

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Depth-profiling of ionic distributions at cathode/liquid electrolyte interfaces in lithium-ion batteries using neutron reflectometry
著者(和文)	ZHOUHUANGKAI
Author(English)	Huangkai Zhou
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12616号, 授与年月日:2023年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,鈴木 耕太,荒井 創,稲木 信介,和田 裕之
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12616号, Conferred date:2023/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Zhou Huangkai		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	平山 雅章	教授	審査員	和田 裕之	准教授
	審査員	鈴木 耕太	准教授			
		荒井 創	教授			
稲木 信介		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“**Depth-profiling of ionic distributions at cathode/liquid electrolyte interfaces in lithium-ion batteries using neutron reflectometry**”と題し、英文で書かれており、以下の5章より構成されている。

第1章“**Introduction**”では、蓄電池における電極電解質界面現象を概観し、界面構造変化のその場解析が現象理解に重要であると指摘したうえで、本研究の目的と意義を述べている。

第2章“**Experiment**”では、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いた薄膜モデル界面の合成および構造評価手法、電気化学特性評価手法、in situ 中性子反射率法および X 線光電子分光法を用いた界面構造観察手法の原理について述べている。

第3章“**Unraveling the role of ionic distribution at Li₂ZrO₃-modified LiCoO₂/organic electrolyte interfaces on boosting rate capability by Neutron reflectometry**”では、LiCoO₂および Li₂ZrO₃ 修飾 LiCoO₂ 正極のリチウムインターカレーション機構を in situ 中性子反射率解析で調べた成果が報告されている。PLD 法で作製した LiCoO₂ 膜は(104)配向を有し、かつ表面粗さが 1 nm 程度と極めて平滑なエピタキシャル膜であり、有機電解液との界面現象を単純化して観測できるモデル系であることが述べられている。充放電測定からイオン導電性に乏しい Li₂ZrO₃ を修飾することで、LiCoO₂ へのリチウムインターカレーション反応が高速化することを確認したうえで、界面構造解析から機構理解を試みている。修飾、未修飾 LiCoO₂ ともに充放電後の表面で結晶構造変化は観測されず、電極表面劣化を修飾で抑制することで反応速度が改善されるという従来のモデルでは説明できないことを明らかにしている。In situ 中性子反射率解析から、LiCoO₂ 正極/1 mol dm⁻³ LiPF₆ ethylene carbonate-diethyl carbonate 電解液界面には、2層構造を有する界面層が形成されており、LiCoO₂ 側界面は電解液および電解液分解で生じた無機固体、電解液側界面は電解液および電解液分解で生じた有機固体から主に構成され、Li₂ZrO₃ 修飾により界面層内で固相の割合が増加することを明らかにしている。この観測結果に基づくリチウムインターカレーションモデルを考察し、表面修飾時に形成される界面層では、電解液内の溶媒和リチウムイオンの脱溶媒和、表面吸着過程が高速化されるという機構を提案している。充放電後に電池を解体、試料洗浄後に界面層構造を解析した場合は、構成成分比と形態いずれも異なり、電気化学界面構造のその場観察がインターカレーション機構理解に重要であると結論づけている。

第4章“**Influence of LiPF₆ concentration on lithium intercalation rate at Li₂ZrO₃-modified LiCoO₂/organic electrolyte interfaces characterized by neutron reflectometry**”では、第3章で構築したモデル界面と中性子反射率解析によるインターカレーション反応解析の手法を基に、電解液組成が界面層構造に与える影響を調べている。Li₂ZrO₃ 修飾 LiCoO₂ 正極/2 mol dm⁻³ LiPF₆ ethylene carbonate-diethyl carbonate 電解液界面におけるリチウムインターカレーション反応は、1 mol dm⁻³ 電解液と比較して、放電末期での過電圧が大きいことを報告している。In situ 中性子反射率解析から、Li₂ZrO₃ 修飾 LiCoO₂ 正極/2 mol dm⁻³ 電解液との界面では、LiPF₆ 塩に由来する無機相がより多く生成され、緻密な界面層が形成され、界面層に含浸する電解液量が少ないことを見いだしている。緻密化による界面積が減少し、脱溶媒和、表面吸着の頻度が低下すること、および低導電性固体内でのリチウム拡散距離が増加することで、インターカレーション反応速度が低下したと指摘している。

第5章“**Summary**”では、以上の結果を総括している。

これを要するに、本論文は、リチウムイオン電池におけるインターカレーション電極と電解液との界面現象を in situ 中性子反射率法による界面構造観察から明らかにすることに成功し、界面構造の構成成分と形態でインターカレーション反応の素過程が異なることを示した。蓄電池現象の詳細な理解にとって有益な知見を与えるものであり、学術面の貢献が大きい。よって本論文は博士 (理学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」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。