

京都大学	博士 (工 学)	氏名	大平 耕司
論文題目	Systematic survey of phosphate materials for lithium-ion batteries by first principle calculations (第一原理計算によるリチウムイオン電池用リン酸塩材料の系統的探索)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、リチウムイオン電池用電極材料として有望なリチウムと遷移金属の複合リン酸塩結晶に関して、第一原理計算に基づいた材料探索を目指して系統的な研究を行ったものであり、5章から構成されている。</p> <p>第1章は序論である。リチウムイオン電池と電池用正極材料について概観した後、材料探索において第一原理計算が重要な役割を果たし得ることを述べている。そのうえで、リン酸塩材料において系統的に第一原理計算を行うことにより、材料探索を行うという本論文の目的を掲げている。</p> <p>第2章では、擬3元系 $1/2\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-1/2\text{P}_2\text{O}_5$ および $1/2\text{Li}_2\text{O}-1/2\text{M}_2\text{O}_3-1/2\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Ti}\sim\text{Cu}$) に関して、結晶構造のデータベース ICSD に収録されている結晶構造をもとに、元素置換させた物質を含めて、網羅的な第一原理計算を実施している。計算の結果から得られる内部エネルギーに基づいて、対象となった全ての物質の熱力学的相安定性を議論している。計算対象とした化合物のうち、20%だけが熱力学的に安定であり、多くの化合物が僅かに不安定な化合物であることが示されている。データベースに収録されている物質は、実験的に合成されたものであるが、そのうち熱力学的に安定な化合物は、本計算の結果約40%である。残りの約60%は、熱力学的に安定ではないが、何らかの手法で実験的に合成可能なものである。本研究で対象としたリン酸塩においては、このような準安定な物質の割合が多いことを明らかにしている。</p> <p>第3章では、理論計算の結果に基づいて、データベースに収録されていない物質を含めた全ての結晶について、陽イオンと酸化物イオンとの結合距離、陽イオンの配位数、および結晶体積について系統的に調査している。遷移金属 M は6配位となる化合物が多く、熱力学的に不安定な化合物と比較して安定な化合物においては、$\text{M}-\text{O}$ の結合距離の分散が小さい傾向にある。一方で、熱力学的に安定でない化合物において $\text{M}-\text{O}$ の結合距離は幅広い値をとり、構造に自由度があることが示されている。Li は4~6の配位数を取り、$\text{Li}-\text{O}$ の結合距離はいずれの配位数でも幅広い分布を取ることが示されている。P は常に4配位であり、$\text{P}-\text{O}$ の結合距離の分散は小さいことが示されている。また結晶体積は、陽イオン中の P の含有量に比例して増加し、Li 含有量に比例して減少することを見出している。このことから陽イオンに対する酸化物イオン数を指標として、結晶体積の概略を見積もることが可能であることを見出している。</p> <p>第4章では、リチウムイオン電池の正極において生じるリチウム挿入・脱離に伴う酸化還元電位を系統的に計算している。一般に酸化還元電位は、遷移金属元素の種類と価数によって決まるものと考えられているが、本研究では、結晶体積に対する有意な相関を認めている。酸化還元電位は、陽イオンに対する酸化物イオン数に比例して</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	大平 耕司
<p data-bbox="183 275 1404 521">大きくなることを見出している。また、エネルギー密度が陽イオンに対する酸化物イオン数に比例して減少することを見出している。このことから、陽イオンに対する酸化物イオン数を指標に用いることで、電位やエネルギー密度の概略を見積もることが可能であることを見出している。このように系統的な第一原理計算を行い、熱力学的に不安定な化合物の情報も含めて解析を行うことにより、電池のエネルギー密度を向上させるための材料探索の指針が得られる可能性を示している。</p> <p data-bbox="215 571 1236 604">第 5 章はまとめであり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウムイオン電池用電極材料として有望なリチウムと遷移金属の複合リン酸塩結晶に関して、第一原理計算に基づいた材料探索を目指して系統的な研究を行ったものであり、主たる成果は次の通りである。

1. 擬三元系 $1/2\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-1/2\text{P}_2\text{O}_5$ および $1/2\text{Li}_2\text{O}-1/2\text{M}_2\text{O}_3-1/2\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Ti}\sim\text{Cu}$) に関して、結晶構造のデータベース ICSD に収録されている結晶構造をもとに、元素置換させた物質を含めて、網羅的な計算を実施し、計算の結果から得られる内部エネルギーに基づいて、対象となった全ての物質の熱力学的相安定性を議論した。理論計算の結果、合成の報告のある化合物においても、約 60% が熱力学的に安定ではなかった。リン酸塩においては、このような準安定な物質の割合が多いことを明らかにした。
2. 理論計算の結果に基づいて、データベースに収録されていない物質を含めた全ての結晶について、陽イオンと酸化物イオンとの結合距離、陽イオンの配位数、および結晶体積について系統的に調査した。遷移金属 M は 6 配位となる場合が多く、 $\text{M}-\text{O}$ の結合距離は幅広い分布をとり、構造に自由度があることが示された。 Li は 4~6 の配位数を取り、 $\text{Li}-\text{O}$ の結合距離も、配位数に依らず幅広い分布を取ることが示された。一方で P は常に 4 配位であり、 $\text{P}-\text{O}$ の結合距離の分散は小さいことが示された。また結晶体積は、陽イオン中の P の含有量に比例して増加し、 Li 含有量に比例して減少することを見出した。このことから陽イオンに対する酸化物イオン数を指標として、結晶体積の概略を見積もることが可能であると指摘した。
3. リチウムイオン電池の正極において生じるリチウム挿入・脱離に伴う酸化還元電位を系統的に計算した。一般に酸化還元電位は、遷移金属元素の種類と価数によって決まるものと考えられているが、本研究において、酸化還元電位が陽イオンに対する酸化物イオン数に比例して大きくなることを見出した。また、エネルギー密度が陽イオンに対する酸化物イオン数に比例して減少することを見出した。このことから、陽イオンに対する酸化物イオン数を指標に用いることで、電位やエネルギー密度の概略を見積もることが可能であることを見出した。

以上、本論文は、リチウムと遷移金属の複合リン酸塩について、実験的に未報告である物質を含めた系統的な第一原理計算を実施し、その熱力学的安定性や結晶構造、リチウム挿入・脱離に伴う酸化還元電位を詳細に解析したものである。その結果は第一原理計算に基づいた材料探索に方途を拓いたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成 25 年 8 月 26 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。