

学位論文題名

Effect of crystallinity of transition metal oxides on lithium insertion/extraction

(リチウム挿入/脱離反応に対する遷移金属酸化物の結晶性の効果)

学位論文内容の要旨

近年、各種のポータブル機器そして次世代型電気自動車のバッテリーとして、充放電可能な高エネルギー密度二次電池の研究開発が世界的規模で急速に進められている。リチウム二次電池は金属水素電池などと並んで最も有力な候補の一つであり、小型のものについては既に実用化され商業的に生産される段階に至っている電池系も存在する。リチウム二次電池の電極反応には電極活物質の構造中にリチウムイオンを可逆的に挿入/脱離する反応が利用されており、正極材として遷移金属酸化物、カルコゲン化合物および有機ポリマーが、負極材として黒鉛をはじめとした様々な炭素材料が研究されている。これらの化合物は調製法および調製条件により多種多様な結晶構造、結晶性、形態を持つことが知られており、それらはリチウムイオンの挿入/脱離反応に大きな影響を与えることが予想されるが、これらの要因を系統的に検討した例は少ない。

本研究では、遷移金属酸化物への電気化学的リチウムイオンの挿入および脱離反応を行い、ホストの結晶性の効果について検討した。本研究でとりあげた電極活物質としての LiMn_2O_4 および $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ は格子サイトにおけるリチウムイオンの脱離/挿入反応を示し、 TiO_2 、 V_2O_5 および MoO_3 は格子間サイトへの挿入/脱離反応を示す。また、これらの酸化物はリチウムイオンの拡散パスとして LiMn_2O_4 および TiO_2 は三次元的に繋がるチャンネルを、 V_2O_5 は一次元的なチャンネルを、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ および MoO_3 は二次元的な広がりを持つ層間を有している。

広い範囲の結晶性を有するリチウム含有遷移金属酸化物サンプル (LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$) を合成するため、リチウム-遷移金属-ジカルボン酸塩を経由した合成法を開発した。この方法によりブリカーサーであるジカルボン酸塩の段階において金属イオンの原子オーダーの混合が可能となり、 300°C で目的の低結晶性酸化物が得られることを見いだした。 V_2O_5 、 MoO_3 はそれぞれのアンモニウム塩 (NH_4VO_3 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) の熱分解により合成し、 TiO_2 はアモルファスチタニアの水熱処理により合成した。これらのサンプルの結晶性は加熱温度を調節することにより変化させた。

得られた酸化物粉末のキャラクタリゼーション手段としてXRD、SEMおよびTEM、UV-VIS吸収スペクトル、XAS、XPSを用いた。また、電気化学的特性の評価は、酸化物粉末を正極に、そして負極にリチウムメタルを、電解液に1Mの過塩素酸リチウムを溶かしたエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液を用いた電池について行った。

格子サイトにおけるリチウム脱離/挿入反応を示す LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ において、その4V(vs. Li^+/Li)の放電プラトーにおける可逆的リチウム脱離/挿入量は結晶性に強く依存していることが示された。 LiMn_2O_4 においては結晶性のパラメータとして格子定数およびXRD回折線の半価幅より格子歪を求めた。これらのパラメータに対し直線的に4Vのリチウム脱離/挿入量が変化することが確認された。そして、この結晶性の低下(格子定数の減少および格子歪の増大)は、カチオン分布の乱れ(マンガンイオンとリチウムイオンの置換やカチオン欠陥の生成)に起因すると推測された。 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ においては、結晶性

のパラメータとして層構造の積み重なるの厚さおよび層面の広がり度を反映すると考えられる003、104回折線の半価幅をとり可逆的な容量との関係を検討した。半価幅の増加すなわち結晶性の低下に伴い可逆容量は減少する傾向が見られた。この容量の減少も LiMn_2O_4 と同様、カチオン分布の乱れに起因すると推測された。

一方、格子間サイトへのリチウム挿入/脱離反応を示す TiO_2 、 V_2O_5 および MoO_3 においては、結晶性に対するリチウム挿入/脱離量の依存性は認められなかった。これらの酸化物ではアモルファス状態においてもリチウムイオンの挿入/脱離反応が確認されており、リチウム挿入/脱離反応に対して結晶構造は必要ないものと考えられる。

MoO_3 では結晶性の放電容量および放電電位に対する効果は全く見られなかった。 MoO_3 は放電初期において層間にリチウムイオンが挿入され、層構造は維持されるものの層間隔が0.69から1.24nmまで上げられるため、反応前の宿主構造の結晶性の効果が見られなかった。

水熱合成で得られた TiO_2 粉末はアナターゼ型構造の結晶子をアモルファスチタニアが被覆した形態を持ち、アモルファス領域へのリチウムの挿入反応は3.0~1.7Vの広い電位範囲で起こり、結晶領域への挿入反応は1.7Vのプラトーで起こっていた。このアモルファス領域へのリチウムの挿入電位の広がり是非晶質化に伴う格子の乱れがリチウム挿入に対するサイトのエネルギー（宿主中のリチウムのケミカルポテンシャル）に分布を生じさせたことに起因するものと考えられる。

