

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リチウムマンガン酸化物の相安定性と電池特性
Title(English)	Phase Stability and Cell Properties for Lithium Manganese Oxide
著者(和文)	西嶋学
Author(English)	Manabu Nishijima
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10514号, 授与年月日:2017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,北村 房男,松下 伸広,野村 淳子,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10514号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	（ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	西嶋 学		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	菅野 了次
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	平山 雅章

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Phase Stability and Cell Properties for Lithium Manganese Oxide (リチウムマンガン酸化物の相安定性と電池特性)」と題し、リチウムイオン電池用正極活物質の LiMn_2O_4 において、高温耐久性と充電状態の関係、耐久試験後の電池特性低下要因、及び耐久性改善方策について調べた成果をまとめたものである。英語で記述され四章から構成されている。

第一章「Introduction」では、リチウムマンガン酸化物が正極活物質として実用化された背景と、現状の課題について概説している。リチウムマンガン酸化物は高電圧、高安全、低コストといった長所を持ち、特に大型用途への採用が広がっている材料である。一方、高温保存時の電池特性低下が課題となっている。特に充電深度が高温保存特性に影響することが知られているが、その詳細なメカニズムが未だ解明されていない点について述べ、本研究の意義・目的について記述している。

第二章「Phase Stability of Lithium Manganese Oxide Stored at High Temperatures」では、高温保存時の Li 組成が LiMn_2O_4 の電池特性、及びバルクと表面に与える影響について述べている。 LiMn_2O_4 を種々の Li 組成において高温保存試験を行い、試験後 LiMn_2O_4 の電気化学特性を調べたところ、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の $x=0.8$ で保存した試料は特異的に容量回復率が低下し、充放電曲線の形状が変化することがわかった。容量低下後のバルク状態は、結晶構造解析、及び電子状態解析から、Mn 溶出を伴って $16d$ サイトの Mn が一部欠損し、空孔もしくは Li に置換されたスピネル構造へ変化することを明らかにした。さらに、リートベルト解析より、Mn 欠損がより多い、すなわち Mn 価数がより高い Mn 化合物へ一部変化し、二相化が起きることがわかった。一方、表面においては、低価数状態の Mn 種が生成されていることが電子状態解析より明らかになり、Mn 溶出と関連があると考えられる。よって、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ を $x=0.8$ 付近で高温保存した試料の電池特性低下要因は、バルク領域の欠損スピネルへの変化による容量低下、及び表面領域の低価数 Mn 種生成による抵抗上昇によるものであることを見出した。

第三章「Stability of Charged Phase and Cell Properties for $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 」では、 LiMn_2O_4 と異種金属置換を施した $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ について種々の Li 組成における高温時の相安定性を調べ、Li 組成が相安定性に与える影響、及び異種金属置換の高耐久性要因について述べている。試料である LiMn_2O_4 と $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ は、出発原料の湿式混合後、本焼成、アニールを行うことで得た。両者は結晶構造解析、及び充放電曲線形状から、それぞれ化学量論組成、及び Al が固溶した組成であることが確認できた。 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ において $y=0.8$ 付近で昇温させると、熱分析より $125-200^\circ\text{C}$ 付近に発熱反応が認められた。本温度領域の結晶構造解析を行うと、通常の熱膨張に伴う格子拡大と、Mn 欠損スピネル生成と思われる格子縮小の両反応 (二相化) が進み、後者の格子縮小がより支配的であることを明らかにした。 $y=0.8$ 付近は高温時に電池特性が低下する領域であり、これは当該組成比において Mn 欠損スピネルが生成しやすい (熱力学的に相安定性が低い) ためと推察した。さらに 400°C まで昇温させると、他の Li 組成は 400°C までに還元反応によって $Fd-3m$ 構造がほぼ消滅し $I41/amd(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ へ変化するのに対し、 $y=0.8$ 付近は 400°C においても $Fd-3m$ 構造を維持することがわかった。これは一旦生成された Mn 欠損相の相安定性が高いことを示す。この Mn 欠損相の存在は、容量減少や抵抗増加の要因となると考えられる。一方、Mn の一部を Al に置換した $\text{Li}_z\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ は $z=0.8$ 付近において $125-200^\circ\text{C}$ の発熱反応、及び Mn 欠損スピネル生成反応 (格子縮小) はいずれも認められなかった。すなわち $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ は Al 置換により本反応が抑制され、高温耐久性向上に寄与していることを見出した。

第四章「Summary」では本論文を総括している。

これを要するに、本論文はリチウムマンガン酸化物の高温保存時における電池特性低下現象について、充電深度が与える影響とそのメカニズムを明らかにした。本結果はリチウムマンガン酸化物の高耐久性設計指針に有用な知見となると考えられる。

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	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	西嶋 学		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	菅野 了次
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	平山 雅章

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Lithium ion batteries show the highest energy density among the practical secondary batteries. LiMn_2O_4 is one of the most promising cathode materials for large-scale batteries, because of its high voltage, high safety, and low cost characteristics. However, it is well known that cell performance gradually fades with the dissolution of manganese ions at high temperatures. Especially, the deterioration mechanism, which depends on the storage SOC, and its mechanism for the improvement by manganese substitutions have not been understood. Therefore, the purpose of this thesis is to reveal the relationship between the phase stability and cell properties of lithium manganese oxide.

In Chapter 2, the capacity degradation of the LiMn_2O_4 cathode during high-temperature storage was investigated for various lithium contents. The capacity recovery rate was determined after the storage test, and the phases and valence state of manganese ions were investigated by X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure analyses. The storage characteristics depend on the state of charge (SOC); a significantly low recovery rate was found for the shallow SOC region of LiMn_2O_4 . The phase changes determined after the deterioration were as follows. (i) The lattice parameters decrease with an increase in manganese valence, caused by the formation of defects at the $16d$ site due to manganese dissolution. (ii) A new phase forms as a second phase. This phase has higher manganese valence and a larger amount of manganese vacancies.

In Chapter 3, the phase stability of LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ was investigated to clarify the effects of the lithium contents and substitution of aluminum. Thermal stability and crystal structures were measured by differential thermal analysis (DTA) and high-temperature X-ray diffraction (XRD). DTA data indicated that the exothermic reaction was observed for $\text{Li}_{0.79}\text{Mn}_2\text{O}_4$ at around 125 - 200 °C. High-temperature XRD indicated that both the lattice expansion caused by thermal expansion and the lattice shrinkage caused by the formation of deficient spinel structures were observed at this temperature range. These phenomena were not found for $\text{Li}_{0.82}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$, which might be due to the effect of aluminum substitution. The low durability of $\text{Li}_{0.79}\text{Mn}_2\text{O}_4$ is related to the low phase stability at the specific lithium contents.

These results would help in the development of large-scale batteries, and in the study of the phase stability for other cathode active materials as one of the evaluation methods.

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).