

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)	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	西嶋 学	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	菅野 了次	教授	野村 淳子	准教授
	審査員	平山 雅章	准教授	中村 二郎	特任教授
		北村 房男	准教授		
		松下 伸広	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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。特に高温保存時の電池特性低下においては充電深度が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 価数がより高く、 Mn 欠損の多い Mn 化合物へ一部変化することがわかった。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。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、工学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と認められる。