

|           |  |
|-----------|--|
| 氏 名       | 李 翔  |
| 学 位 の 種 類 | 博 士 (工 学)  |
| 学 位 記 番 号 | 博 甲 第 9 2 7 4 号  |
| 学位授与年月日   | 令和元年9月25日  |
| 学位授与の要件   | 学位規則第4条第1項該当   |
| 審 査 研 究 科 | システム情報工学研究科  |
| 学位論文題目    | Li-Induced Oxygen Activation in Li-Rich Materials for<br>Designing High Energy Li-Ion Battery Systems<br>(リチウム過剰酸化物正極活物質に酸素原子の<br>酸化・還元に関する研究) |
| 主 査       | 筑波大学 教 授 (連携大学院) 博士 (工学) 周 豪慎<br>(産業技術総合研究所)   |
| 副 査       | 筑波大学 教 授 博士 (工学) 石田 政義   |
| 副 査       | 筑波大学 教 授 博士 (工学) 岡島 敬一   |
| 副 査       | 筑波大学 准教授 博士 (工学) 安藝 裕久   |
| 副 査       | 産業技術総合研究所 主任研究員 博士 (工学) 北浦 弘和  |

## 論 文 の 要 旨

近年、リチウムイオン電池は再生可能エネルギー貯蔵や移動体動力源等へと展開されており、さらなる高エネルギー密度化が求められている。リチウム過剰正極材料は従来の正極材料の 1.5～2 倍の理論容量を有しており、実用化が期待されている。その一方で、リチウム過剰正極材料は遷移金属の酸化還元のみで説明できない容量を示すことから、酸素の酸化還元が寄与していると考えられているが、その反応機構は十分に明らかになっていない。また、繰り返し充放電時に酸素放出を伴う結晶構造変化によって、電圧低下と容量劣化を引き起こす問題がある。

本論文では、第2章において典型的なリチウム過剰正極材料である  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  の反応機構について検討を行っている。表面増強ラマン分光を用いることによって、ペルオキソ O-O 結合由来のピークを検出することに成功し、in-situ 測定を行うことで充放電中の詳細な挙動について明らかにした。得られた結果を in-situ XRD, XPS, DFT 計算等の結果と組み合わせ、充放電反応機構の深い理解を得た。第3章では、充放電時の劣化を抑制可能な新規リチウム過剰正極材料の開発を行っている。従来の層状構造よりも安定な岩塩型構造が安定な繰り返し充放電特性を示すであろうことを提案し、 $\text{Li}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}\text{O}_3$  がリチウム過剰組成で岩塩型構造を有することを見出すと共に、容量劣化および電圧低下を抑制できることを示した。さらに、第2章で開発した測定技術を実新規材料に適用し、充放電機構についての知見を得ている。

## 審 査 の 要 旨

### 【批評】

本論文は以下に列記する新規性および優れた成果が認められる。

リチウム過剰正極は近年注目されており、多くの研究がなされている。これまで、酸素の酸化還元挙動を観測するために、XPS や TEM、放射光測定等が用いられてきており、フィッティング結果や全体的な原子の挙動をもとにペルオキシ O-O 結合の存在が示唆されてきた。本論文では、ラマン分光法を用いることによって、より直接的なペルオキシ O-O 結合の存在を示すことに成功した。また、これまでの手法は in-situ 測定の技術的ハードルが高いが、ラマン分光法を用いることによって、比較的簡便に in-situ 測定を行うことが可能となっている。これまでラマン分光で酸素の酸化還元挙動は観測されていなかったが、本論文では表面増強ラマン分光法を用いることで、通常のラマン分光法では検出が困難な微弱なピークを検出し、ペルオキシ O-O 結合由来のピークを観測することに初めて成功している。さらに、in-situ 測定によってペルオキシ O-O 結合が充放電中に可逆に生成することを明らかにした。

リチウム過剰正極のサイクル劣化の問題に対しては、これまで元素置換や組成の検討がなされてきた。本論文では結晶構造に着目し、不安定な層状構造ではなく安定な岩塩型構造を有する材料を合成することで解決を目指した。種々の元素の組み合わせおよび作製条件を検討した結果、リチウム過剰組成で岩塩型構造を有する  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}\text{O}_3$  を新規に合成することに成功している。作製した  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}\text{O}_3$  は  $50 \text{ mA g}^{-1}$ 、 $200 \text{ mA g}^{-1}$  の電流密度においてそれぞれ 97% (120 サイクル後)、91% (200 サイクル後) の容量維持率を示した。従来の層状構造材料では 100 サイクル後に 70% 以下まで劣化することが報告されており、今回作製した新規材料により大きく改善された。同時に、繰り返し充放電時に電圧低下がほとんど起きないことを示した。また、in-situ XRD や XPS で基礎的な反応機構の知見を得るとともに、第 2 章で確立した in-situ 表面増強ラマン分光法を用いて、 $\text{Li}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}\text{O}_3$  中の酸素の挙動を調べ、層状材料と同様のペルオキシ O-O 結合の可逆的振る舞いと、新たにスーパーオキシ O-O 結合由来のピークを観測した。

本論文で得られた成果により、リチウム過剰正極材料の新たな評価および材料設計指針が確立されたと言える。以上の研究成果は、新規性および独自性の高い取り組みであり、極めて重要な進展をもたらす有用な知見であると評価できる。

### 【最終試験の結果】

令和元年 7 月 29 日、システム情報工学研究科において、学位論文審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、学位論文審査委員全員によって、合格と判定された。

### 【結論】

上記の学位論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。