

論文審査の結果の要旨

学位申請者 富樫 拓也

本論文は、「リチウムイオン二次電池用ケイ酸塩系ガラスセラミックス正極材料の創製に関する研究」と題し、5章より構成されている。

第1章「序論」では、リチウムイオン二次電池(LIB)の原理・構成、現行のLIBの長所と短所、正極材料の報告例、熔融急冷法およびガラス結晶化法の特徴と利点など本研究の背景を述べ、新規なLIB開発の重要性と意義を指摘している。

第2章「 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスの結晶化機構の解明と評価」では、本研究で焦点を当てた $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系のガラス形成能、結晶化機構ならびに電気化学特性を解明している。 LiFeSiO_4 組成に対して、時間-温度-変態図を提案し、融体の冷却速度と析出結晶相ならびに各種物性との関係を明らかにしている。この組成では、 $4.4 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ の電気伝導度(室温)を持つ材料の開発に成功している。

第3章「Mn置換 $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SiO}_4$ 結晶の創製と電気化学特性評価」では、電気化学特性の向上を目的に、 $25\text{Li}_2\text{O}-(25-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-2x\text{MnO}_2-50\text{SiO}_2$ (mol%) ($x=0-7.5$)組成を用いて、熔融急冷法により $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SiO}_4$ 結晶の創製に挑戦している。いくつかの組成において、 $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SiO}_4$ 結晶が生成することを見出し、放電容量はMn置換量により変化し、 $x=2.5$ で極大値 50mAhg^{-1} ($x=0$ の1.7倍)を示すことを明らかにしている。急冷時にガラス化した試料($x=10$)は、放電容量 83mAhg^{-1} (未置換($x=0$)試料に対して2.8倍向上)を示し、さらに、充放電により $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{SiO}_4$ 結晶が析出することを見出している。Mnの置換は、放電容量の向上に有効であることを明らかにしている。

第4章「リチウム鉄ケイ酸塩系ガラス正極の創製と電気化学特性評価」では、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、ガラス中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の異なるガラス、 Li^+ をFで置換したガラスを熔融急冷法で作製し、ガラス構造と電気化学特性との関係を明らかにしている。フッ素置換ケイ酸塩ガラス $(40-x)\text{Li}_2\text{O}-2x\text{LiF}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%)では、 $x=0-15$ の組成においてガラス化し、フッ素置換によりガラス構造(M-O-M, $\text{M}=\text{Fe},\text{Si}$)が切断されることにより電気伝導度が大幅に大きくなることを明らかにしている。また、電池特性についてもフッ素置換に伴い放電容量および放電電位が向上することを見出し、フッ素置換リチウム鉄ケイ酸塩ガラスがLIB正極として有望であることを提案している。なお、還元熱処理によって $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が大きくなり、結果として Li^+ の近傍に Fe^{3+} よりも Fe^{2+} が存在する割合が増加して、充放電容量が向上することを示している。

第5章「総括」では、各章の結論を総括している。

本論文は、以上のようにケイ酸塩系ガラスおよびガラスセラミックスが次世代リチウムイオン二次電池の正極材料として機能することを実証しており、工学上及び工業上貢献するところが大きく、博士(工学)の学位論文として十分な価値を有するものと認める。

審査委員主査 小 松 高 行 印