

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	朴 陞 原 (Seungwon Park)
論文題目	Structure and Relaxation Analysis of Electrode Materials for Lithium-Ion Secondary Battery (リチウムイオン二次電池電極材料の構造と緩和解析)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、リチウムイオン二次電池電極材料として優れた特性を有する$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$、$\text{LiFePO}_4$、および$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$について、リチウムの挿入・脱離時並びに挿入・脱離停止後の緩和過程における、結晶構造あるいは結晶相の変化を解析し、電極材料とリチウムの挙動を速度論的並びに平衡論的に論じた結果をまとめたもので、6章からなっている。 第1章は序論である。$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$にリチウムを電気化学的に挿入したとき、挿入停止後において、長時間にわたって電位が変化することはよく知られていたが、今までその機構について詳しく解析されることはなかった。この現象は、リチウム挿入後においても、$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$に何らかの構造変化が起こっていることを示すものである。リチウムの挿入・脱離停止後の後に、経時的に材料の解析を行うことにより、速度論的過程から熱力学的平衡に至る材料の状態変化を明らかにすることができることを発見し、この解析を「緩和解析」と名付けた。緩和解析により、種々のリチウムイオン2次電池電極材料に対して、充放電過程における電極材料並びにリチウムの動的挙動を明らかにすることが可能となった。 第2章では、$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$に対して化学的にリチウムを挿入した時の構造について論じた。電気化学的挿入と違って、化学的リチウム挿入反応は、希リチウム相と富リチウム相との2相共存で進行した。富リチウム相はBonnetら、Pernetらの報告にある相と同じ相であると考えられる。この相は16cサイトと16dサイトの両方に鉄が存在するが占有率が等しくなく、空間群は$Fm3m$ではなく$Fd3m$に属する。化学的挿入では一度にリチウムを加えるので急速にリチウムが挿入されると考えられる。実際、電気化学的リチウム挿入においても、大きな電流密度で急速にリチウム挿入を行うことで希リチウム相と富リチウム相の2相が共存した。 第3章では、$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$の電気化学的リチウム挿入または脱離停止後の緩和解析について論じた。リチウム挿入により8aサイトの鉄占有率が減少し、16cサイトの鉄占有率が増加した。さらに、緩和時間経過に従い、8aサイトの鉄占有率が徐々に増加し、16cサイトの鉄占有率が減少した。このことから、リチウムの速度論的占有サイトが8aサイトであり、熱力学的安定サイトが16cサイトであることが明らかになった。リチウム脱離においては、8aサイトの鉄占有率が増加し、16cサイトの鉄占有率			

が減少した。リチウムの優先脱離サイトが 8a サイトであることが分かった。 γ - Fe_2O_3 においては、8a サイトを介してリチウムの挿入、脱離が起こることが明らかになった。

第 4 章では、 LiFePO_4 の電気化学的リチウム挿入または脱離停止後の緩和解析について論じた。リチウム挿入過程では、緩和時間に伴い、 LiFePO_4 の存在量が減少し、 FePO_4 の存在量が増加した。リチウム挿入は体積膨張反応であるため、リチウム挿入時には結晶粒子内部に拡散パスを作る必要があり、拡散パスとして「リチウム欠陥をもつ LiFePO_4 相」の生成が促進され、それがリチウム挿入停止後に欠陥のない LiFePO_4 と FePO_4 に変化したと考えられる。リチウム脱離では、リチウム挿入時と比較して緩和過程における LiFePO_4 、 FePO_4 の両相の存在量の変化率が少なかった。リチウム脱離は体積縮小反応であるため、リチウム脱離時には結晶粒子外部に拡散パスを作ることが可能であり、「欠陥をもつ LiFePO_4 相」の生成は促進されなかったと考えられる。

第 5 章では、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の電気化学的リチウム挿入停止後の緩和解析について論じた。 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ はリチウム挿入時に $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ と $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の 2 相共存で反応が進行する。リチウム挿入停止後、緩和時間経過に従い $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 相が減少し、 $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 相が増加した。これはリチウム挿入時、リチウムの拡散を促進するためにリチウムを含みながらも $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の構造が優先的に保持され、挿入停止後、この相が $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ に変化したものと考えられる。

第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果を要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウムイオン二次電池電極材料として優れた特性を有する $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 LiFePO_4 、および $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ についてリチウムを挿入あるいは脱離し、挿入・脱離停止後の緩和過程における挙動を、X線回折測定並びにリートベルト結晶構造解析により求め、多くの有益な知見を得た結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである

1. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への化学的リチウム挿入は、希リチウム相と富リチウム相の2相共存状態で進行することを明らかにした。富リチウム相では鉄が16cサイトに存在することがわかった。
2. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対してリチウムを電気化学的に挿入・脱離し、緩和過程における結晶構造の変化を求めた。挿入後の緩和時間経過に従い、8aサイトの鉄占有率が増加し、16cサイトの鉄占有率が減少した。リチウムの速度論的優先サイトが8aサイトであり、平衡論的安定サイトが16cサイトであることが明らかになった。またリチウムは8aサイトから優先的に脱離することがわかった。
3. LiFePO_4 にリチウムを電気化学的に挿入した時、緩和時間経過に従い LiFePO_4 相のモル分率が減少した。リチウム挿入時、リチウムの拡散を促進するために、欠陥を持つ LiFePO_4 が多く生成するが、挿入停止後にそれが欠陥のない LiFePO_4 と FePO_4 に変化することが明らかになった。
4. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ にリチウムを電気化学的に挿入した時、緩和時間経過に従い $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 相が減少し、 $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 相が増加した。リチウム挿入時、リチウムの拡散を促進するため、リチウムを含みながらも $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の構造が保持され、挿入停止後、この相が $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 相に変化することが明らかになった。

以上要するに本論文は、緩和解析を用いて、リチウム二次電池電極材料とリチウムの挙動を速度論的並びに平衡論的に明らかにしたもので、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年8月28日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降