

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	江崎正悟
論文題目	Cycle performance improvement of LiMn_2O_4 cathode material for lithium ion battery by formation of “Nano Inclusion” (ナノインクルージョン形成によるリチウムイオン二次電池正極材料 LiMn_2O_4 のサイクル特性向上)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、リチウムイオン二次電池の実用正極材料として知られているスピネル型構造をもつ LiMn_2O_4 の結晶内に同じくスピネル型構造の ZnMn_2O_4 結晶相を導入し、充放電サイクル特性の向上を実現し、その特性を結晶化学的、電気化学的観点から議論した結果をまとめたもので、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、リチウムイオン二次電池に関する一般的な概略を述べ、正極材料として現在広く利用されている LiCoO_2 に対する LiMn_2O_4 の資源量やコスト、安全性についての優位性と、充放電サイクルに伴う容量劣化に関する問題点を述べている。また LiMn_2O_4 に関するこれまでの電気化学的特性の研究もまとめている。</p> <p>第2章では、従来にはない新規のコンセプトである「ナノインクルージョン」の導入によってもたらされるリチウムイオン電池正極材料 LiMn_2O_4 のサイクル特性向上とその現象について論じた。結晶格子を安定化させることで LiMn_2O_4 のサイクル特性を向上させることを目的とし、LiMn_2O_4 の出発原料および Zn_2SnO_4 を添加させ焼成を行った。その結果、母相の LiMn_2O_4 結晶内に厚さ数十 nm の ZnMn_2O_4 相が形成することを X 線回折結果および高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像により見だし、また容量が僅かに低下するもののサイクル特性が向上することを明らかにした。この単一結晶内に生成する相を「ナノインクルージョン」と名付けた。「ナノインクルージョン」が充放電時のリチウムイオンの挿入/脱離に伴う結晶の膨張/収縮によるクラックの進展を抑制すると推定した。</p> <p>第3章では、「ナノインクルージョン」の結晶化学的研究について論じた。試料断面の HAADF-STEM 像を様々な傾斜角度で撮影し、「ナノインクルージョン」は厚さ数十 nm の板状に形成されることを明らかにした。電子線回折および格子像観察から、「ナノインクルージョン」である ZnMn_2O_4 結晶は母相の LiMn_2O_4 と粒界を形成することなく連続した原子配列をとることを明らかにした。またナノインクルージョンが c 軸に垂直な方向に成長するのは、立方晶 LiMn_2O_4 の a 軸長と正方晶 ZnMn_2O_4 の [110] 軸の長さが類似した値をもつものに対して、ZnMn_2O_4 の c 軸方向の格子定数が異なるためであることを、構造モデルを用いて説明している。</p>			

第4章では様々な熱処理時間で合成した「ナノインクルージョン」を有する LiMn_2O_4 の結晶成長過程を明らかにしている。走査型電子顕微鏡観察、Scherrer の式を用いた X 線回折ピーク観測による結晶子サイズ測定、HAADF-STEM 像観測から、熱処理前において生成された母相の LiMn_2O_4 結晶は熱処理によりいったん LiMn_2O_4 結晶および出発原料である Zn_2SnO_4 は分解し、 SnO_2 は結晶外に排出され、「ナノインクルージョン」が LiMn_2O_4 結晶内に生成されることがわかった。また熱処理時間とともに LiMn_2O_4 および「ナノインクルージョン」の ZnMn_2O_4 の結晶は成長することが明らかとなった。

第5章では、第4章において様々な熱処理時間で合成した「ナノインクルージョン」を有する LiMn_2O_4 を正極とした電池を構成し、測定した充放電サイクル特性から、4時間の焼成時間で優れた放電容量とサイクル特性を示すことを見いだした。これは4時間の焼成時間でナノインクルージョンが最適な大きさに成長したことによるものと結論づけている。さらに 60°C で行ったサイクル特性や負極に天然黒鉛を用いたフルセルでの実験を行っている。また、充放電後の試料の電子顕微鏡観察から、ナノインクルージョンの形成によってクラックの生成と進展を抑制することを確かめた。

第6章では、これまで議論した4V領域よりリチウムリッチな3V領域においても、ナノインクルージョンの導入により容量は低下するものの LiMn_2O_4 のサイクル特性が改善されることを明らかにしている。 LiMn_2O_4 に7.5%の Zn_2SnO_4 を添加して合成したナノインクルージョン LiMn_2O_4 の放電容量は、サイクル経過途中で純粋な LiMn_2O_4 の放電容量を上回った。熱処理時間を8時間に最適化することにより、9サイクルで LiMn_2O_4 の容量を上回った。このことから、4V領域のみならず3V領域でも LiMn_2O_4 のサイクル特性の向上にナノインクルージョンは有効であると結論づけた。

第7章では総括として、本論文で得られた成果について要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上を目指し、正極材料 LiMn_2O_4 の単一結晶内に粒界を形成することなく共通の原子配列をもつナノインクルージョンを導入したときの、結晶相形成の機構と電気化学的性質の測定結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. LiMn_2O_4 に ZnSn_2O_4 を加えて 800°C で焼成を行うと、母相の LiMn_2O_4 の他に SnO_2 および ZnMn_2O_4 が検出された。透過型電子顕微鏡観察の結果、 LiMn_2O_4 結晶内に厚さ数 10 nm の ZnMn_2O_4 相がナノインクルージョンとして形成することがわかった。このナノインクルージョンを含む LiMn_2O_4 を正極とした電池では充放電容量は低下するものの、 100 サイクル後の容量維持率は増加することを見いだした。
2. ナノインクルージョンとその周囲の領域で高分解能電子顕微鏡像の観測および電子線回折を行ったところ、ナノインクルージョン相は母相と連続した原子配列をもち、 c 軸に垂直な方向に成長した平板状の構造をもつことを明らかにした。これは立方晶 LiMn_2O_4 の a 軸長と斜方晶 ZnMn_2O_4 の $[110]$ 軸の長さがほぼ一致するのに対し、 ZnMn_2O_4 の c 軸長にはミスフィットがあることに起因すると論じた。
3. 焼成時間ごとに試料の結晶子サイズの変化を調べたところ、焼成初期にいったん LiMn_2O_4 結晶が分解し、その後母相とともにナノインクルージョン相が成長することを明らかにした。ナノインクルージョンは、充放電に伴う格子の膨張収縮によるクラックの発生・進展を抑制してサイクル特性の向上をもたらす。4 時間焼成して得たナノインクルージョンをもつ試料は、最適な電池特性を与えた。また、 4 V 領域ばかりでなく 3 V 領域でもナノインクルージョンはサイクル特性の向上に有効であることを確かめた。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 19 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降