V_2O_5 は3V以上の電位において LiV_2O_5 の組成までリチウムイオンが挿入されることが知られている。しかし、高結晶性の VO_5 層面の広がり度の大きなサンプルでは LiV_2O_5 の組成に達する前に放電電位が3V以下に降下することが確認された。この放電電位の変化はリチウムの拡散速度に対して回路を流れる電流密度が大きいため生ずる電位降下であった。 V_2O_5 へのリチウムイオンの挿入反応は宿主構造の変化を伴うため、その拡散速度は非常に遅いことが知られている。

本研究で用いた5種の遷移金属酸化物では、リチウム挿入/脱離反応に対する可逆容量が結晶性に強く依存するものとそうでないものの2つに分類されることが示された。そして、後者においては構造の種類により結晶性の変化や結晶成長に伴う粒子形態の変化が放電電位に大きな影響を与えることが確認された。この分類は他の電極活物質についても適応でき、前者に属するものとして LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 γ 型 LiV_2O_5 等のリチウム含有遷移金属酸化物や層構造の発達した黒鉛材料が、後者にはその他のほとんどの遷移金属酸化物（ MnO_2 、 WO_3 および Nb_2O_5 等）および硫化物（ TiS_2 、 MoS_2 および FeS_2 等）が属すると考えられる。

本研究は、遷移金属酸化物の結晶性に着目することにより電気化学的リチウムイオンの挿入/脱離反応挙動を系統的にとらえ、上記のような分類を提案した。この結果は、最適な電極材の合成条件および新規な材料開発に対して重要な指針を与えることができるものと考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 垣 道 夫

副 査 教 授 瀬 尾 真 浩

副 査 教 授 嶋 田 志 郎

学 位 論 文 題 名

Effect of crystallinity of transition metal oxides on lithium insertion/extraction

(リチウム挿入／脱離反応に対する遷移金属酸化物の結晶性の効果)

マイクロエレクトロニクスの今後の発展さらに将来のエネルギー問題の解決と関連して二次電池、特にリチウム二次電池の開発が大きな注目を集め、その研究は世界各国において精力的に行われている。その正極材料としては LiCoO_2 が実用化されているが、さらにより高効率、より安価な材料の開発が望まれている。これら正極材料の候補として考えられているもののほとんどが酸化物であり、いわゆるセラミックスに分類される。その物性は強く構造および組織に依存し、それらはまた製造条件によって決まってくることが知られている。しかし、正極材料としての各種の遷移金属酸化物について、その構造および組織がどのように電池性能に影響するかを系統的に研究した例は極めて少ない。

本論文は、正極材料の結晶性が電池性能にどのように影響するかを明らかにすることを目的に、5種の酸化物、すなわち LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 TiO_2 、 V_2O_5 、および MoO_3 を選び、それらの低温での調製と高温へのアニーリングを行うことによって広い範囲の結晶性を得るとともに、それを種々の手段によって評価し、それらの電池容量、サイクル特性、電極性能への影響を明らかにした。

正極材料として最も有望視されている LiMn_2O_4 をジカルボン酸錯体を經由させることによって低温で合成する手法を開発し、それを高温にアニールすることによって広い範囲の結晶性を実現させた。そして、その結晶性、特にスピネル構造中での4および6配位位置への陽イオン分布が二次電池正極としての性能に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、この合成法を LiCoO_2 - LiNiO_2 系の固溶体に適用し、種々の結晶性を持つ $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体を調製し、その電極挙動を明らかにした。充放電挙動に対して、規則性岩塩構造中でのリチウムと遷移金属イオンの格子位置への配置(広義の陽イオン分布)が大きな影響を持つことを明らかにした。

水熱合成法によって調製されたアナターゼ型 TiO_2 についてその結晶性が充放電電位に強く影響するが、容量に対してはほとんど影響を持たないことを明らかにした。そして、この充放電電位変化が TiO_2 結晶中の格子歪の増加に由来することを明らかにした。また、結晶性の異なる V_2O_5 粉末についてその充放電挙動を検討した結果、結晶性に電池の全容量は依存しないが、その電位変化が強く依存することを見出した。さらに、層状構造を持つ α 型 MoO_3 結晶についてはその結晶性は充放電挙動および容量に大きな影響を及ぼさないこと、それは van der Waals 結合を持つ層間へのリチウムの挿入／脱離反応であるためであることを明らかにした。

これを要するに、著者は、リチウム二次電池の正極材料と考えられる5種の遷移金属酸化物について、それらの結晶性が電池容量に強く影響する材料と影響を持たない材料に大別できることを示した。

この成果は、今後のリチウム二次電池の正極材料の選択、さらにその調整法の選択に指針を与えるものであり、材料科学・工学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。