

氏名	千葉 一毅
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博甲第 8959 号
学位授与年月日	平成 31年 3月 25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理解物質科学研究科
学位論文題目	

Soft-Chemical Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium Transition Metal Oxides (ソフト化学的手法によるリチウム遷移金属酸化物の合成と電気化学特性)

主査	筑波大学 教授(連携大学院) 理学博士 秋本 順二
副査	筑波大学 教授 理学博士 大塩 寛紀
副査	筑波大学 教授(連携大学院) 博士(工学) 吉田 郵司
副査	産業技術総合研究所 主任研究員 博士(工学) 永井 秀明

論 文 の 要 旨

本論文は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として重要なリチウム遷移金属酸化物について、ソフト化学的手法を活用することにより、新規化合物を合成し、化学組成と結晶構造の詳細を解明することで、充放電特性の容量と電位が制御できることを明らかにしている。

リチウムイオン二次電池の正極活物質の主力材料として、電池の作動電位が高く、高容量が得られることから、リチウムコバルト酸化物が使用されており、今後の需要拡大が予測されている。しかしながら、この活物質は、希少金属であるコバルトを含有するために、電池の高コスト要因のひとつとなっているという課題があり、リチウムコバルト酸化物からなる正極材料のみでは、今後の重要拡大に対応可能かどうか不明である。そのため、代替材料として、資源制約が少ないマンガンを活用したリチウム遷移金属酸化物の開発が進められている。これらの無機化合物の合成手法としては、一般的には高温焼成の手法が取られているが、現状以上の優れた充放電特性を発現できる材料合成は、限界に来ている。

本論文では、このような課題について、あらかじめ合成されたトンネル構造、スピネル構造、さらに層状岩塩構造を有するナトリウム化合物を出発原料として、Na/Li のイオン交換反応や低温焼成により、新規リチウム化合物を合成できるソフト化学的手法を適用することで、優れた電極特性が得られる化学組成と結晶構造についての検討を行っている。本論文は 8 章からなり、以下に各章の要点を述べる。

第 1 章では、緒言として、リチウムイオン二次電池の正極活物質に関する現状の課題と、本論文で適用したソフト化学的手法による合成のメリットが述べられている。

第 2 章では、高容量が期待されるトンネル構造を特徴とするリチウムマンガ酸化物について、リチウム挿入状態が異なる 4 種類の組成について、熔融塩を用いたイオン交換法とイ

オン挿入法、非水系の溶媒を使用したイオン追挿入法を検討することにより合成を行うと共に、放射光 X 線回折データと中性子回折データを併用することで、リチウムの占有席を結晶構造解析で精密に決定し、本物質の最大容量を明らかにしている。

第 3 章では、高電位正極材料として期待されているスピネル構造を特徴とするリチウムコバルトマンガン酸化物について、ソフト化学的手法を適用することで、比較的低温での合成経路を見出すと共に、放射光粉末 X 線回折データを使用した結晶構造解析により、生成物が層状構造とスピネル構造の二相共存となることを明らかにしている。

第 4 章から第 7 章では、高電圧および高容量の新規材料としてリチウムニッケルマンガン酸化物について、ソフト化学的手法による合成研究を検討し、層状岩塩型構造とスピネル構造の組成制御のための方法論として、第 4 章では、イオン交換処理後の熱処理温度の検討、第 5 章ではイオン交換反応における臭化リチウムの濃度の変更による残留するナトリウム量の検討、第 6 章ではニッケルとマンガンの組成比の違い、第 7 章ではリチウム量とナトリウム量の最適化について取り組んでおり、XRD、⁶Li-MAS-NMR、TEM-EDS による構造・組織の評価・解析と充放電曲線の解析結果から、充放電曲線の調整ができることを明らかにしている。

第 8 章では、ソフト化学的手法による合成方法が、リチウム遷移金属酸化物の結晶構造、化学組成の制御に有効であり、合成条件を最適化することで、次世代正極活物質としての応用展開のための電極特性の調整が可能であることを総括している。

審 査 の 要 旨

[批評]

本論文は、ソフト化学的手法を適用した新規無機化合物の合成、化学組成分析、結晶構造解析、電気化学特性の解明という立場から、新規正極活物質としての応用を目指した研究である。ソフト化学的な合成条件を変更することにより、生成物の化学組成と結晶構造を制御可能であり、充放電特性の改善が見出した知見は、新たな正極活物質の設計指針となり得る成果と考えられ、次世代電池の性能向上の観点で意義ある知見と認められる。

第 2 章において、トンネル構造中のリチウム占有席を放射光粉末 X 線回折データと中性子回折データを併用することで、高精度で解析している点は、結晶学的な見地からも優れた成果である。また、第 3 章において、リチウムコバルトマンガン酸化物の化学組成を制御するために、あらかじめ合成した層状岩塩構造を熱処理することで、目的とするスピネル構造を得る合成経路を見出している点は、材料の熱安定性を考察した結果生み出された成果であり、これまでの概念にはない斬新な合成手法と認められる。さらに、第 4 章から第 7 章において、単純な層状岩塩構造を有する出発物質が、層状岩塩構造とスピネル構造の二相共存した化合物へ変化する過程を、合成条件の精査と生成物の XRD、STEM、NMR などの解析手法を併用することで解明した点は、材料化学的な見地からも優れた成果であることが認められる。

ソフト化学的手法によるリチウム遷移金属酸化物の合成については、イオン交換反応を進行・制御させるための合成温度、溶媒、リチウム源の選択などの試行錯誤が必要となるため、本論文中で得られた知見は、新規化合物の材料設計においても意義ある知見と認められる。

以上の成果は、次世代高電位・高容量正極活物質の実現のための工学的価値が高い議論と提案であると共に、新規無機化合物の合成におけるソフト化学的手法の有用性を示すものであり、高く評価できる。

〔最終試験結果〕

平成31年 2月16日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。