiO_4 powder obtained from this process was smaller than 20 nm. Glucose suppresses Li_2MSiO_4 grain growth during both spray pyrolysis and heat treatment process. Obtained surface graphitic carbon was hydrophilic and Li_2MSiO_4 composite powders were well dispersed into hydrophilic electrolyte solution. These materials exhibited a stable cycling performance with a high discharge capacity. The stable cycling performance is considered to be due to the novel composite structure of 10-20 nm Li_2MSiO_4 nanoparticles in-situ coated with carbon phase, in which the homogeneous delithiation/lithiation can be also carried out to provide the high discharge capacity ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$:250 mAh/g, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$:240 mAh/g). $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ provided higher discharge potential than that of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. However, the cycle stability for $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ was poor compared with that of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. XANES studies revealed that the local structure around Mn ions changed from tetrahedral coordination to octahedral coordination during cycling, while the local structure of Fe ion still maintained its tetrahedral coordination after cycling. This phenomenon was explained by the Crystal Field Theory. With increasing ionic valance of the Mn ion, the Octahedral Site Preference Energies is increasing. Especially, d^3 ion (such as Mn^{4+}) prefers octahedral coordination. It was turned out that one important mechanism of the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ destruction is the site preference of Mn ions. Excess Mn ion was induced to decrease the generation of Mn^{4+} ion, and cycle performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ was improved at the same charge condition.

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).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).