T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	二相共存系電極材料の充放電時における律速段階の検討
Title(English)	
著者(和文)	山本智妃呂
Author(English)	Chihiro Yamamoto
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12765号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:荒井 創,平山 雅章,稲木 信介,和田 裕之,鈴木 耕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12765号, Conferred date:2024/3/26, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（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	山本智妃呂		審査員主査： Chief Examiner	荒井創 教授	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

リチウムイオン電池はモバイル機器の電源として現代社会において欠かせない存在であり、持続可能な社会に向けて電気自動車の導入によってその需要は年々増加傾向にある。リチウムイオン電池の入出力特性は電気自動車において快適なドライビングや危機回避などの観点から非常に重要な特性である。この入出力特性の改善を目指して、リチウムイオン電池の電極材料に幅広く見られる二相共存系材料を取り上げ、その充放電中の律速段階を明らかにすることを、本研究の目的とした。

電極反応の律速段階となり得る素過程には、電極中のイオン移動や電子移動、電極や電解質界面での電荷移動、電解質中のイオン移動がある。リチウムイオン電池に用いられる挿入脱離型電極材料であるリン酸鉄リチウム（$LiFePO_4$）に代表される二相共存系では、出発相が酸化還元反応により中間状態を経ずに生成相に転移し、出発相と生成相の体積変化のギャップを緩和しながら反応が進むため、この体積変化による相境界面でのホスト格子の再配列が電池全体の出力特性を支配する重要な因子であることが報告されている。また、電位ステップ実験を用いて相転移速度を数値的に解析し、温度を変えた実験を実施することでアレニウスプロットを描画することにより、相境界移動過程の活性化エネルギーを算出する手法が示されている。しかし、報告されている活性化エネルギーの値は論文毎に異なっており、統一した見解が示されていない。このことから、本研究ではこの律速過程は電極系固有のものではなく、これまで考慮されていない電解液との界面等といった要素が関連する可能性がある。そこで本研究では、電解液の種類を変えた実験や、挿入脱離させるイオン半径を変えた実験を行うことにより、相転移速度に影響を与え得る要因を検討した。

非水電解液中での先行研究により、$LiFePO_4$ の相転移が出発相の分率に関する一次反応式 $f=1-\exp(-kt)$（f:相転移生成物の割合、t:時間、k:反応速度定数）で表現可能であり、相転移時の組成変化を伴う不均一系相変化の一種である Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami 解析により、実験より得られる生成相の割合から反応速度定数 k を求められることが示されている。第 3 章では、この方法が適用できる実験条件の範囲を明らかにした。

第 4 章では、水溶液系電解液と非水溶液系電解液の比較を行った。非水溶液系電解液と水溶液系電解液において各々の活性化エネルギーを算出し比較した結果、非水系電解液よりも水系電解液の方が低いことがわかった。また、非水系電解液において溶媒和・脱溶媒和に関する活性化エネルギーは、4 極式セルを用いた交流インピーダンス測定により算出可能であることが報告されている。これを利用し、開発した参照極を用いて水溶液系電解液と非水溶液系電解液のイオン溶媒和・脱溶媒和に関する活性化エネルギーを算出し比較した。その結果、水系電解液の方が非水系電解液よりも低いことがわかった。この結果は、電解液の種類が電極/電解液界面の溶媒和・脱溶媒和過程に影響を及ぼし、電荷移動過程が相転移の律速段階になり得ることを示唆している。

第 5 章では、イオン半径の異なる Li イオンと Na イオンとの比較を行った。イオン半径が Li イオンよりも大きい Na イオンを脱離する際には、Li イオン脱離時に比べて体積変化が大きくなり、格子再配列がより律速になると予想した。水溶液系電解液を用いた比較で、Na イオン系は Li イオン系と同様に相転移挙動が律速段階になることを確認したが、活性化エネルギーを比較した結果は予想に反し、Na イオン系は Li イオン系よりも小さいことが分かった。これは、相転移時における相境界の格子再配列は極めて速く、大きな Na イオンが小さな Li イオンよりも溶媒和・脱溶媒和に関する活性化エネルギーが低いことを反映していると考えられる。以上より、相転移律速には、電極と電解液界面の電荷移動が影響することが示唆された。

第 6 章では、電解質を固体電解質と水溶液電解液との比較を行った。全固体電池においても、電解液系と同様に相転移挙動が律速段階であることが分かった。

以上のことから、相境界における格子リアレンジの速度は速く、相転移に伴うリチウム挿入脱離反応の中に含まれる、電極/電解質界面における電荷移動抵抗が、相転移挙動全体に影響することが示された。またその結果から、高出力用途の電池として、水系 Na イオン電池が有望であることが示唆された。他に二相共存系電極の反応速度に影響を与える因子としては、活物質粒子の大きさや電極全体のイオン/電子輸送等が考えられることから、これらを包括的に検討することで、より高出力の電池設計に資することができると考えられる。

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	（工学）
学生氏名： Student's Name	山本智妃呂		審査員主査： Chief Examiner		

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

The demand of lithium-ion batteries has been increasing in recent years, and their input-output or power characteristics have become an important index. Factors limiting battery power include ion and electron transfer in the electrode, charge transfer at the electrode–electrolyte interface, and ion transfer in the electrolyte. The electrode reaction rate often dominates the power characteristics of the entire battery and phase transitions are reported to determine the reaction rate in two-phase coexistence materials. Since the phase transition proceeds by defusing the volume change gap of the two phases, the rearrangement of the host lattice at the phase boundary of the two phases has been considered to be rate-determining. However, the rate-determining process governing the phase transition rate has not comprehensively been investigated and remains unresolved. Therefore, I conducted a study to elucidate the factors of the rate-determining step during the phase transition. I used an olivine-structure $FePO_4$ host and compared the activation energies of the phase transitions in non-aqueous and aqueous electrolyte solutions, and that with Li and Na ions with different ionic radii as the guests. As a result, the activation energy of the aqueous electrolyte system was smaller than that of the non-aqueous electrolyte system, and that of the Na system was smaller than that of the Li system. The results suggest that not only the lattice rearrangement at the phase boundary but also the charge transfer at the interface between the electrode and the electrolyte affects the rate-determining step of the phase transition.

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).