

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	層状岩塩型正極・電解液界面におけるリチウムイオン移動の速度論と安定性
Title(English)	Kinetics of Li-ion transfer and stability at layered rock-salt cathode and electrolyte interface
著者(和文)	矢野亮
Author(English)	Akira Yano
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11182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 (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11182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)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	矢野亮		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	菅野了次
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文の題目は「Kinetics of Li-ion transfer and stability at layered rock-salt cathode and electrolyte interface」であり、層状岩塩型正極・電解液界面における Li イオン移動反応の速度論と安定性に及ぼす活物質表面被覆の影響を解析した。活物質には、最も一般的な層状岩塩型材料である  $\text{LiCoO}_2$  を用いた。実用電池特性に近い知見を得る観点から  $\text{LiCoO}_2$  粉体を用いて作製した合材電極による解析を行い、次に、電極界面反応を基礎的に理解する観点から (104) 面が単配向したエピタキシャル  $\text{LiCoO}_2$  薄膜電極を用いた解析を行った。

合材電極を用いた実験では、被覆酸化カチオンの活物質への固溶性に着目した。 $\text{LiCoO}_2$  に対して難固溶性の Zr 酸化物と易固溶性の Al 酸化物を被覆材料として選択し、ゾルゲル法で  $\text{LiCoO}_2$  粉体表面に被覆した。Zr 酸化物被覆  $\text{LiCoO}_2$  の表面には約 10 nm 径の島状粒子が堆積した領域と、その堆積がない領域 (海状部) が観察された。島状粒子は  $\text{ZrO}_2$  結晶、海状部表面は Li-Zr-Co-O 複合酸化物相と推定され、後者が Li イオンのインターカレーションが起こる実効的な電極表面と考えられた。一方、Al 酸化物被覆  $\text{LiCoO}_2$  では、表面の堆積物は不明瞭であった。Al カチオンが  $\text{LiCoO}_2$  に容易に固溶するため、活物質表面に層状岩塩構造の  $\text{LiAlO}_2$ - $\text{LiCoO}_2$  固溶体相が形成されたと考えられる。被覆  $\text{LiCoO}_2$  および未被覆  $\text{LiCoO}_2$  を用いて作製した電極の電流レート特性とサイクル特性を 4.5 V の高充電電圧で評価し、電気化学インピーダンス法によって電極・電解液界面での Li 移動特性を解析した。Zr 酸化物被覆  $\text{LiCoO}_2$  は、未被覆  $\text{LiCoO}_2$  や Al 酸化物被覆  $\text{LiCoO}_2$  に比べて高いレート特性を示した。レート特性の違いは電荷移動抵抗 ( $R_{ct}$ ) の違いによって定量的に説明された。Zr 酸化物被覆  $\text{LiCoO}_2$  の低い  $R_{ct}$  は、電荷移動反応の活性化エネルギー ( $E_a$ ) が低いことに起因していた。Zr 酸化物被覆  $\text{LiCoO}_2$  の  $R_{ct}$  は初期充放電中に減少した。 $\text{LiCoO}_2$  への固溶性の低い Zr カチオンが混入した不安定な電極表面が、初期充放電中に再構成されたことが  $R_{ct}$  の減少に影響していることが示唆された。Al 酸化物被覆はサイクル性能を大幅に改善した。初期充放電中の Al 酸化物被覆  $\text{LiCoO}_2$  の  $R_{ct}$  はほぼ一定であり、安定した界面が維持されていた。 $\text{LiCoO}_2$  への固溶性の高い Al カチオンが、電極表面に安定な被覆相を形成することが、Al 酸化物被覆  $\text{LiCoO}_2$  の安定した界面と優れたサイクル特性に寄与していると考えられる。

