

氏 名	かな さく ただし 金 作 整
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学 位 記 番 号	人 博 第 122 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 月 23 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	人 間 ・ 環 境 学 研 究 科 文 化 ・ 地 域 環 境 学 専 攻
学位論文題目	ソフトプロセスによる遷移金属酸化物合成とキャラクターゼーション

論文調査委員 (主 査) 教授 玉 田 攻 教授 花 田 一 禎 教授 山 本 直 一

論 文 内 容 の 要 旨

近年、二次電池は、小型高性能化、コードレス化が進む電子機器の駆動源として関心が持たれている。特に、本論文において申請者が着目している Li 二次電池は、安全でエネルギー密度が高く長寿命な二次電池として期待されており、精力的に開発が進められている。Li 二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 が一般的であるが、Co は、コスト、安定供給という面で問題を抱えている。それ故、将来の大消費に備えて、より大量に存在し、より安価な原料を用いた正極活物質を生み出す努力が、世界的に遂行されている。申請者は、次世代の正極活物質として最も期待されているスピネル型リチウムマンガ氧化物（以下、 LiMn-Sp と略す）に着目した。 LiMn-Sp の一般的な合成法は焼結法である。しかしながら、焼結法により得られた LiMn-Sp は、電気化学特性を左右する要因である組成の均一性、粒度調整、Mn の価数制御などの点で困難があることが指摘されている。また、環境という視点に立った合成法の概念が強く求められている。これらの条件を克服する手段として、低温で合成する方法の開発が進められている。申請者は、その様な合成法の一つである水熱法に着目し、 LiMn-Sp の新規低温合成法を確立すると共に、この方法は電気化学特性を評価する上で重要な因子である粒径および化学組成の制御を可能にするということを明らかにした。

本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章は、申請者が LiMn-Sp の水熱法による合成に着目した過程について述べたものである。

第 2 章では、水熱法による LiMn-Sp の合成および特性評価の手順について解説している。

第 3 章では、水熱法による LiMn-Sp の合成、特性評価、確立した水熱法の改良について詳しく報告している。最初に、予備実験として、焼結法により得られた LiMn-Sp を用いて LiOH 水溶液中で反応温度および圧力をパラメータとして水熱処理を行い、 LiMn-Sp の安定領域を決定した。水熱合成反応では、出発物質の選択が反応の成否に大きく影響する。そこで、申請者は、得られた安定領域中において、種々の Mn 塩に対して水熱処理を行い、出発物質として $\gamma\text{-MnOOH}$ が最も適していることを明らかにした。続いて、 $\gamma\text{-MnOOH}$ を LiOH 水溶液中で処理し、 LiMn-Sp の単一相の合成に成功した。また、 LiMn-Sp の単一相の合成領域が反応温度と LiOH 水溶液濃度に依存することを明らかにし、その生成図を作成した。

LiMn-Sp を正極活物質とする Li 二次電池の充放電特性は、粒径や化学組成に依存することが知られている。水熱法により得られた LiMn-Sp は、焼結法により得られた形状および粒径とは異なっている。すなわち、出発物質の形状を保持した特徴的な形状であり、粒径も反応温度の上昇にしたがって増加する。また、化学組成については、反応温度、 LiOH 水溶液濃度を変化させることにより、 LiMn-Sp の化学組成を、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{2.0}\text{O}_4 \sim \text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ の範囲において制御することが可能である。つまり、水熱法により粒径および化学組成を制御することが可能となった。得られた LiMn-Sp を正極活物質とした模擬電池を組み充放電特性を評価した結果、焼結法による LiMn-Sp を用いた場合と同等の電気化学特性を示した。この結果は、粒径や化学組成を制御することが容易である水熱法を LiMn-Sp の合成法として用いた場合、電気化学特性を向上させることが出来る可能性を示唆している。

次に、申請者は、水熱合成反応を行う際に、仕込組成、反応速度、粒径などを制御する諸パラメータについて独立に細かく調整した。 γ - MnOOH - LiOH 水溶液系では、 LiOH 水溶液を使用しているため、 Li と OH^- の濃度を独立に変化させることが不可能である。これを可能とするため、 Li 供給源として LiCl , Li_2SO_4 , LiNO_3 を用い、アルカリ水溶液として NaOH , KOH 水溶液を用いた実験を行った。これらの Li 塩と NaOH 水溶液を用いた場合、仕込時の Li/Mn 比を著しく減少させることが可能であり、仕込時の Li を低減出来る有効な手法を見出した。

また、申請者は、水熱法により得られた LiMn-Sp に対して酸素雰囲気下で熱処理を行い、充放電特性の向上を試みている。その結果、化学量論的組成の LiMn-Sp では初期放電容量はわずかに低下するがサイクル特性は著しく向上することを見出し、酸素雰囲気下での熱処理が電気化学特性を向上させる手法として有効であることを明らかにした。

