

氏 名	Panca Putra, Teguh Yulius Surya
学位(専攻分野)	博士(学術)
学位記番号	総研大甲第 1552 号
学位授与の日付	平成24年9月28日
学位授与の要件	高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻 学位規則第6条第1項該当
学位論文題目	Synthesis, phase relationship and physical properties of lithium containing manganese oxide
論文審査委員	主 査 教授 大友 季哉 教授 神山 崇 教授 三宅 康博 教授 佐久間 隆 茨城大学 特任准教授 米村 雅雄 高エネルギー加速器研究機構

論文内容の要旨

The aim of present study is to investigate the relationship between synthesis condition, phase and physical properties of lithium containing manganese oxide based on phase diagram of Li-Mn-O system. Lithium-manganese-oxide materials were synthesized by mechanochemical alloying (MA) followed by heat treatment/annealing, and by conventional mixing method as comparison. A strategy of composition control was applied by varying MA time, annealing temperature, annealing atmosphere and cooling rate. The physical properties were discussed based on the result of electrochemical measurement of Li ion battery cells using the synthesized spinel LiMn_2O_4 as cathode material.

The results from SEM show the dependence of particle size and morphology of the material to the synthesis condition. Thermal behavior during heating of the simple mixture studied by DTA/TGA and X-ray Diffraction is different when compared to the materials synthesized by MA method, related to phase transformation of raw material to the formation of spinel LiMn_2O_4 . The mixture prepared by MA method is found to form spinel LiMn_2O_4 after subsequent annealing at lower temperature compare to the mixture prepared by conventional method. Structural studies of the materials by neutron powder diffraction using BL20 (iMATERIA) of J-PARC confirmed the formation of spinel LiMn_2O_4 , having cubic structure (S.G. $Fd-3m$), with different purity depend on synthesis condition. Refinement of the neutron diffraction data by Rietveld analysis shows the relationship between synthesis condition and lattice parameter, cation/oxygen occupancies and composition of the spinel LiMn_2O_4 . It is also found that synthesis of the spinel LiMn_2O_4 by MA using stainless steel (SS) and zirconia jars and balls resulted in spinel with different composition, particularly related to oxygen content. Synthesis

using SS jar caused significant loss of oxygen, while the use of zirconia jar is able to maintain oxygen content.

The phase transition from cubic to orthorhombic (S.G. $Fddd$) with a super structure $3a \times 3a \times a$ was studied by neutron powder diffraction using BL-08 (SuperHRPD) of J-PARC. The phase transition is attributed to the Jahn–Teller distortion of $Mn^{3+}O_6$ octahedra and related to oxygen vacancy. It is also related to partial charge ordering of $Mn^{3+\delta}$ and $Mn^{4-\delta}$. Spinel $LiMn_2O_4$ with stoichiometric composition was successfully synthesized and does not show phase transition at low temperature.

It is concluded initial charge-discharge capacity and capacity retention of the Li ion battery cell with the $LiMn_2O_4$ as cathode material can be varied by MA conditions, and their relations to the crystal structures and cation/oxygen occupancies were clarified.

博士論文の審査結果の要旨

リチウムイオン電池正極材料のひとつであるリチウムスピネル LiMn_2O_4 は、広く普及している LiCoO_2 などと比較して、希少金属が少ない、製造が容易、毒性が低い、安価である等の応用面での優位性がある。一方で、高温劣化や充放電サイクル特性等課題も多く、それを解決するために様々な基礎研究が行われているものの、解決には至っていない。化学量論組成におけるスピネル構造が充放電特性を維持するために重要である。スピネル構造の安定性、とくにリチウムや酸素の欠損に注目した構造解析を行う事で、サイクル特性の劣化、もしくは向上メカニズムを明らかにできると期待される。本論文では、メカニカルアロイング法 (MA) を用いて化学量論組成とその周辺組成におけるリチウムスピネル $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ を作成し、中性子およびX線回折による構造解析に加え、SEM、熱分析、充放電特性等により構造と材料特性の関係について詳細に調べ、材料としての課題を解決することを目的として研究を行った。

本論文は、Chap. I General Introduction, Chap. II Characterization and Analysis, Chap. III Synthesis of Lithium Manganese Oxide Spinel, Chap. IV The Structure of the Lithium Manganese Oxide Spinel: Study by Neutron Powder Diffraction, Chap V Phase Transition in Lithium Manganese Oxide Spinel, Chap. VI Physical Properties of Lithium Manganese Oxide, Chap. VII Conclusionから構成されている。

本論文の概要は以下のとおりである。MA法は、ミル容器に試料とボールを入れ、ボールや容器の衝突エネルギーを利用して、原子オーダーまでの混合が可能である。正の混合エンタルピーを持つ元素の合金やアモルファスの作製も行われており、固相反応による合成手法として広く用いられている。本論文では、リチウムスピネル $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ の合成にMA法を適用し、ジルカロイ製のミル容器とボールを用いることで、不純物が極めて少なく、Mnの原子価が+3.5である試料 ($\delta = 0$) を作製可能であることを示した。また、酸素量を制御可能であることを明らかにするとともに、酸素欠損を少なくすれば、低温での構造転移は起きないこと、そして充放電サイクル特性の劣化を抑制可能であることを実証した。一方、MA法で通常用いられるステンレス製のミル容器とボールを用いた場合には、鉄とクロムがMnのサイトに置換すること、リチウムと酸素の欠損を増加させることがわかった。さらに、 Li_2CO_3 と Mn_2O_3 を乳鉢で攪拌し熱処理するという通常の合成方法で作製した場合、290 K以下で構造転移が起き、リチウムと酸素の欠損がわずかに有る事を明らかにした。格子定数は、理想的なスピネル構造が8.231 Åであるのに対して、8.245 Åに伸張し、Mnの原子価は3.445+程度まで減少している。これらのことから、構造転移において、部分的に $\text{Mn}^{3+\delta}$ と $\text{Mn}^{4-\delta}$ の電荷秩序が生じていることを明らかにした。

以上の成果は、MA法を用いた合成に成功したことで得られた意義の高い成果である。しかしながら、予備審査では、目的や結論の明確化、結論とした構造モデル以外のモ

デルの提示と検証等が要修正事項として指摘された。申請者は、これらの指摘事項に対して、追加的な実験（試料合成および中性子回折実験）も含めた対応を行ったうえで、科学的意義、実験方法、解析と議論、そして考察を適切に論文としてまとめた。また、本審査においては、発表および質疑応答も要領良く、的確に行われた。以上により、申請者には十分な知識と理解があり、学位論文として相応しいものとして、審査委員全員一致で合格と判定した。