

審査結果の要旨

論文提出者氏名 安彦 泰進

本論文は、リチウムイオン二次電池正極用材料として広く期待を集めているスピネル型リチウム・マンガン酸化物 LiMn_2O_4 をとりあげ、このホスト・ゲスト系の充放電、つまり、リチウムイオンの電気化学的引き抜き・挿入に伴うリチウムイオン占有率と電位の関係について調べた結果を主要内容とするもので、全七章より構成される。

第一章は序論であり、リチウムイオン二次電池の概要について紹介し、本研究の研究対象物質である LiMn_2O_4 の特徴と、本研究の意義及び目的について述べている。

第二章では、本研究の理論的背景として、ホスト・ゲスト系における組成 (x) - 電位 (ϕ) 関係の統計熱力学を一般的に論じるとともに、 LiMn_2O_4 の電位曲線プロファイルに関するこれまでの解釈について総説している。このホスト・ゲスト系 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$) は、室温において3つの変曲点を有し、半占有状態 ($x=1/2$) 付近で勾配 $|d\phi/dx|$ が急になるという特徴ある組成-電位プロファイルを呈する。これは、従来、ダイヤモンド型格子中のリチウムイオンのオーダーリングによるものと理解されてきたが、Bethe 近似に相当する配置エントロピー等を用いた最近のシミュレーションによれば、不規則・規則転移を待たずにプロファイルを再現できることなどの諸説を紹介し、研究を着手するに至った動機や解決すべき問題点を明らかにしている。

第三章では、試料 (LiMn_2O_4) の合成方法についてまとめるとともに、本研究で適用した組成-電位プロファイルの精密な測定方法について述べている。組成-電位プロファイルは、通常、一定量のゲスト (リチウムイオン) を引き抜き (または、挿入し)、濃度分布が緩和するのを待って開回路電圧 (OCV) を測定するという操作を繰り返す間歇的な方法で求められる。しかしここでは、プロファイルの微細な構造を観測するのに適する微弱定電流連続法について詳細に検討し、ほぼ組成-平衡電位とみなせるようなプロファイルを得るための諸条件を決定している。以下に述べるプロファイルの低温異常の全容は、この方法によってはじめて明らかになったものである。

第四章では、これまでに報告のない低温における $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 系の組成-電位関係を以上の方法を用いて精密に測定し、プロファイルが 278K 付近で激変するという現象を発見すると共に、この変化が充放電の方向に依らず、温度変化により可逆的に生じる本質的な現象であることも確認している。低温プロファイルが $x=0.5$ および 0.7 にステップを有し、それらの両側の電位は全く平坦であることから、それぞれの組成に新たな低温相が生じたものと考察し、ダイヤモンド型格子が半占有状態となる $x=0.5$ のステップがリチウムイオンの真の規則相によるもので、室温のリチウムイオンは不規則状態であると主張している。 $x=0.7$ のステップの由来については、この化合物が室温直下で Jahn-Teller 構造相転移 (立方晶 \leftrightarrow 斜方晶) を起こすことが知られていることから、リチウムイオンの引き抜きによって低温斜方晶相の歪みが解消

されることによって現れた、立方晶相である可能性を指摘している。

第五章では、この可能性の当否を確認するために、 LiMn_2O_4 の非化学量論組成化合物を多数合成し、Jahn-Teller 構造相転移と電位プロファイルの低温異常現象との対応を調べている。これは同相転移が試料の化学量論比に敏感なことに着目したためである。それら試料の室温直下での Jahn-Teller 構造相転移の有無を DSC により確認しつつ、電位プロファイルの低温異常の有無と比較し、これらに対応がないことから、組成 $x=0.7$ のステップは Jahn-Teller 構造相転移に直接関係しないことを明らかにしている。この結果を受けて、マンガン格子の状態変化がこの組成に低温相を生じさせているのではないかと着想し、 $16d$ サイトに存在するマンガンを部分的にクロムで置換した試料 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ ($y=0.01-0.2$) を合成、それらの組成-電位曲線の測定を行ったところ、Mn の置換量が増加するに連れて低温 (273K) 下の電位プロファイル中で、 $x=0.7$ 付近のステップが徐々に減衰し、消滅していくことを見出している。これより、 $x=0.7$ 付近のステップに対応する相はマンガン格子の状態に強く影響されたものであると推定している。

第六章では、前章の研究の過程ではじめて見出された現象、すなわち、Li 不足型リチウムマンガンスピネル ($\text{Li}/\text{Mn}<0.5$) の結晶構造が立方晶系から斜方晶系に徐々に転移するという経時的変化について調べている。この変化の過程における重量、密度及び Mn 平均価数の変化を調べた結果、合成直後では $8a$ サイトにある Li イオンに欠陥が生じた $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=0.95-0.97$) 型の組成を持ち、その後時間の経過と共に Mn 過剰型 ($\text{Li}_y\text{Mn}_{2+\delta}\text{O}_4$, $y/(2+\delta)=x/2$) の組成へ変化していることを明らかにしており、酸素の脱離に伴ない Jahn-Teller イオンである Mn^{3+} が徐々に増加し構造が歪んでいくものと考察している。また、正規組成の LiMn_2O_4 から電気化学的に Li を引き抜いた $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 型の試料でも同様に構造の経時変化が起こることも示している。

第七章は本論文の総括であり、上記の研究成果を要約している。

以上に述べたように、本論文は重要な電池材料であるスピネル型リチウム・マンガン酸化物について、その組成-電位プロファイルの低温異常現象を発見するなど、多くの興味深い知見を得ており、材料工学の進展に寄与するところ大である。

よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。