



Title	層状構造を持つ遷移金属化合物の合成とリチウム二次電池正極材料への応用に関する研究
Author(s)	山本, 貴憲
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35554
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	山本貴憲
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 7470 号
学位授与の日付	昭和 61 年 10 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	層状構造を持つ遷移金属化合物の合成とリチウム二次電池正極材料への応用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 小泉 光恵 教授 舩林 成和 教授 城田 靖彦 教授 庄野 利之 教授 高椋 節夫 教授 米山 宏

論文内容の要旨

本論文は、高エネルギー密度リチウム二次電池の開発に向けて、正極材料及び固体電解質の合成に関して研究したものをまとめたもので、6章から構成されている。

第1章では、層状構造を持つ遷移金属化合物を正極材料にしたリチウム2次電池に関する研究の経緯と問題点について記述している。

第2章では、有望とみられる TiS_2 について、その問題点である電池特性に対する不定比性の影響について検討している。その結果、不定比性に加えて、電解質溶媒の影響が大きいことを明らかにしている。結晶構造の変化や層間でのリチウム拡散係数を調べることで、誘電率の小さいテトラヒドロフランを電解質溶媒に使用すれば、若干の不定比性は電池放電率にほとんど影響を与えないことをみだしている。

また、 TiS_2 の合成方法として、高圧力法とプラズマCVD法を新たに開発している。これらの合成法を用いると、従来法に比べ合成時間が短縮されると同時に、高圧力法では組成の制御が容易となり、プラズマCVD法では40nm程度の微粉体合成が可能になることをみだしている。生成した TiS_2 を用いたリチウム電池は、高いエネルギー密度を持つことを示している。

第3章では、イオン性の高い酸塩化物 $FeOC1$ 、 $VOC1$ を正極とした電池の特性を調べている。 $FeOC1$ では放電前の開路電圧が約3.6Vと高く、 $Li/FeOC1 = 0.05$ 以下の領域で充放電可能であることをみだしている。 $VOC1$ では可逆性が無いことを明らかにしている。

第4章では、高圧力法によって単斜晶 NbS_3 を合成し、従来から報告のある三斜晶 NbS_3 と比較して、次の点において優れていることを明らかにしている。

(1) 初期放電では、電位が高く、平坦性においても良好で、 TiS_2 とほぼ同等の 410Wh/kg のエネルギー密度が得られる。

(2) 充放電においては、各サイクルで $\text{Li}/\text{NbS}_3=0.2-0.3$ 程度大きい放電量が得られる。

第5章では、固体電解質の合成と電池への応用を検討している。

まず、 LiI-PLZT 複合系では、 LiI 単独より1桁以上高い導電性が得られ、分散粒子の誘電率による導電性への影響を明らかにしている。次に、 Li_3N 薄膜の合成が、リチウム表面の室温窒化により可能であることをみだし、これに TiS_2 を圧着することにより、リチウム固体電池が作製できることを示している。

第6章では、本論文全体についての考察とまとめを行っている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、層状構造を持つ遷移金属化合物の合成とリチウム二次電池正極材料への応用に関して行った研究をまとめたもので、主な成果を要約すると次のとおりである。

- a) 最も実用に近いとされている TiS_2 に関し、(1)誘電率の小さい電解質溶媒の使用により、従来から問題とされていた、不定比性による放電率の大幅な低下が軽減できることを示し、(2) TiS_2 の微粒化が電池の高エネルギー密度化に有効であることを明らかにしている。(3)さらに、組成制御が容易な高圧力法と微粒化に適したプラズマCVD法を開発している。
- b) 新電極材料としては、高圧力法により合成した単斜晶 NbS_3 について、それを正極としたリチウム電池のエネルギー密度が、従来から報告のある三斜晶 NbS_3 より高く、 TiS_2 に匹敵することをみだしている。
- c) 全固体電池化に関しては、(1) LiN_3 薄膜固体電解質が、金属リチウム表面の直接窒化により、室温で生成できることをみだし、(2) TiS_2 をその薄膜表面に圧着することにより、電池として放電できることを示している。

以上のごとく、本論文では層状構造を持つ遷移金属化合物のリチウム二次電池正極材料への応用に関し、高エネルギー密度を得るための要因を明らかにすると共に、それに適した新しい合成方法を開発している。さらに、全固体電池に必要な高リチウムイオン導電性固体電解質の合成に関する新しい知見を得ており、無機材料科学およびその利用技術分野に貢献するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。