

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	小松 秀行
論文題目	Elucidation of Reaction Mechanism for High Energy Cathode Materials in Lithium Ion Battery using Advanced Analysis Technologies (高度解析技術を用いたリチウムイオン電池用高エネルギー正極材料の反応メカニズム解明)		
(論文内容の要旨)			
<p>地球温暖化の主要因である二酸化炭素排出を削減するため、ガソリン車よりエネルギー効率の優れた電気自動車の普及が必要であるが、エネルギー密度でガソリン車を凌駕できていない。電池の高エネルギー密度化には、正極材料の高エネルギー密度化が重要であり、高電位作動正極および高容量正極の実用化が望まれている。高電位作動には電解液界面との安定性が、高容量化には多量のリチウムイオンを安定して吸蔵放出可能な骨格を有する材料が必要であるが、従来から用いられる解析技術では反応機構が十分明らかになっておらず、材料設計の妨げとなっている。ミクロスケールからナノスケールの現象を観察する新たな手法を開発し、反応抵抗の支配因子の解明を行う必要性が高まっている。</p> <p>本論文は7章構成となっており、第1章では電気自動車普及の必要性和、その電源としてのリチウムイオン二次電池の開発状況について既報の成果をまとめている。第2章および第3章は、高電位でリチウムイオンの挿入脱離が進行する正極活物質であるニッケル置換リチウムマンガンスピネル正極を対象としている。第2章では、核磁気共鳴 (NMR) 法によるリチウムイオンの化学状態解析を用いた相転移挙動の解明、第3章では時間分解X線回折法による相転移挙動の解明について詳述している。第4章から第6章は、高容量を示す正極活物質であるリチウム過剰層状酸化物を対象としている。第4章では、放射光X線回折法と中性子回折法を併用した構造解析結果、第5章では、硬X線光電子分光法を用いた電子構造解析結果、第6章では、その場X線吸収分光法と共鳴X線回折分光法を用いた充放電に伴う金属イオンの移動と電荷補償機構の解明について述べ、第7章では結論と今後の課題について論じている。</p> <p>第1章では、電気自動車開発における高エネルギー密度電池の役割を展望しつつ、本論文での研究目的を述べている。</p> <p>第2章では、高電位正極である$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$を対象として、リチウムイオンの挿入脱離反応速度とニッケルイオン、マンガンイオンの分散状態との関係を、NMR法により解析している。ニッケルイオン、マンガンイオンの分散状態により電池の出力特性が変化することが報告されていたがその理由は不明であった。熱処理条件の違いによりニッケ</p>			

ルイオン、マンガンイオンの配列を制御し、その場NMR測定から、規則配列型は規則配列に起因するLiのNMRシフトを示し、Liが規則配列していることが示唆された。対して不規則配列型のNMRスペクトルはブロード化していることから、様々なサイトにLiが存在していることが示唆された。出力特性について不規則配列型が高いのは、このLiのサイトの差に起因していると考えられる。

第3章では、その場時分割XRD測定による回折ピークの非対称性に着目し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の相転移反応中の中間状態をとらえることに成功した。また透過型電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光測定からは、Li1/2相とLi0相の相境界が確認され、1粒子中に2つの相が共存しながら相境界が移動する反応であることが示された。異なる充放電レートにおける相転移挙動を分析したところ、相境界に存在する厚い準安定相の存在が高速相転移を可能としていることが示唆された。

第4章では、高容量次世代正極として注目されているLi過剰層状酸化物に着目している。Li過剰層状酸化物は層状 LiMO_2 と遷移金属層にLiが1/3存在する Li_2MnO_3 との固溶体であり、固溶比や置換する遷移金属種によって電池特性が変化する。Li過剰層状酸化物の結晶構造は LiMO_2 と Li_2MnO_3 の複雑なナノドメイン構造を形成し、充放電中に一部の遷移金属がLi層へ移動することが報告されている。本章では、Li過剰層状酸化物の第二の遷移金属種として重要な元素であるNiを置換した材料に対し、放射光、中性子回折、透過電子線像による詳細な初期構造解析を実施し、高容量化と初期構造の関係を明らかにした。中性子及び放射光X線回折解析の結果を照らし合わせることにより、Niの置換量増加が、遷移金属層中のLi欠損と酸素欠損を誘発し、理想的な組成からずれることを確認した。

第5章では、高容量化要因の原因を硬X線光電子分光法から検討した。表面近傍の活物質のNi、Mn及び酸素の電荷補償に関して、初回充放電ではNiの可逆的な2電子反応と酸素の一部可逆的なレドックスを確認した。Mnは初回充電過程で4価を維持していたが、放電3.5V以下の低電圧領域において、2価から3価への還元を確認した。

第6章では、構造中の遷移金属移動現象を詳細に解明するため、その場X線吸収分光法と共鳴X線回折分光法を用いて、元素及びサイト選択解析によって電荷補償種と金属移動の関係を明らかにした。その場X線吸収分光測定から、充電末期にNiの低エネルギー側へのシフトを確認した。共鳴X線回折分光解析の結果から、充電末期でのNiのLi層への移動が起きていることが確認され、放電してもこの移動が不可逆的であることが確認された。Li層に移動したNiは2価の状態であり、電荷補償に寄与しないことが明らかとなった。Mnのその場X線吸収分光測定から、充放電において明確なエネルギーシフトが確認できなかったことからMnは電荷補償種でないことが確認できた。

