

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 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	山本 智妃呂	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	荒井 創		教授	鈴木 耕太	准教授
	審査員	平山 雅章		教授		
		稲木 信介		教授		
和田 裕之			准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、リチウムイオン電池を始めとする多くの電池で用いられる電極系の一種である、二相共存系に着目し、その相転移挙動を電気化学的に解析し、電池出力特性の支配要因である、相転移における律速段階の解明を試みたもので、全7章から構成される。

第1章では、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二相共存反応について説明し、挿入脱離電極系において出発相と生成相の体積が大きく異なる場合には、相境界における電極ホストの格子再配列が電池全体の入出力特性を支配し、新相の核発生が律速になるとする domino-cascade モデルを紹介している。また二相反応系の相転移速度を数値的に解析するために、電位ステップによって得られた相転移率の時間変化を Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami 解析により調べて反応速度定数  $k$  を求め、また  $k$  の温度から反応の活性化エネルギー  $E_a$  を得る方法について述べ、さらに先行研究における同一系の  $E_a$  値の不一致から、ホストの格子再配列以外の律速過程への関与を調べる必要性について述べている。以上の内容に基づき、本研究で、電極-電解質界面での電荷移動、およびホスト中で挿入脱離されるゲスト種の大きさが、相転移挙動に与える影響について調べる方針を述べている。

第2章では、電位ステップ実験、および界面電荷移動における溶媒和-脱溶媒和の  $E_a$  を求める4極セルの構築を始めとする、論文全体における実験手法について述べている。特に水溶液リチウム移動系において必要な新規参照電極の設計について述べている。

第3章では、相転移速度を適切に導出するために、電極内の反応分布や電極副反応といった、非理想的な要因を除去した系の構築に関する実験結果をまとめている。

第4章では、 $\text{FePO}_4$  をモデルホスト、リチウムをゲストとした電位ステップ実験を、非水溶液系電解液と水溶液系電解液において実施し、本研究で構築した系では、いずれの電解液においても相転移が見かけ上の一次反応式に従い、相転移が律速段階となることを示し、各々の  $E_a$  値を比較した結果、非水溶液系電解液よりも水溶液系電解液の方が低いことを明らかにしている。また各々の電解液の溶媒和・脱溶媒和に関する活性化エネルギーを、4極セルを用いた交流インピーダンス測定により算出し、ここでも非水溶液系電解液の  $E_a$  値よりも水溶液系電解液の値が小さいことを示している。このことから、モデルとした二相共存系において、電極-電解質界面での電荷移動反応が、律速過程に関与することを明らかにしている。

第5章では、イオン半径の異なるリチウムイオンとナトリウムイオンを、同一の  $\text{FePO}_4$  ホストから脱離させる実験を、水溶液系電解液を用いた電位ステップ法により実施している。相境界における格子再配列が律速の場合は、体積変化が7%のリチウムイオン脱離よりも、体積変化が13%のナトリウムイオンの方が、相転移の  $E_a$  が大きくなると予想されるが、実際にはナトリウムイオン系の  $E_a$  値はリチウムイオン系よりも小さいことを示している。この結果は、イオン半径の大きなナトリウムイオンが溶媒和・脱溶媒和に関する活性化エネルギーが小さいことに起因すると推察されることから、ここでも電極-電解質界面の電荷移動が相転移に影響することを明らかにしている。

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い、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を確かめ、今後の律速段階究明に有用であることを確かめている。

第7章では前述の内容を総括し、水溶液系電池は高イオン伝導度だけでなく、界面電荷移動が速いことが特徴であり、特に水系ナトリウムイオン電池が高出力系として有望であることを示している。

これを要するに本論文は、二相共存系における相境界の格子再配列は極めて速く、電極-電解質界面における電荷移動抵抗が相転移挙動に影響すること、また水溶液系電池は高出力優位性を有することを明らかにしたものであり、学術上の貢献が大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があると認められる。