

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)	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		佐々木 洋和	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	中島 章	教授	審査員	宮内 雅浩	教授
	審査員	鶴見 敬章	教授			
		篠崎 和夫	教授			
		矢野 哲司	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、7章よりなっている。

第1章「緒論」では、本研究の背景とリチウムイオン二次電池正極材料に関する既往の研究について概説し、シリケート系正極材料である Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) は大容量かつ安全性が高い材料であるが導電率が低いこと、これらの材料の開発指針となる理論が十分に確立していないことを指摘した上で、本論文の目的と意義について述べている。

第2章「噴霧熱分解法による Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) の合成」では、さまざまな出発原料を用いて噴霧熱分解用の原料溶液を調製し、 Li_2MSiO_4 粉末の作製条件について検討している。噴霧熱分解過程で還元雰囲気形成されると反応温度が低下し、 Li_2MSiO_4 が生成しやすくなることを見出し、また、 Mn や Fe 源と Li 源の分解温度を揃えることで反応速度を高めることができることを明らかにしている。

第3章「噴霧熱分解法による Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$)-カーボン複合体の合成」では、噴霧熱分解法により Li_2MSiO_4 の前駆体を作製し、これを Ar/H_2 (1%) 雰囲気下で焼成する方法で Li_2MSiO_4 粉末を作製する方法を検討している。分解温度に近い硝酸塩を原料に用いて噴霧熱分解用原料溶液を調製し、炭素源としてグルコースを添加することにより、 600°C の噴霧条件で粒子径 10-20 nm の微細な Li_2MSiO_4 粒子と炭素の複合体の合成に成功している。これはグルコース由来の炭素が、噴霧熱分解過程やその後の焼成過程において Li_2MSiO_4 の粒成長を阻害したためと考察している。得られた試料を用いて試作した電池は、優れた放電容量 ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ で 250 mAh/g、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ で 240 mAh/g) と一定のサイクル特性を有しており、これは生成した炭素が導電率向上に寄与したことと、粒子径を 10 nm レベルにまで小さくしたことで充放電過程における膨張収縮の影響が緩和したためと考察している。また、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ に比べ、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ はサイクル特性が劣ることを確認している。

第4章「 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の劣化メカニズムの解明」では、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 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、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ のサイクル特性の劣化機構を検討している。放射光を用いた XRD による評価から、充電時に $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の基本構造が崩れること、XANES による評価から、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ では充電過程において Mn イオンが四面体配位から八面体配位に変化していることを明らかにしている。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 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 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と考察している。

第5章「組成制御による $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ の構造崩壊の抑制」では、第4章で得られた $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 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ている。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できることを見出している。 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察している。

第6章「インターカレーション系正極材料の設計指針」では、本論文で得られた知見と既往の研究を基に、インターカレーション系正極材料の開発における着眼点を検討・整理し、関連する物質群の化学組成や構造的特徴、使用環境、電池としての形態と大きさ、社会的ニーズ等を踏まえて、この材料を設計および開発する上での指針について総合的に考察し、一定の普遍性を有すると考えられる独自の理論を述べるとともに、その適用可能範囲を明確にし、将来の候補となりうる物質群について論理的かつ具体的に言及している。

第7章「結論」では各章の内容を総括している。

これを要するに本論文は、リチウムイオン電池用シリケート系正極材料の1つである Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) の作製において、出発原料とその添加方法が電池特性に与える影響を広範囲に調査し、優れた放電容量と良好なサイクル特性を実現するとともに、その知見を基に高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池正極材料の開発指針を提案したものであり、学術上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(学術)の学位論文として十分価値あるものと認められる。