

第2章では $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ type をもつ $\text{Li}_3\text{A}_2(\text{PO}_4)_3$ (A=V, Fe) に注目した。この化合物は温度により3つの多形を有するが、その高温相を室温にて安定化することによるイオン拡散性の向上に伴う放電容量の改善方法を検討した。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は、Vの一部をZrで置換することにより、イオン伝導率の高い高温相である γ 相を室温において安定化することに成功した。その結果、放電容量は改善前と比較して27%向上することを見出し、さらにサイクル特性も格段に向上する知見を得ている。同じ構造を有する $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ については、水熱法と熱分解法を用いることで室温において高温相構造を安定化に成功した。得られた正極材料の電極特性を測定した結果、2.8Vと2.7Vの二つの電圧にプラトーを持つ充放電特性が観察され、その容量は 80mAh g^{-1} であった。固相法と比較して30%以上容量が改善されることを見出した。この方法で合成した $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ は、結晶中のLi配列が固相法で合成したものと異なり、不規則に配列することが明らかとなり、そのため、結晶構造中で3次元拡散パスが形成され、電池特性の向上につながったと考えられる。このような結晶構造制御による物性の制御はイオン伝導体ではよく知られている手法であるが、電極材料に応用した例は本論文が初めての例であり、大きな注目を集めている。その例として、科学技術振興事業団と日刊工業新聞社新技術事業化フォーラムが開く「新技術説明会—材料分野」の講演を依頼された。また、本研究テーマと直接関連した材料のひとつである $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 正極材料について、日本経済新聞社日経産業消費研究所発行の「日経先端技術」(平成14年9月9日発行, No.191, p.8)にも紹介された。

審査結果の要旨

平成20年2月19日、午前10時00分から約1時間30分において審査委員会により上記の学位申請論文(以下、論文)についての審査を実施した。審査として以下の項目を実施した。

- ・学位申請希望者による論文の説明
- ・論文内容に対する質疑・応答
- ・学力試験
- ・参考論文と外国語能力

本論文は、次世代の大型リチウムイオン電池の電極材料の新規合成方法として2種類の方法を提案し、詳細な実験データを基にその有効性を実験的に実証するとともに、その原理を論理的に議論しており、学位申請論文は工学的に充分意義のある内容となっている。

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。以上のことから、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。