

ふりがな おおかわ ひろかず  
氏名 大川 浩一  
学位 博士(工学)  
学位記番号 新大博(工)第40号  
学位授与の日付 平成20年3月24日  
学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当  
博士論文名 **Study on the Development of New Synthesis Methods of Electrode Materials by Crystal Structural and Morphological Optimization**  
(構造制御と粒子形態制御に基づいた電極材料の新規合成方法に関する研究)

論文審査委員  
主査 教授 佐藤峰夫  
副査 教授 児玉竜也  
副査 教授 今泉 洋  
副査 教授 湯川靖彦  
副査 准教授 狩野直樹  
副査 准教授 戸田健司

#### 博士論文の要旨

正極にコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>), 負極にカーボン(C)を使用したリチウムイオン二次電池が商品化され, ノートパソコン, 携帯電話, デジタルカメラ等のポータブル機器等へ用いられてきた。現在のこの分野の開発動向は, 大電流と耐久性を要するハイブリットカーや燃料電池車などの大型電源機器へと移行している。このような大型電池への利用では, 現行の正極材料に使用されているコバルトは資源量と生産地域に不安を抱えたレアメタルであるため, この材料に代替できる高性能な正極材料の登場や改善による性能向上が望まれている。このような電極材料に要求される課題は, 室温および比較的高温における発火の危険性が少ないこと, 電子伝導性の材料を開発することあるいは低電子伝導性の材料の電子伝導性の付与, さらに安価な材料を大量に合成する方法を開発することが挙げられる。本論文では, これらの課題の解決のひとつの方法として, 多形を有する材料の高温型結晶構造を室温で安定化する構造制御の方法および近年注目されている超音波の照射を用いた新規な粒子形態制御に基づく合成法の開発を目指した。

まず, 第1章では超音波化学反応の基礎特性とその特異反応を利用した鉄系正極材料(FePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>)の合成を行った。高出力超音波の照射による溶液中における化学反応が注目され, これまで主に有機, 医学, 環境分野で利用されてきたが, 無機材料合成分野における利用例は少ない。まず本研究では, FePO<sub>4</sub>の合成を超音波化学反応を用いて行ったところ, 反応溶液を酸性に保持することにより単一相が合成できることを確認し, また超音波反応の大きな特徴である核形成促進効果と攪拌作用が有効に働き, 目的とする材料の形態を均一球状微細粒子に形態制御できることを実証した。LiFePO<sub>4</sub>の超音波化学反応を用いた合成においては, LiFePO<sub>4</sub>は鉄が2価の状態であるため, 酸性化反応を抑制する必要がある。超音波反応の合成条件を詳細に検討した。その結果, アルゴン雰囲気下で, 溶液を60℃に保ち, 窒素およびアルゴンの低溶解状態で超音波照射することで硝酸およびラジカルの生成を抑制することが必要であることを見出し, この条件の超音波照射下で水溶液中に生成するキャビティの核形成作用を利用することで微粒子状の材料を合成することに成功している。このように超音波反応を鉄系電極材料の合成に適用する方法は, 簡便かつ大量に合成する方法として極めて好都合な方法であること見出し, 関連分野に大きな反響を与えた。その一例として申請者は科学技術振興機構より講演の依頼を受けていることは評価に値する。

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 $\gamma$ 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 $80\text{mAh g}^{-1}$ 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。