

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	リチウム過剰層状岩塩型酸化物Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> の反応機構
Title(English)	Reaction Mechanism of the Li-Rich Layered Rock Salt-Type Oxide, Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>
著者(和文)	引間和浩
Author(English)	Kazuhiro Hikima
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11078号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,平山 雅章,原 正彦,荒井 創,北村 房男,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11078号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	引間 和浩		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	菅野 了次	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	平山 雅章	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文の題目は「Reaction Mechanism of the Li-Rich Layered Rock Salt-Type Oxide,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 」であり、高容量を発現する層状岩塩型リチウム過剰遷移金属酸化物  $x\text{Li}_2\text{MO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{transition metal}$ ) に注目した。配向面が規定でき、理想的な二次元平面を有する  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  エピタキシャル薄膜を用いて、反応場を単純化した。その薄膜を用いて液系、全固体電池を作製、電池反応中の電極の結晶構造、電子構造変化を直接観察することで、層状岩塩型リチウム過剰遷移金属酸化物の電極反応機構を調べた成果をまとめた。英語で記述され、八章から構成されている。

第一章「Introduction」では、リチウム二次電池の課題、正極材料の現状と課題、単純化した反応系を用いた解析の重要性について概説し、本研究の意義、目的について記述している。

第二章「Experimental」では、エピタキシャル  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  薄膜の合成方法、合成した薄膜を評価する X 線回折・反射率測定、電気化学測定、電池反応中の構造変化を調べる *in situ* X 線回折測定、硬 X 線光電子分光測定について述べている。

第三章「Reaction mechanism of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  for high capacity cathode of lithium battery using organic electrolyte」では、合成条件により、薄膜組成やドメイン構造を制御し、充放電特性、電池反応中の構造変化について記述している。大きなドメイン構造では、初期不可逆反応と電極特性の劣化が抑制されている一方で、小さなドメイン構造では、1 サイクル目の不可逆容量、初回放電容量が大きく、電圧降下とサイクル経過に伴う容量減少が顕著であることを明らかにした。ドメイン構造の制御により  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  電極の安定化が可能であり、充放電特性向上の可能性を見出した。

第四章「The all-solid-state thin film battery using  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  electrode」では、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  薄膜を用いた液系電池と全固体電池を作製し、定電流充放電試験により活性化反応とサイクル安定性の界面依存性について記述している。液系電池ではサイクル安定性に乏しいものの、全固体電池では優れたサイクル安定性を示すことを見出した。

第五章「Reaction mechanism of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  on all-solid-state battery」では、*in situ* XRD 測定を液系電池と全固体電池に行うことで、活性化過程における構造変化を調べた結果について記述している。液系電池では酸素脱離を伴う急激な構造変化が観測された一方で、全固体電池では酸素脱離が抑制され、Li 空孔を介する緩やかな構造変化が進行することを見出した。さらに、初回充電後の全固体電池に対する XPS 測定から、界面層の形成と酸素の酸化還元反応への寄与が示唆された。固固界面の結晶構造と化学結合状態解析により、固体電池における  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  正極の充放電反応機構を明らかにした。

第六章「Activation rates of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  on all-solid-state battery」では、ドメインサイズの異なる  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  薄膜を作製し、初期構造と活性化過程における結晶構造変化の相関、高容量相の構造を詳細に解析した結果について記述している。大きなドメイン構造では、徐々に活性化が進行するものの、小さなドメイン構造では、活性化が急激に進行することが分かった。活性化速度にはドメインサイズが影響することを明らかにした。また、活性化後の構造解析により、高容量相は、遷移金属層内の規則配列が消失した構造であることを見出した。

第七章「Electronic structure analysis of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  on all-solid-state battery」では、固体電解質支持型全固体薄膜電池を作製し、定電流充放電試験中の電子構造変化を *operando* HAXPES 測定で追跡した結果について記述している。O 1s スペクトルにおいて、充電時に  $\text{O}^{(2-)}$  のような新たな酸化種が生成し、放電時に消失した。このことから、充放電反応時に可逆的な酸素の酸化還元反応が進行することを明らかにした。

第八章「Summary」では、本論文を総括している。

本論文は、液系電池、全固体電池における、高容量正極材料  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の結晶構造変化と電子構造変化を直接観察することで、実験事実に基づいて反応機構を解析した。固体酸化物内での酸素の酸化還元を利用した新しい電池反応様式について記述し、その有用性を提案した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	引間 和浩		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	菅野 了次	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	平山 雅章	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Lithium-rich layered materials,  $x\text{Li}_2\text{MO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{transition metal}$ ) are one of the most attractive cathode materials for secondary lithium batteries, because of its high capacity; however, the reaction mechanism is unclear. In this study, a mechanistic study of the lithium-rich manganese oxide  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  was conducted to elucidate the reaction mechanism of lithium-rich layered materials. To simplify the complicated reaction field included in the conventional composite electrode system, the epitaxial film electrodes with a single orientation and a flat surface were selected. The  $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$  thin films were fabricated by pulsed laser deposition, and they provided the ideal interfaces both with the liquid electrolyte and amorphous  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  electrolyte. Galvanostatic charge-discharge measurements characterized their electrochemical properties. The electrochemical reactions at the interfaces were analyzed based on the interfacial structures determined by surface X-ray diffraction (XRD) and hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES).

For the liquid battery, the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  electrodes with a small domain size showed fast transformation to the high capacity phase with rapid degradation of the electrochemical properties due to the structural deteriorations. Modification of the domain sizes and surface morphology could be crucial factors to control the phase transformation rate, resulting in the difference of electrochemical properties for lithium-rich layered systems.

All-solid-state batteries were prepared to simplify reaction fields by prevention of organic electrolyte decomposition; the  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  solid electrolyte and Li films were stacked on  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  films which showed severe capacity fading at the liquid battery. The  $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$  battery showed the high reversible charge-discharge capacities, which confirms the electrochemical activity and stability of the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  cathode/solid electrolyte interface. The discharge capacity gradually increased from  $180 \text{ mAh g}^{-1}$  at the first cycle to  $270 \text{ mAh g}^{-1}$  at the fifth cycle. The XRD and HAXPES analyses demonstrated the structural reconstruction slowly proceeded at the solid/solid interface during initial cycles than the solid/liquid interface. Besides, the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  electrodes with a small domain size ( $\sim 5 \text{ nm}$ ) showed a fast transformation and high stability at solid systems. The thin film morphology varied the phase transformation rate at the solid configurations. An *operando* HAXPES revealed that the two unique redox reactions of the  $\text{Mn}^{3.1+}/\text{Mn}^{3.5+}$  and  $\text{O}^{2-}/\text{O}^{(2-x)-}$  contributed to the reversible charge-discharge capacities in the solid-state battery.

These experimental results clarified the reaction mechanism of the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  electrode. Understanding of unclear reaction mechanism in this study has academic significance.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).