

氏 名	こ 小 山 幸 典
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2152 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻
学位論文題目	Electronic Study on Electrochemical Properties of Electrode Materials for Lithium Batteries (リチウム電池用電極材料の電気化学的特性に関する電子論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 足 立 裕 彦 教 授 栗 倉 泰 弘 教 授 小 久 見 善 八

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、リチウム電池用電極材料の電気化学的特性を決定しているメカニズムを、電子論の立場から理論的に解明することを目的に行なった研究の成果をまとめたものであり、7章からなっている。

第1章は序論であり、リチウム電池用電極材料として研究されてきた代表的な物質を紹介し、それらの物質の特徴を挙げている。また、電気化学的特性の測定について多大な実験的研究がなされてきたにも関わらず、その特性を決定しているメカニズムが十分に説明できていないことを指摘し、本研究の目的である電気化学的特性を決定しているメカニズムの理論的な解明が、特性改善や新規材料の開発において重要であることを述べている。

第2章では、電極材料として広く研究されているコバルト酸リチウムを例に、リチウムの挿入・脱離に伴う電子状態の変化を説明している。この電子状態変化は、この物質における酸化還元反応そのものである。従来、遷移金属酸化物などにおける酸化還元反応は、形式的に遷移金属元素の酸化還元反応で表現されてきた。しかし、本論文ではコバルト酸リチウムにおける実際の酸化還元反応における酸素の役割が非常に大きく、実質的には『酸素の酸化還元反応』と言える反応であることを明らかにしている。このことは、『酸素の電子状態は全く変化しない』という仮定に基づいた解釈では、現実のリチウム挿入・脱離反応の特徴が説明できないことを示唆している。本論文では従来の形式的な表現では理解できない特性の例として、コバルト酸リチウムと他の類似酸化物におけるリチウム挿入・脱離反応の可逆性の違いを挙げており、実際の電子状態の変化を考慮すれば可逆性の違いを無理なく説明できることを明らかにしている。

第3章では、コバルト酸リチウムをはじめとする遷移金属酸化物を例に、バンド計算手法を用いて電極電位の理論予測が可能であることを示すとともに、分子軌道法を用いた電子状態の解析から電極電位を決定している因子を特定している。因子が持つ意味は、『物質からリチウムイオンを取り出すのに必要なエネルギー』と『物質から電子を取り出すのに必要なエネルギー』という単純なものであるが、本論文ではこれらの因子を理論的かつ定量的に評価することに初めて成功している。この解析から得られた知見は、電極電位の操作を目的とした材料設計の可能性を示すものであり、また、バンド計算手法による電極電位の理論的評価の成功は、新規材料の電極電位を予測する手段としての理論計算の有効性を示すものである。

第4章では、第3章で得られた電極電位を決定している因子についての知見を基に、より高電位が期待できる新規材料としてコバルト系フッ化物を提案している。これらのフッ化物は合成の報告はなされているものの、電極材料として評価した研究報告例は極めて少なく、その特性はほとんど分かっていない。本論文では、電気化学的特性の定量的な理論予測がバンド計算手法を用いて可能であることを利用して、これらのフッ化物の電極電位とリチウム挿入・脱離に伴う体積変化を理論予測している。その結果、これらのコバルト系フッ化物がコバルト酸リチウムよりも約2V高い電位を持つだけでなく、体積変化の大きさの面からも高電圧リチウム電池用の正極材料として有望であることを明らかにしている。

第5章では、電極材料や電解質におけるリチウムイオンの伝導性に関する基本的な理解を得るために、単純なリチウム化合物であるリチウムカルコゲン化合物とリチウムハロゲン化合物を選び、その移動エネルギーを理論計算より系統的に求めている。

る。これまでの研究により結晶構造や陰イオンの種類について高イオン伝導度を示すための条件が幾つか挙げられているが、移動エネルギーの傾向はこれらの傾向と概ね一致したものの、結晶構造やリチウムイオンの移動の仕方によっては全く逆の傾向を示す場合があることを明らかにしている。

第6章では、スピネル型構造のリチウムマンガン酸化物について、酸素欠損によって生じる格子欠陥の構造を、理論計算を用いて調べている。この物質は非化学量論組成をとりやすいが、実際にどのような格子欠陥が導入されているのかということについては、実験の困難さもあってほとんど分かっていない。本論文では酸素欠損組成の場合について欠陥の形成エネルギーを系統的に求めた結果、組成上の酸素欠損は酸素空孔ではなく侵入型金属原子によって生じていることを明らかにしている。従来の研究では、実験的に格子欠陥の種類・構造を特定することが困難であるために、『組成上の酸素欠損＝酸素空孔』と仮定している研究も少なくなかったが、このような仮定の下では組成と電気化学的特性との関係について、誤った結論を出す可能性があることを明らかにしている。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、リチウム電池用電極材料の電気化学的特性を決定しているメカニズムを、電子論の立場から理論的に解明することを目的に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. コバルト酸リチウムと他の類似酸化物における酸化還元反応の詳細を電子状態計算を用いて調べたところ、実際の反応における酸素の役割が非常に大きいことを明らかにした。このように実際の酸化還元反応を考えることによって、コバルト酸リチウムと他の類似酸化物におけるリチウム挿入・脱離反応の可逆性の違いを無理なく説明している。

2. 遷移金属酸化物の電極電位を決定している因子を、電子状態計算を用いて理論的かつ定量的に評価することに成功している。更に、この解析によって得られた知見に基づいて、より高電位が期待できる新規材料としてコバルト系フッ化物を提案し、その電極電位とリチウム挿入・脱離に伴う体積変化を理論予測している。その結果、これらのフッ化物がコバルト酸リチウムよりも約2V高い電位を持つだけでなく、体積変化の大きさの面からも高電圧リチウム電池用の正極材料として有望であることを明らかにしている。

3. リチウムカルコゲン化物とリチウムハロゲン化物におけるリチウムイオンの移動エネルギーを系統的に調べた結果、その傾向はこれまで定性的に考えられてきた傾向と概ね一致するものの、結晶構造やリチウムイオンの移動の仕方によっては全く逆の傾向を示す場合があることを明らかにしている。また、結晶構造がイオン伝導度に与える影響もかなり大きいことを明らかにしている。

4. スピネル型リチウムマンガン酸化物について、酸素欠損によって生じる格子欠陥の構造を調べた結果、組成上の酸素欠損は酸素空孔ではなく侵入型金属原子によって生じていることを明らかにしている。従来の研究では、実験的に格子欠陥の種類・構造を特定することが困難であるために、『組成上の酸素欠損＝酸素空孔』と仮定する研究も少なくなかったが、このような仮定は誤りであることを明らかにしている。

以上、本論文はリチウム電池用電極材料の電気化学的特性を決定しているメカニズムを電子論の立場から明らかにしたもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値があるものと認める。また、平成14年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。