第7章では本論文を総括し、今後の展望を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

地球温暖化やエネルギー資源の枯渇といったグローバルな問題を解決するための手段の一つとして、化石燃料に代わる太陽光、風力、地熱などの自然エネルギーを用いた発電技術が注目されている。こうした自然エネルギーの利用を広く普及させるためには、時間や天候に左右されずに安定な電力供給を可能にする技術が必要となる。出力電力の平準化と余剰電力の有効貯蔵の実現に向けても、二次電池は重要な役割を果たすものと期待されている。また、二次電池は輸送分野においても、温室効果ガスを排出するガソリン自動車に代わる次世代型の電気自動車やハイブリッド車の動力源としても期待されている。長い距離を走行可能な電気自動車の開発には、現存する二次電池よりもさらにエネルギー密度の高い二次電池が必要となる。現在、最もエネルギー密度の大きな電池はリチウムイオン二次電池である。電池のエネルギー密度は、電池の電圧と容量の積で与えられるため、エネルギー密度を向上させるためには、高電位で作動可能な材料を開発するか、容量の大きな材料を開発する必要がある。本論文では、高電位正極材料の開発および高容量正極材料の開発を行っている。

第2章および第3章では、高電位正極材料であるニッケル置換リチウムマンガンスピネル酸化物正極を取り上げている。リチウムマンガンスピネル酸化物正極においては、リチウムイオンの挿入脱離反応に伴う電荷補償はマンガンの3価/4価の価数変化によってなされるため、リチウム金属基準で約4.0 Vで作動するのに対して、ニッケル置換リチウムマンガンスピネル酸化物正極では、ニッケルの2価/4価の価数変化によってなされるため、約4.7 Vで作動する。本論文では、ニッケルとマンガンの混合状態がリチウムイオンの挿入脱離速度へ及ぼす影響と、リチウムイオンの挿入脱離に伴う相変化挙動の解明を行っている。

その場核磁気共鳴測定と時分割X線回折測定を併用することにより、ニッケルとマンガンの混合状態が規則的な場合に比べて不規則な場合に、リチウムイオンの取り得るサイトが多くなること、それにより、リチウムイオンが特定のサイトにトラップされることがないために高出力を示すことを明らかにしている。これは、リチウムイオンの拡散パスが、3d遷移金属の配置によって影響を受けることを定量的に示したものであると高く評価される。

また、ニッケル置換リチウムマンガンスピネル酸化物正極では、従来考えられてきた二相反応により反応が進行するのではなく、二相の相境界に存在する準安定相が存在し、その厚さが入出力速度に依存することを見出している。これは、二相間の歪みの解消が高速相転移を可能としていることを意味している。二相系反応機構で進行すると考えられてきたスピネル酸化物正極において、非平衡過程の相転移挙動が、平衡

過程の挙動と異なることを示した初めての結果であり、今後の高入出力特性を考える上での指針を与えるものである。

第4章から第6章では、高容量正極材料である、リチウム過剰層状酸化物を取り上げている。層状岩塩型酸化物は、立方最密充填している酸素の八面体サイトにリチウムと遷移金属元素が規則配列しており、これまでに正極活物質として広く用いられている。高容量化のためには、遷移金属層にリチウムを挿入し、挿入脱離可能なリチウムイオンの数を多くしたリチウム過剰層状酸化物正極を用いる必要がある。これまで、リチウム過剰層状酸化物の電荷補償機構については明らかでなく、高容量化要因が不明であった。

本論文では、硬X線光電子分光法から、表面近傍の活物質のニッケル、マンガン及び酸素の電荷補償に関して検討を行った。初回充放電ではニッケルの可逆的な2電子反応と酸素の一部可逆的なレドックスが確認された。マンガンは初回充電過程で4価を維持していたが、放電3.5V以下の低電圧領域において、2価から3価への還元を確認した。可逆的な酸素レドックスが電荷補償に重要であることが示された。

構造中の遷移金属移動現象を詳細に解明するため、共鳴X線回折分光法を用いて、元素及びサイト選択解析によって電荷補償種と金属移動の関係を明らかにしている。充電末期でのLi層へのニッケルの移動が起きていることが確認され、放電してもほとんどが戻らず不可逆的に移動することが確認された。リチウム層に移動したニッケルは2価の状態であり、電荷補償に寄与しないことが分かった。

活物質の遷移金属の状態を把握することは電池性能を考察する上で有用であるが、材料によっては酸化還元する遷移金属が複数のサイトに存在する場合、どのサイトの遷移金属が価数変化しているのかは不明であった。共鳴X線回折分光法は元素選択性とサイト選択性/空間選択性を組み合わせることが可能であり、複相・多元素を含む蓄電池用材料の構造解析に極めて有効な電子状態・局所構造解析手法であることを示しており、今後の電池材料解析にとり、強力な解析手法を提供したものと高く評価される。

本論文の研究成果は、電気自動車普及のための、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度向上の実現に向けて、大きく貢献するものである。したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する関連環境学専攻物質関連論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降