薄膜電極を用いた実験では、 $\text{SrRuO}_3(100)/\text{Nb:SrTiO}_3(100)$  基板上に、パルスレーザーデポジション法を用いて、インターカレーション活性な (104) 面が配向した  $\text{LiCoO}_2$  エピタキシャル電極を作製した。作製した  $\text{LiCoO}_2$  薄膜が (104) 単配向であること、またその厚さと表面粗さが各々約 18 nm と 1 nm 未満であることを確認した。被覆材として  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  を採用し、被覆の有無で比較評価した。インピーダンス法を用いて、3.0-4.2 V および 3.0-4.5 V の電圧範囲で充放電した場合の、電極・電解液界面における Li イオン移動特性を調べた。また上記電圧範囲においてレート特性を評価した。未被覆  $\text{LiCoO}_2$  の  $R_{ct}$  は、3.0-4.2 V 充放電では初期サイクルから徐々に増加し、3.0-4.5 V 充放電では 1 サイクル目の充電から急激に増大した。一方、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  被覆  $\text{LiCoO}_2$  の  $R_{ct}$  は、3.0-4.2 V および 3.0-4.5 V のいずれにおいても、初期サイクルの間ほとんど一定のままであった。 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  被覆  $\text{LiCoO}_2$  および未被覆  $\text{LiCoO}_2$  の界面抵抗 ( $R_i$ ) は約 100  $\Omega \text{ cm}^2$  で、ほぼ同等であった。表面被覆は、 $R_i$  を増加させることなく界面の安定性を大きく改善した。いずれの電圧範囲においても表面被覆によってレート特性が大幅に改善された。 $R_{ct}$  値とレート特性における分極値との比較から、電荷移動過程が充放電反応の律速段階であることを明らかにした。未被覆  $\text{LiCoO}_2$  に比べて、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  被覆  $\text{LiCoO}_2$  は低い  $E_a$  を示した。単一結晶面が配向した平滑な電極においても  $E_a$  低下が確認されたことで、被覆による表面改質が、界面での Li イオン移動メカニズムに本質的に影響を及ぼすことが明らかとなった。 $E_a$  の違いは、Li イオンの格子侵入過程または電極と溶媒和シェルとの相互作用の違いに起因することが示唆された。

本論文は、被覆による  $E_a$  低下が界面反応そのものに由来する現象であること、 $E_a$  の低下に起因する  $R_{ct}$  の変化が実用電極のレート特性に定量的に影響することを明らかにした。界面を積極的に制御することで、高速充放電特性に優れた電極材料の新たな視点からの開発の可能性を提示した。

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 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).

(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	(工学)
学生氏名： Student's Name	矢野亮		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	菅野了次	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Li-ion transfer reaction at the LiCoO<sub>2</sub> positive electrode and electrolyte interface was analyzed using composite electrodes prepared with powder LiCoO<sub>2</sub> and (104) oriented epitaxial LiCoO<sub>2</sub> thin film electrodes.

In the composite electrodes, Zr-oxide coated LiCoO<sub>2</sub> showed higher current-rate performance and lower charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) compared to uncoated and Al-oxide coated LiCoO<sub>2</sub>, while Al-oxide coating greatly improved the cycle performance. The difference in current-rate performance was quantitatively explained by the difference in  $R_{ct}$ . The activation energy ( $E_a$ ) for the charge transfer reaction was approximately 10 kJ mol<sup>-1</sup> lower for Zr-oxide-coated LiCoO<sub>2</sub> than the other two. The lower  $E_a$  of the former lowered the  $R_{ct}$  and increased the current-rate performance. The  $R_{ct}$  of Zr-oxide-coated LiCoO<sub>2</sub> decreased from the 2<sup>nd</sup> to 4<sup>th</sup> cycle, while for Al-oxide-coated LiCoO<sub>2</sub> it remained almost constant during the early cycles. This suggests that the differences in  $E_a$  and  $R_{ct}$  are caused by the reconstruction of the coated surface through the early cycles, which depends on the solubility of cations of the coating oxides into LiCoO<sub>2</sub>.

In the thin film electrodes,  $R_{ct}$  of uncoated LiCoO<sub>2</sub> increased from the early cycles when charged/discharged at 3.0–4.2 V. When charged/discharged at 3.0–4.5 V, the  $R_{ct}$  of the uncoated LiCoO<sub>2</sub> rapidly increased from the first charge. In contrast, the  $R_{ct}$  of Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub> remained almost constant during the early cycles when charged/discharged either at 3.0–4.2 or at 3.0–4.5 V. The interfacial resistances ( $R_i$ ) of the coated and uncoated LiCoO<sub>2</sub> were almost equal (~100 Ω cm<sup>2</sup>). The surface coating can improve the stability of the electrode/electrolyte interface while retaining the  $R_i$  equivalent to that of the uncoated LiCoO<sub>2</sub>. The  $E_a$  was lower for the coated LiCoO<sub>2</sub> compared to that for the uncoated LiCoO<sub>2</sub>. This confirms that surface modification by coating intrinsically affects the Li-ion transfer mechanism at the interface. The current-rate performance was significantly improved by surface coating even at high-voltage charge/discharge at 3.0–4.5 V. The comparison of the resistance components and the current-rate characteristics clarified that the charge transfer process is the rate-determining step of the charge/discharge reaction.

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).