

ふりがな かくだてるあき  
氏名 角田輝昭  
学位 博士(工学)  
学位記番号 新大院博(工)第238号  
学位授与の日付 平成19年3月22日  
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当  
博士論文名 Study on electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  substituted simultaneously with Li and Al.  
(Li及びAl同時置換マンガン酸リチウムにおける電気化学特性の研究)

論文審査委員 主査 教授 佐藤峰夫  
副査 教授 今泉 洋  
副査 教授 児玉竜也  
副査 教授 増田芳男  
副査 助教授 戸田健司  
副査 助教授 狩野直樹

#### 博士論文の要旨

マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )は毒性が低い、原料が安価、安全性が高いなどの利点を持つため、パワーツールやハイブリッド自動車向けなど大型チウムイオン電池の正極材料として注目されている。しかしマンガン酸リチウムの致命的な欠点として、高温での充放電サイクルに伴う容量低下が大きいことで、これはヤーンテラーイオンである  $\text{Mn}^{3+}$  による充放電中の構造変化が原因となって起こる。サイクル特性の改善には Mn イオンの一部を非ヤーンテラーイオンである Al、Fe、Co、Ni などの他元素によって置換することが効果的であることが知られているが、通常の固相法による合成法では添加元素の均一な分散は難しいのが難点である。

本論文では新しい合成法である「湿式粉砕法」を新たに開発し、Al置換マンガン酸リチウムに適用し電気化学特性の評価を行った。この方法の利点は、湿式粉砕法は原料に有害ガスや排水を発生させない金属酸化物や水酸化物を使用できること、湿式で原料粒子をサブミクロンオーダーまで粉砕し、乾燥造粒することにより均一組成の前駆体を合成できることである。

まず、湿式粉砕法で Al 置換マンガン酸リチウムを合成し、従来の固相法で合成されたサンプルと性能比較を行った。新規な合成法により得られた試料は元素分析により均一な組成を持ち、単相のマンガン酸リチウムの合成が確認された。この試料は従来の固相法で合成された試料より結晶性が高いことが明らかになった。この試料を用いた正極材料は合成されたサンプルは  $50^\circ\text{C}$ 、30 サイクルでの容量維持率が 99% と極めて良好なサイクル特性を示すことが明らかとなり、この新規な優れた合成法を確立したことは高く評価される。

Li と Al を同時置換マンガン酸リチウム試料の Li と Al 濃度を系統的に変化させた試料について、電気化学特性を評価することにより、サイクルに伴う容量低下のメカニズムを究明し、組成の最適化を行った。このような複数の微量添加元素を含む試料の合成においても、この新規な「湿式粉砕法」が有効に利用できることを示した。各組成の初期容量に関して、Li 量が少ない  $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Al})$

=0.52 の試料において Al/(Mn+Al)モル比が小さくなるにつれて理論容量より実測容量が小さくなることが判明した。この原因を調査するため中性子回折データのリートベルト解析を行なったところ、添加された Li と Al は Mn を確かに置換しており、初期容量低下の原因は従来議論されていた置換元素の空孔占有などが原因で無いことが明らかとなった。

最後に、Li と Al の同時置換マンガン酸リチウムのサイクル特性を評価した。これまで、Mn の電解液への溶出量がサイクル特性の支配的な原因であると言われてきたが、本研究で系統的に組成を変化させた試料で Mn 溶出量を測定したところ、Mn 溶出量と 50 サイクル容量維持率には相関が無いことが判明した。充放電過程における格子定数の精密な測定により、充放電に伴う格子歪みが容量低下の決定的な要因であることを示し、これは従来の定説を覆すものであった。

#### 審査結果の要旨

1. 学位申請希望者による論文説明として、研究の意義、背景、目的、実験方法、研究の新規性、結果の解析法、結論と今後への展望
2. 論文内容についての質疑・応答
3. 専門知識や関連分野の知識

本論文は、リチウムイオン電池用の正極材料であるマンガン酸リチウムの合成に対して、新規な「湿式粉砕法」を新たに提案し、その有効性を実証するとともに、複数の元素を同時置換した試料の合成にも極めて有効であることを示した。さらに、この方法により合成した極めて均質な試料の正極特性を検討し、サイクル劣化の機構に新しい知見を与えた。ここで得られた知見は、今後のリチウムイオン電池正極材料の開発における極めて有用な設計指針を与えている。また、得られた材料は実用的に価値が高く、学術的な面だけでなく工学的にも高く評価できる。

審査の結果、論旨、実験方法、実験結果の解析法、学術上の知識ともに学位論文として充分であり、また学位申請希望者の学力や語学力も博士の学位にふさわしい学力を有していると評価した。

よって、本論文は博士（工学）の博士論文として十分であると認定した。