

(続紙 1)

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	Seo Imsul（徐 任 述）
論文題目	Relaxation Analysis of Cathode Materials for Lithium-Ion Secondary Battery (リチウムイオン二次電池正極材料の緩和解析)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、リチウムイオン二次電池正極材料として優れた特性を有し、リチウム濃度の高い Li-rich 相とリチウム濃度の低い Li-lean が共存する Li-Mn-O 系正極材料および Li-Co-O 系正極材料について Li 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、6章からなっている。			
第1章は序論である。リチウムイオン二次電池は、小型軽量で高エネルギー密度と高出力を兼ね備え、また繰り返し充放電に優れている。リチウムイオン二次電池の更なる利用のためには、高性能な電極材料の開発が重要である。正極材料として、スピネル型遷移金属酸化物、層状遷移金属酸化物、オリビン型遷移金属酸化物等が、開発されている。優れた電極材料の開発において、原子レベルからの構造変化並びにイオンの拡散挙動等を解析することが重要となる。リートベルト法では、粉末 X線回折法を用いて、精度の高い結晶構造解析が可能となる。			
第2章では、リチウムイオン二次電池電極材料の緩和解析について解説している。以前に、$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$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、結晶構造変化が起こっていることが明らかにされた。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3章では、スピネル型のLi-Mn-O系正極材料に電気化学的にリチウムを挿入し、挿入停止後のX線回折ピークの積分強度変化について論じた。焼成して得たLiMn₂O₄から一旦電気化学的に全てのLiを脱離し、その後Li_{0.1}Mn₂O₄の組成になるまでLiを電気化学的に挿入し、挿入停止後のリチウム濃度の高いLi-rich相とリチウム濃度の低いLi-lean相の311X線回折ピークをローレンツ関数でフィットして高い精度で積分強度を求め、緩和時間に対する変化を求めた。緩和時間に伴ってLi-rich相の回折強度は増加し、Li-lean相の回折強度は減少した。			

第 4 章では、スピネル型の Li-Mn-O 系正極材料の電気化学的リチウム挿入または脱離停止後にリートベルト法を用いて結晶構造解析を行い、緩和時間における結晶相変化について論じた。 Li-Mn-O 系正極材料の Li 挿入時、緩和時間にリチウム濃度の高い Li-rich 相は増加し、リチウム濃度の低い Li-lean 相は減少した。 Li の拡散に有利な Li-lean 相が保持され、これがリチウム挿入後の緩和時間に減少した。 Li-Mn-O 系正極材料の Li 脱離時、緩和時間に Li-rich 相は増加し、 Li-lean 相は減少した。リチウムの拡散に有利な Li-lean 相の構造が生成し、これが Li-rich 相に戻ると考えられる。

第 5 章では、層状構造を持つ Li-Co-O 系正極材料の電気化学的リチウム挿入または脱離停止後にリートベルト法を用いて結晶構造解析を行い、緩和時間における結晶相変化について論じた。 Li-Co-O 系正極材料の Li 脱離時、緩和時間にリチウム濃度の低い Li-lean 相が減少した。 Li の拡散に有利な Li-lean 相が保持され、これがリチウム濃度の高い Li-rich 相と過剰の Li を含まない Li-lean 相に分かれたと考えられる。 Li 挿入時、緩和時間における両相のモル分率変化は小さくなった。体積縮小方向への反応であるため、拡散パスが粒界に生じ、 Li-lean 相の生成が促進されないと考えられる。

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正極材料として優れた特性を有し、リチウム濃度の高い Li-rich 相とリチウム濃度の低い Li-lean 相が共存する Li-Mn-O 系正極材料および Li-Co-O 系正極材料について Li 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、主な内容は以下のとおりである。

1. スピネル型の Li-Mn-O 系正極材料に Li 挿入後の Li-rich 相と Li-lean 相の 311X 線回折ピークをローレンツ関数でフィットして高い精度で積分強度を求め、緩和時間に対する変化を求めた。緩和時間に伴って Li-rich 相の回折強度は増加し、Li-lean 相の回折強度は減少した。

2. スピネル型の Li-Mn-O 系正極材料の Li 挿入時、緩和時間に Li-rich 相は増加し、Li-lean 相は減少した。Li の拡散に有利な Li-lean 相が保持され、これがリチウム挿入後の緩和時間に減少した。

3. スピネル型の Li-Mn-O 系正極材料の Li 脱離時、緩和時間に Li-rich 相は増加し、Li-lean 相は減少した。リチウムの拡散に有利な Li-lean 相の構造が生成し、これが Li-rich 相に戻ると考えられる。

4. 層状構造を持つ Li-Co-O 系正極材料の Li 脱離時、緩和時間に Li-lean 相が減少した。Li の拡散に有利な Li-lean 相が保持され、これが Li-rich 相と過剰の Li を含まない Li-lean 相に分かれたと考えられる。Li 挿入時、緩和時間における両相のモル分率変化は小さくなった。体積縮小方向への反応であるため、拡散パスが粒界に生じ、Li-lean 相の生成が促進されないと考えられる。

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のリチウム挿入・脱離時における結晶相変化を、速度論的要因を含めて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 25 年 8 月 23 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。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

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：平成 年 月 日以降