

## 審査の結果の要旨

氏名 高橋 伊久磨

近年その重要性が大きく認識されてきた電気自動車用リチウムイオン電池には、特に五大性能として、エネルギー密度、コスト、安全性、寿命、レート特性に関して高い性能が求められている。その中で、レート特性については、活物質/電解液界面におけるLiイオンの電荷移動反応、活物質の相変化、合材電極中におけるLiイオン拡散、電解質を介した正負極間のLiの移動の階層的な反応の中で最も遅い律速反応で決まるとされている。本論文は、この中の律速反応となり得る活物質の相変化について着目し、充放電中の非平衡状態における構造変化を明らかにし、非平衡状態の構造が電気化学特性に与えるメカニズム、およびその要因について考察することを目的として行った研究を取りまとめたものであり、全体で5章から構成されている。第1章では、上記の本研究の背景や目的について記述している。

第2章では、広く実用化されているLiFePO<sub>4</sub>における高速充放電下における相転移挙動について検討を行なった結果について述べている。この材料は、高速充放電中に中間組成を持つ準安定相であるL<sub>x</sub>FP相が生成されることで高いレート特性を示すとされている。しかし、これまでにこのL<sub>x</sub>FP相の生成される条件、およびL<sub>x</sub>FP相が電気化学特性に与える影響は明らかにはなっていなかった。本研究では、*Operando*XRD測定を用い、高速充放電中のLiFePO<sub>4</sub>とFePO<sub>4</sub>間の相転移挙動について詳細に観察を行なった。その結果、L<sub>x</sub>FP相は充電過程では現れず、放電過程のみ選択的に生成されることが明らかになった。また、このL<sub>x</sub>FP相が電気化学特性に与える影響として、L<sub>x</sub>FP相からLi-rich相への相転移が進みにくいため高速放電時の放電容量が低下することを見出した。このことが、高速充放電時における充放電の不可逆容量が増加する要因であると推定した。

第3章では、高電位作動スピネル型LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.504</sub>に関して、本研究で確立した温度制御*Operando*XRD、XAS測定手法を用いて、異なる温度下における充放電時の相転移挙動について検討を行なった結果について述べている。LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.504</sub>材料は、熱力学的に可逆なLiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.504</sub>(Li1) ⇌ Li<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.504</sub>(Li0.5) ⇌ Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.504</sub>(Li0)となる反応系であるが、低温時における充電ではLi0.5相でとどまり、放電では未反応のLi0相が残ることで容量低下する非対称な相転移挙動を見出した。その要因は、Li1相 ⇌ Li0.5相 (*E*<sub>a1</sub>)とLi0.5相 ⇌ Li0相 (*E*<sub>a2</sub>)の活性化エネルギーがそれぞれ、29 kJ mol<sup>-1</sup>、46 kJ mol<sup>-1</sup>と大きな差があることである。つまり、低温ではLi0.5相 ⇌ Li0相の活性化障壁(*E*<sub>a2</sub>)が高いため反応が進行せずLi0.5相の状態に留まり、放電過程ではLi0.5相 ⇌ Li0相の活性化障壁(*E*<sub>a2</sub>)が高いため多くは未反応のLi0相の状態に残り、一部(*E*<sub>a2</sub>)の活性化障壁を越えた反応種はLi1相 ⇌ Li0.5相の活性化障壁(*E*<sub>a1</sub>)が低いため、Li0.5相に留まらずLi1相まで反応が進行することを明らかにした。

第4章では、高容量活物質であるLi過剰層状Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.5302</sub>に関して、元素、および

サイト選択性のあるDiffraction Anomalous Fine Structure測定を用いて、遷移金属層とLi層間のMnとNiの移動現象の温度依存性を評価し、その移動現象が充放電特性に与える影響について調べた結果について述べている。活物質中の約15%のMnとNiが充電過程で遷移金属層からLi層へ、放電過程ではLi層から遷移金属層へ移動する。Mnの移動現象においては、Mnの酸化還元と相関性を持ち、一方Niの移動現象においては、Liの組成量と相関性を持つことを示唆する結果が得られた。このMnとNiの移動現象は、低温放電時における容量低下に影響を与えている可能性が考えられる。放電末期において、高温ではLi層中のMn、Niともに遷移金属層へ移動し、Li層中におけるLiは拡散可能である。しかし、低温ではLi層中のMn、Niが移動せず多く残るため、これがLi拡散の阻害となり急激な電位低下を引き起こすと推定した。

第5章では、検討を行なった三種類の活物質について、充放電中の非平衡状態における構造変化と、その非平衡状態の構造が電気化学特性に与えるメカニズムについてまとめ、オリビン型の $\text{LiFePO}_4$ とスピネル型の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に共通する二相共存反応系において、充放電で非対称な相転移挙動を示す要因について考察を行ない、今後の展望について述べるとともに、本研究の結論を述べている。

以上を要約すれば、本研究は、実用上きわめて重要なリチウムイオン電池の充放電時におけるレート特性に関して、律速反応となり得る活物質の相変化に着目し、充放電中の非平衡状態における構造変化を明らかにし、非平衡状態の構造が電気化学特性に与えるメカニズムとその要因について明らかにしたものであり、学術上及び応用上の重要な成果が得られており、エネルギー材料科学に貢献するところが少なくない。

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。