第4章では、第3章において得られた知見に対して二次電池用正極活物質との対応を行い、その意味を述べている。

以上、申請者は、水熱法による LiMn-Sp の新規合成法を確立し、その粒径および化学組成の制御に成功し、将来電気化学特性を改良する可能性を確立した。

論文審査の結果の要旨

本研究は、次世代二次電池用の正極活物質について、合成法、物質の電気化学特性、合成法の改良および物質の改質について、包括的に実験を遂行し、新しい合成法を提案するものである。申請者は、次世代二次電池用の正極活物質として最も期待されているスピネル型リチウムマンガン酸化物（以下、 LiMn-Sp と略す）に着目した。 LiMn-Sp は主に焼結法により合成されているが、焼結法により合成された結晶は、組成の均一性、粒度調整、 Mn の価数制御などの点で困難があることが指摘されている。申請者は、焼結法とは異なる水熱法に着目し、 LiMn-Sp の合成に成功した。水熱法は焼結法に比べ、遙かに低い温度で迅速に合成を行うことが出来、得られた LiMn-Sp 結晶は焼結法によるものとは異なる特徴を持つものであることを報告している。それ故、この研究は将来の正極活物質の展開の基礎を確立したものである。

本論文の構成は以下の通りである。

第1章は、これまでの研究経過と、申請者が LiMn-Sp の水熱法による合成に着目した過程について述べている。

第2章では、水熱法による LiMn-Sp の合成および特性評価の手順について解説している。

第3章がこの論文の中心を為すものであり、水熱法による LiMn-Sp の合成、特性評価、確立した水熱法の改良について報告している。

第4章では、これまでの実験を合成反応、化学組成制御と電気化学特性、 Li イオンの濃度変化の影響、熱処理の影響の4つの節に分けて、得られた結果をまとめている。

この実験内容と結果、その意義は、以下の様に審査された。

申請者は、実験条件を決定するため、焼結法により合成した LiMn-Sp を用いて LiOH 水溶液中で反応温度および圧力をパラメータとして水熱分解処理を行い、 LiMn-Sp のおよそその安定領域を決定した。次に、得られた安定領域中において種々の Mn 塩に対して水熱処理を行い、出発物質として γ - MnOOH が最も適していることを明らかにした。続いて、 γ - MnOOH を LiOH 水溶液中で処理することにより、 LiMn-Sp の単一相合成に成功した。また、 LiMn-Sp の単一相合成領域が反応温度と LiOH 水溶液濃度に依存することを明らかにし、その生成図を確立した。この様に、予備実験、出発物質の決定、諸パラメータの変化に伴う実験を着実に実行し、精力的な実験の遂行を通じて水熱法により初めて LiMn-Sp の合成に成功したことは高く評価される。

LiMn-Sp を正極活物質とする Li 二次電池の充放電特性は、物質の粒径や形状、化学組成に強く依存することが知られている。今回得られた LiMn-Sp は、焼結法により得られたそれとは形状が異なり、出発物質の形状を保持した特徴的なものであり、粒径も反応温度の上昇と共に増加する。また、 LiMn-Sp の化学組成については、合成条件を変化させることにより、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{2.0}\text{O}_4 \sim \text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ の範囲のものを合成出来ることを見出した。模擬電池を組み上げ、充放電特性を評価した結果、焼結法による LiMn-Sp を用いた場合と同等の電気化学特性を得た。上記の物質形状や粒径および化学組成の制御を進め、改良を加えることにより、更なる電気化学特性の向上が期待される。これは、将来 LiMn-Sp の合成法を焼結法より水熱法へと変換する可能性を示唆するものであり、この研究が高く評価されることである。

更に、申請者は、水熱法による LiMn-Sp の合成における合成法の改良と合成物の改質についても取り組んでいる。上記合成においては、LiOH 水溶液を Li の原料および OH⁻ 濃度調整の目的で使用していたが、これらを独立に制御するため、原料として、LiCl, Li₂SO₄, LiNO₃ を用い、アルカリ水溶液として NaOH, KOH 水溶液を用いた実験を試みた。その結果、仕込時の Li/Mn 比を著しく減少させ、高価な Li を低減することに成功した。また、得られた LiMn-Sp に対して酸素雰囲気下で熱処理を行い、初期放電容量はわずかに減少するが、サイクル特性が著しく向上した LiMn-Sp を得ている。これは、より少量の Li 原料を用いての合成と、二次電池の長期の使用を可能とする成果である。

以上の様に、申請者は、Li 二次電池用の正極活物質である LiMn-Sp の水熱法による低温合成に挑み、精力的かつ着実に実験を実行し、その合成に成功している。更に、この物質の形状、粒径および化学組成の制御条件を確立し、焼結法と同等の電気化学特性を得て、将来の発展に繋げている。また、より少量の Li 原料で合成を可能とし、物質の熱処理によるサイクル特性の向上も行っており、合成法の改良と物質の改質にも研究を進展させている。この成果は、エネルギーや環境の問題の解決に重要な意味を持つ二次電池の材料物質を低温合成により得ることを可能とする点で、高く評価される。これは、人間を取り巻く環境物質の諸特性を解析し環境との調和を考察する、文化・地域環境学専攻、環境保全発展論講座、物質環境解析論の研究目的に沿うものである。

よって、本論文は、博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年1月12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。